

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

Смышляев Денис Валерьевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ  
СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ**

2.6.8. – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Рычков Владимир Николаевич

Екатеринбург – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	11
1.1 Экстракционные способы выделения и очистки скандия .....	11
1.1.1 Использование кислотных экстрагентов .....	11
1.1.2 Использование основных экстрагентов .....	16
1.1.3 Использование нейтральных экстрагентов .....	17
1.1.4 Использование хелатных экстрагентов .....	22
1.1.5 Использование ионных жидкостей .....	24
1.2 Сорбционное выделение скандия .....	26
1.2.1 Применение ионообменных смол .....	26
1.2.2 Твердые экстрагенты .....	30
1.3 Технологические схемы извлечения Sc из техногенных отходов .....	32
1.3.1 Извлечение скандия из отходов титанового производства .....	32
1.3.2 Извлечение скандия из отходов алюминиевого производства .....	42
1.3.3 Извлечение скандия из отходов мокрого магнитного обогащения .....	45
Выводы по главе 1 .....	49
2 ИСХОДНЫЕ МАТРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДИКИ АНАЛИЗА .....	50
2.1 Исходные материалы .....	50
2.1.1 Гидролизная серная кислота .....	50
2.1.2 Экстрагенты .....	52
2.1.3 Сорбенты .....	54
2.2 Методы исследования .....	54
2.3 Методики анализа .....	57
3 СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ .....	59

3.1	Формы ионных состояний скандия и примесных элементов в сернокислых растворах.....	59
3.2	Экстракция скандия из сернокислых растворов фосфорсодержащими экстрагентами.....	60
3.3	Влияние концентрации серной кислоты на степень экстракции железа, титана, циркония и скандия .....	68
3.4	Термодинамика экстракции скандия фосфорорганическими кислотами из сернокислых растворов .....	72
	Выводы по главе 3 .....	77
4	ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ГИДРОЛИЗНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ .....	78
4.1	Поведение скандия и примесных ионов при экстракции из модельных растворов гидролизной кислоты .....	78
4.2	Разработка и апробирование технологических схем экстракционного извлечения скандия из гидролизной серной кислоты.....	87
4.2.1	Щелочная схема получения черного концентрата скандия (ЧСК) из гидролизной серной кислоты.....	87
4.2.2	Фторидная схема получения черного концентрата скандия (ЧСК) из гидролизной серной кислоты.....	91
	Выводы по главе 4 .....	93
5.	ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ЧЕРНОВОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА.....	95
5.1	Исследования комплексной переработки щелочного ЧСК с извлечением скандия, титана и циркония.....	95
5.2	Извлечение скандия из фторидного черного концентрата .....	109
5.2.1	Переработка фторидного ЧСК, полученного при сорбционном извлечении скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана .....	109

5.2.2 Переработка фторидного ЧСК, полученного при экстракционном извлечении скандия из растворов гидролизной кислоты .....	119
Выводы по главе 5 .....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	122
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	126
Приложение .....	143

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

В силу специфики состава исходного сырья производство цветных и редких металлов обычно сопровождается образованием больших количеств высокотоксичных отходов производства. Как правило, в таких отходах происходит концентрирование сопутствующих металлов. Указанное обстоятельство приводит к необходимости одновременного решения двух проблем: обезвреживания отходов от токсичных веществ и извлечения из них ценных компонентов. Разработка и внедрение малоотходных и безотходных процессов, обеспечивающих комплексное использование сырья, в технологии цветных, редких и рассеянных металлов, является одной из важнейших задач и должна иметь приоритетное значение. При внедрении таких процессов можно значительно снизить себестоимость переработки используемого минерального сырья, а в ряде случаев и окупить затраты на обезвреживание экологически опасных отходов производства.

Это в полной мере относится к технологии скандия – одному из самых важных редких металлов, который в настоящее время активно используется при производстве различных материалов, обладающих уникальными свойствами. Потенциальными источниками скандия являются отходы различных производств: красные шламы, хвосты мокрой магнитной сепарации и другие так называемые техногенные месторождения, которые содержат в своем составе промышленно значимые концентрации скандия. Экономическая целесообразность использования этих объектов связана с тем, что ряд операций по добыче, обогащению руд уже отнесен на себестоимость получения основного продукта. Поэтому целесообразно извлекать скандий как вторичный продукт при комплексной переработке минерального сырья.

Одними из самых перспективных источников скандия являются растворы гидролизной серной кислоты и возвратные растворы скважинного подземного выщелачивания урана поскольку скандий в таких объектах уже находится в растворенном состоянии и нет необходимости в дополнительной операции по его выщелачиванию из рудных пород.

Гидролизная серная кислота является отходом производства пигментного диоксида титана по сернокислотной схеме, а возвратные растворы скважинного подземного

выщелачивания используются как оборотные сернокислые растворы после сорбционного извлечения урана.

Гидролизная кислота, образующаяся при производстве пигментного диоксида титана из ильменитовых концентратов, представляет собой многокомпонентную систему, включающую кроме серной кислоты разнообразные неорганические примеси: диоксид титана, железо, а также кремний, алюминий, марганец, магний, ванадий, хром, цирконий, скандий и др. [1–3]. В настоящее время по существующей технологии из ильменита извлекаются только Ti и Fe.

В оборотных (возвратных) растворах подземного выщелачивания урана содержание Sc может достигать 1 мг/дм<sup>3</sup> и выше. С учетом значительных объемов возвратных растворов (миллионы кубических метров) общее количество добываемого из них скандия может быть достаточно большим.

С учетом отмеченного разработка эффективных технологий селективного извлечения скандия из растворов гидролизной кислоты и растворов подземного выщелачивания, его концентрирования и очистки от примесей, с выделением их в отдельные продукты, становится весьма актуальной.

### **Степень разработанности темы**

В литературе содержатся сведения по использованию процессов экстракции и сорбции для извлечения скандия из растворов различных электролитов, включая сульфатные. Имеются также работы, направленные на разработку технологии извлечения скандия из различных техногенных образований: хвосты мокрой магнитной сепарации, красные шламы, растворы подземного выщелачивания урана и ряда других объектов. В работах показано, что эффективными для извлечения скандия из различных объектов являются экстрагенты и сорбенты, содержащие в своей структуре фосфорсодержащие группировки различной структуры. В основном эти работы посвящены получению черновых скандиевых концентратов с низким его содержанием. Мало внимания уделено вопросам комплексной переработки техногенных источников. Практически все исследования не имеют своего логического окончания в виде внедренного производства. Единственное в России предприятие, имеющее действующее производство скандия, это АО «Далур», на котором внедрена технология извлечения его из растворов скважинного подземного выщелачивания урана на твердом экстрагенте. Была попытка производства скандия из растворов гидролизной кислоты на предприятии «Крымский титан».

## **Объект и предмет исследования**

Объект исследования – растворы гидролизной серной кислоты, являющиеся жидкими отходами производства пигментного диоксида титана по сульфатной схеме, и черновой скандиевый концентрат, получаемый из растворов скважинного подземного выщелачивания урана.

Предмет исследования – экстракционные и сорбционные закономерности извлечения и очистки скандия от примесей из сернокислых растворов.

**Цель работы** – разработка эффективной технологии извлечения скандия из техногенных сернокислых растворов, основанной на использовании процессов экстракции и сорбции.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать экстракционные свойства фосфорсодержащих экстрагентов для селективного извлечения и концентрирования скандия из сернокислых растворов;
- изучить экстракционное концентрирование скандия из растворов гидролизной серной кислоты;
- исследовать экстракционное разделение скандия, циркония и титана на стадии промывки насыщенного экстрагента;
- исследовать закономерности сорбции скандия, титана и циркония из сернокислых растворов на слабоосновных анионообменных ионитах;
- на основе установленных закономерностей разработать технологические схемы извлечения скандия из растворов гидролизной кислоты и переработки щелочного и фторидного чернового скандиевых концентратов с получением оксида скандия;
- провести укрупненные опытные испытания по извлечению скандия из растворов ГК и ЧСК, получаемого из растворов скважинного подземного выщелачивания урана на предприятии АО «Далур» с получением оксида скандия высокой чистоты.

## **Научная новизна:**

1. Установлены основные закономерности экстракционного поведения скандия и ряда сопутствующих ему элементов при извлечении из сернокислых растворов органическими фосфорсодержащими кислотами. Показано, что экстракции скандия из растворов гидролизной кислоты реализуется за счет обмена катионов и образования донорно-акцепторной связи. Предложена и обоснована структура образующихся органических комплексных соединений скандия  $\text{ScSO}_4\text{HR}_2$ .

2. Впервые установлены закономерности совместной сорбции скандия, титана и циркония на слабоосновном анионообменном ионите Purolite RUA21207. Обоснована возможность селективного разделения скандия и циркония с использованием этого ионита.

3. Объяснен механизм селективной отмывки насыщенного экстрагента Ди2ЭГФК от примесных ионов титана и циркония низко концентрированными растворами фтористоводородной кислоты.

### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Результаты исследований, представленные в работе, дополняют теоретические представления о физико-химических процессах протекающих при извлечении редких металлов из различных техногенных образований.

2. Разработана и апробирована технология селективного экстракционного извлечения скандия из растворов гидролизной кислоты с получением черного концентрата скандия в виде его гидроксокарбоната и фторида.

3. Разработана, испытана и внедрена технология переработки черного фторидного скандиевого концентрата, полученного из растворов подземного скважинного выщелачивания урана, с получением высокочистого оксида скандия, отвечающего по элементному составу требованиям ТУ 95.148-77.

4. Разработана и предложена к испытанию сорбционная технология комплексной переработки черного гидроксокарбоната скандия.

5. Разработана и испытана фторидная технология извлечения скандия из ГК с получением оксида скандия чистотой не менее 99%.

### **Методология и методы исследования**

В методологии исследований, проводимых в рамках настоящей работы, использовался комплекс экспериментально-теоретических методов в следующей последовательности: изучение селективного экстракционного извлечения и концентрирования скандия из сернокислых растворов; исследование экстракционного извлечения скандия из растворов ГК; исследования по переработки черного скандиевого концентрата; разработка, апробация и внедрение технологии.

Для достижения указанной в диссертационной работе цели использованы современные инструментальные методы исследования с соответствующим программным обеспечением: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой,

рентгенофлуоресцентная спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, ИК спектроскопия.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследований экстракции скандия, титана, циркония и железа на фосфорсодержащих экстрагентах кислотного типа;
- результаты исследований сорбции скандия, циркония и титана на слабоосновных анионообменных ионитах;
- щелочная технологическая схема извлечения скандия из гидролизной кислоты с получением черного концентрата скандия;
- фторидная технологическая схема извлечения скандия из гидролизной кислоты с получением черного концентрата скандия;
- технология получения оксида скандия из ЧСК получаемого при извлечении скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана и из ЧСК, получаемого из растворов ГК по фторидной схеме;
- комплексная сорбционная технологическая схема переработки ЧСК, получаемого из гидролизной кислоты по щелочной схеме.

#### **Степень достоверности полученных результатов**

Степень достоверности результатов настоящей работы определяется комплексным подходом к выбору экспериментальных и расчетных методов, сходимостью теоретических и экспериментальных данных, подтвержденных опытно-промышленными испытаниями в непрерывном циклическом режиме, использованием современного оборудования и программного обеспечения.

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы представлены на конференциях: Mineral Engineering Conference (Swieradow-Zdroj, 2016); the 21st International Solvent Extraction Conference (Miyazaki, 2017); 2nd European Rare Earth Resources conference (Santorini, 2017); V Международная молодежная научная конференция, посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова (Екатеринбург, 2018).

#### **Личный вклад**

Автором проведен анализ открытых научных и научно-технических литературных источников, систематизация и обсуждение полученных экспериментальных данных. Проведение лабораторных и укрупненных стендовых исследований выполнено лично

автором или при его непосредственном участии. Постановка цели и задач, выбор методик исследования, обсуждение и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем д.х.н., профессором В.Н. Рычковым. Публикации подготовлены при участии соавторов.

### **Публикации**

Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 2 статьи входящие в международные базы цитирования WoS и Scopus, 3 патента РФ на изобретение, 4 тезиса доклада на всероссийских и международных конференциях.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 150 наименований и приложения. Работа изложена на 143 страницах, содержит 56 рисунков и 39 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).

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Известно более 120 минералов, в которых скандий присутствует в виде изоморфной примеси. По составу они принадлежат к семи классам соединений: силикатам, оксидам, фосфатам, карбонатам, танталато-ниобатам, вольфраматам (молибдатам), галогенидам. Главной проблемой получения чистого соединения скандия является сложность его концентрирования и последующей очистки от мешающих примесей. Такие металлы как цирконий, титан, алюминий, железо, торий, РЗЭ имеют близкие к скандию химические свойства и, следовательно, выделение скандия из многокомпонентных систем является весьма сложной задачей. К наиболее перспективным источникам скандия пригодным для разработки можно отнести оборотные продуктивные растворы скважинного подземного выщелачивания урана, твердые отходы производства оксида алюминия (красный шлам), жидкие отходы производства пигментного диоксида титана при использовании сульфатной схемы переработки ильменита – растворы гидролизной серной кислоты, отходы мокрого магнитного обогащения (сепарации) титано-железо-ванадиевых руд, а также шламы переработки вольфрамитовых концентратов.

### 1.1 Экстракционные способы выделения и очистки скандия

#### 1.1.1 Использование кислотных экстрагентов

Экстракционное извлечение ионов металла из кислых водных растворов является хорошо изученным и довольно распространенным способом, часто применяемым на гидрометаллургических производствах. В качестве экстрагентов могут использоваться кислотные, основные, нейтральные и хелатные экстрагенты. К кислотным экстрагентам относятся фосфорорганические, карбоновые и сульфокислоты с функциональными группировками:  $-POOH$ ,  $-COOH$  и  $-SO_3H$  соответственно. В уравнении (1.1) представлена реакция экстракции иона металла ( $M^{n+}$ ) кислотными экстрагентами (НА) [4].



Однако, из-за димеризации молекул органического растворителя экстракция проходит по уравнению (1.2):



азотнокислых растворов скандий количественно извлекается P507, а из сернокислых растворов более 98 % Sc(III) и 20 % Fe(III), в соответствии с рядом экстрагируемости Sc(III) ~ Th > Ce(IV) > Ln(III) для первых, и Sc(III) > Ce(IV) > Th > PЗЭ(III) для вторых. Эффективность реэкстракции скандия минеральными кислотами из экстракционной системы, содержащей P507, выше, чем из системы с Ди2ЭГФК. Так, используя 5 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, из насыщенного P507 удается реэкстрагировать около 20 % Sc(III), а из Ди2ЭГФК удается извлечь только 5 % скандия [8].

Авторами работ [9–11] была изучена экстракция Sc(III), Zr(IV), Th(IV), Fe(III) и Lu(III) бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислотой (Cyanex 272) и её тиозамещенными аналогами бис(2,4,4-триметилпентил)монотиофосфиновой кислотой (Cyanex 302) и бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой (Cyanex 301). Эффективность извлечения металлов указанными экстрагентами из сернокислых водных растворов с низкой кислотностью уменьшается в ряду Zr(IV) > Sc(III) > Fe(III) > Ln(III). Однако общая степень извлечения скандия этими экстрагентами ниже, чем у Ди2ЭГФК, что связано с более высокими значениями рКа этих фосфиновых кислот. Соответственно извлечение Sc(III) из насыщенных Cyanex 272, Cyanex 302 и Cyanex 301 проходит намного легче, чем из Д2ЭГФК и P507. При использовании в качестве растворов реэкстракции сернокислых растворов с концентрациями 1,5 М, 3,5 М и 5,8 М, максимальная степень реэкстракции Sc(III) после однократного контакта с Cyanex 272, Cyanex 302 и Cyanex 301 составляла 82 %, 78 % и 75 % соответственно.

Для более эффективной реэкстракции скандия из насыщенных алкилфосфорных кислот используются щелочные или фторидные водные растворы. Например, при использовании 0,5 М раствора NaOH, из насыщенной Ди2ЭГФК удается извлечь до 80 % Sc [12]. Однако при использовании растворов NaOH с концентрациями 0,25–2,5 М значительно ухудшается процесс расслаивания фаз. Избежать проблем с образованием третьей фазы удастся при проведении реэкстракции скандия с использованием 5 М раствора NaOH. Используя водный раствор NaF с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup>, также можно довольно эффективно реэкстрагировать скандий из насыщенной органической фазы [13].

Авторами работы [14] были выполнены сравнительные исследования по экстракционному извлечению Sc из солянокислых водных растворов на фосфорнокислых экстрагентах Ди2ЭГФК и Cyanex 272. В качестве разбавителя использовали керосин. Как

показали результаты исследований, также эффективно для этой цели могут быть использованы гексан или толуол. Экстракция на обоих экстрагентах протекает по катионообменному механизму при молярном соотношении экстрагента к скандию равном 2,5:1 и равновесном значении  $pH < 1,5$ . Исходя из полученных графиков изотерм экстракции, авторы сделали вывод, что для извлечения скандия из солянокислого раствора, содержащего примерно  $1 \text{ г/дм}^3 \text{ Sc}$ , можно использовать  $0,1 \text{ М}$  Ди2ЭГФК или  $0,1 \text{ М}$  Суанех 272. Для полного извлечения скандия требуется экстракционный двухступенчатый противоточный каскад. При этом соотношения органической фазы к водной должны составлять: для Ди2ЭГФК – 4:1, а для Суанех 272 – 3:1. Реэкстракцию проводили в две ступени  $3 \text{ М}$  раствором NaOH при соотношении фаз O:B=4:1 для Суанех 272 и O:B=3:1 для Ди2ЭГФК. Для подтверждения работоспособности данных экстрагентов авторами было проведено по 6 циклов экстракции/реэкстракции в противоточных экстракционных каскадах с использованием в качестве водных растворов отходов производства Mg–Sc лигатуры. Содержание Sc в используемом растворе составляло  $1 \text{ г/дм}^3$ , содержание Mg ~  $2,5 \text{ г/дм}^3$ , а содержание соляной кислоты ~  $0,2 \text{ М}$ . При этих параметрах удалось добиться практически полного извлечения скандия (99,99 %) как с использованием Ди2ЭГФК, так и Суанех 272. Степень извлечения магния при этом составила 1,67 и 0,26 % из Ди2ЭГФК и Суанех 272 соответственно. Стоит отметить, что при высокой кислотности водной среды механизм экстракции скандия на фосфорорганических кислотах меняется на сольватный. Так в работе [9] было обнаружено, что при экстракции скандия экстрагентом Суанех 272 из сернокислых растворов с кислотностью до  $1,5 \text{ М}$ , образуются соединения скандия с органическим анионом типа  $\text{ScA}_3 \cdot 2\text{HA}$ . При проведении процесса при кислотности раствора выше  $2 \text{ М}$  образуются сольваты типа  $\text{HSc}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{HA}$ .

Для экстракционного извлечения скандия из водных растворов с низкой кислотностью могут применяться органические карбоновые кислоты. На рисунке 1.2 представлены структурные формулы версатиковой, феноксиуксусной и нафтенной карбоновых кислот. Экстракция скандия карбоновыми кислотами HA из низкокислотных сред протекает по катионообменному механизму с образованием органических комплексов  $\text{ScA}_3$ , которые в дальнейшем могут связываться с карбоновой кислотой по сольватному механизму с образованием соединения  $\text{ScA}_3 \cdot \text{HA}$ . Нафтенные кислоты, а также разнообразные производные карбоновых кислот, могут использоваться для

разделения редких и рассеянных металлов. Так, например, используя нафтеновые органические кислоты, можно отделять торий и уран от трехвалентных редкоземельных элементов (РЗЭ) [15].

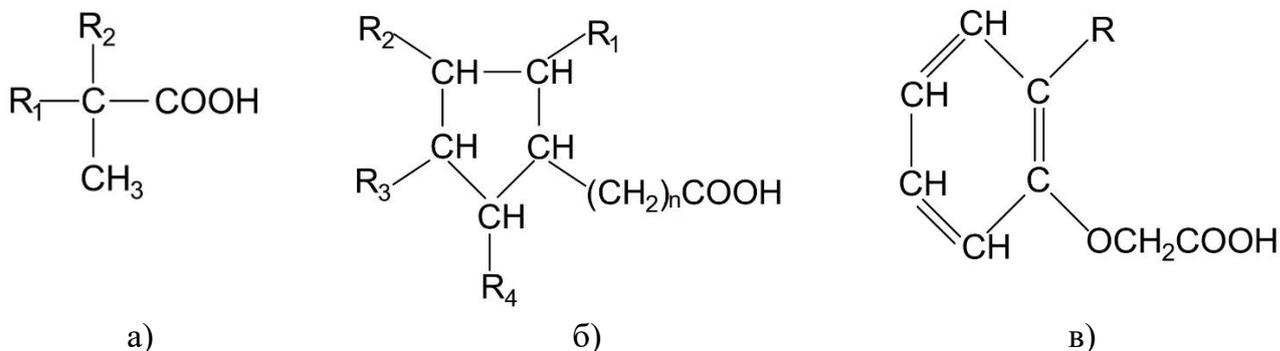


Рисунок 1.2 – Структурная формула версатиковой (а), нафтеновой (б) и феноксиуксусной (в) органических кислот [15]

В работе [16] было показано, что при использовании в качестве экстрагента синергетной смеси версатиковой кислоты (VA10) и трибутилфосфата (ТБФ) можно количественно отделить скандий от примесей Ti и Zr. Для этого авторами была предложена органическая смесь, состоящая из 0,5 моль/дм<sup>3</sup> VA10 и 1,0 моль/дм<sup>3</sup> ТБФ. В качестве разбавителя использовали керосин. Добавка ТБФ приводит к смещению кривой извлечения скандия, зависящей от pH среды, на 0,2 единицы в сторону нейтральной области шкалы pH. При этом, используя в качестве реэкстрагирующего раствора серную кислоту с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, можно достичь степень реэкстракции скандия близкую к 100 %. Степень реэкстракции скандия из насыщенной органической фазы, не содержащей ТБФ, составляет около 20 %. Экстракция проводилась из растворов, содержание скандия в которых составляло 500 мг/дм<sup>3</sup>, при этом равновесное значение pH рафината равнялось 4,6. Авторы работы сделали вывод о том, что добавление ТБФ к версатиковой кислоте приводит к разрушению димеров кислоты и образованию водородных связей между фосфорильным кислородом молекулы ТБФ и водородом молекулы кислоты. Из-за этого нарушается соотношение  $H_2R_2:Sc^{3+}$ , приводящее к изменению и степени экстракции, и степени реэкстракции. Для данной экстракционной системы коэффициенты разделения пар Sc/Zr и Sc/Ti составили 38 и 100 соответственно.

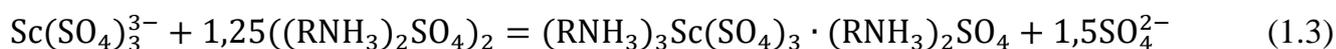
В патенте [17] представлен способ экстракционного извлечения скандия из водного раствора  $AlCl_3$ , содержащего 20–30 г/дм<sup>3</sup> железа с использованием в качестве экстрагента 5–10 % раствор органической карбоновой кислоты. Реэкстракцию скандия проводили

смесью водных растворов, содержащих 3 М HCl и 1,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При экстракции элементов из соляной кислоты смесью нафтеновой кислоты и изооктанола в керосине были достигнуты значения коэффициента разделения скандия и РЗЭ ( $\beta_{Sc/РЗЭ}$ ) более 104. При этом селективность экстрагента по отношению к ионам металлов изменялась в следующем порядке: Sc  $\gg$  Sm > Eu > Y > Nd > La > Yb > Gd [18]. Необходимо отметить, что использование нафтеновых кислот не позволяет количественно отделить скандий от железа и алюминия. Для этого больше подходят алкилфеноксиуксусные кислоты. В работе [19] представлены данные по экстракционному извлечению трехвалентных Sc, Y, РЗЭ и двухвалентных Cu, Zn, Ni, Mn, Cd и Co из солянокислой среды нонилфеноксиуксусной кислотой (CA-100), разбавленной в гептане. Коэффициенты разделения для экстракционной системы, содержащей экстрагент CA-100, составили:  $\beta_{Sc/Y}=407$ ,  $\beta_{Sc/La}=83$ ,  $\beta_{Sc/Gd}=89$ ,  $\beta_{Sc/Lu}=269$ . Используя органическую смесь, содержащую 0,2–1,0 М алкил феноксисукусную кислоту и 5–30 % длинноцепочечных спиртов, авторам работы [20] удалось извлечь следовые количества скандия и количественно отделить его от РЗЭ. Реэкстракцию осуществляли водным раствором HCl с концентрацией 0,5–3 М. С помощью вышеуказанного экстрагента были получены скандий содержащие продукты высокой чистоты (99,99 %–99,999 %), при этом сквозная степень извлечения скандия составила 90 %.

### 1.1.2 Использование основных экстрагентов

Первичные, вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые соли относятся к классу основных экстрагентов. Экстракция металлов аминами протекает по анионообменному механизму и зависит от способности ионов металлов образовывать анионные комплексы в водном растворе. Экстрагент Primene JMT, содержащий в своей структуре первичные амины, показал высокую эффективность при извлечении скандия из жидких отходов переработки уранового сырья [21]. Установлено, что 2,5 % Primene JMT в керосине при соотношении фаз О:В=1:50 позволяет достаточно эффективно разделять скандий и железо. Небольшие количества соэкстрагированного железа легко удаляются при промывке насыщенной органической фазы 2 М водным раствором NaCl, подкисленным до pH=1. Реэкстракцию скандия из насыщенного Primene JMT можно проводить щелочным агентом, при этом будет образовываться осадок Sc(OH)<sub>3</sub>, который может существенно влиять на скорость расслаивания фаз. Авторами работ [22, 23] был

изучен процесс экстракции скандия из сернокислых водных растворов с использованием первичного амина N1923 (RNH<sub>2</sub>). Рассчитанный коэффициент распределения скандия в диапазоне кислотности сернокислого раствора от 0,1 М до 4 М равен 200. Реакцию обмена можно представить в виде уравнения 1.3:



Вторичные амины с торговыми названиями Amberlite LA-1 и Amberlite LA-2 способны количественно извлекать скандий из 0,1 М раствора малоновой кислоты в диапазоне рН от 2,5 до 5,5. Реэкстракция скандия при этом осуществляется раствором 0,5 М HCl, а основная масса мешающих примесей (Cr, Fe, U, Ce, Zr, Th, Ti) остается в органической фазе [24]. Комплексное соединение скандия Sc(III) с малонат-анионами (A<sup>2-</sup>) поглощается экстрагентом по реакции 1.4:

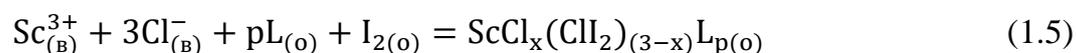


### 1.1.3 Использование нейтральных экстрагентов

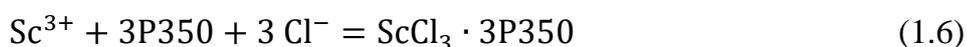
Органические соединения кетонов, простых эфиров и фосфатов относятся к группе сольватных экстрагентов. Наиболее часто применяемыми сольватирующими экстрагентами являются нейтральные фосфорорганические соединения, которые подразделяются на четыре типа: триалкилфосфаты (RO)<sub>3</sub>PO, диалкил-алкилфосфонаты (RO)<sub>2</sub>RPO, диалкилалкилфосфинаты (RO)R<sub>2</sub>PO, триалкилфосфиноксиды R<sub>3</sub>PO. Электронная плотность у фосфорильной группы нейтральных фосфорорганических соединений уменьшается в порядке: фосфаты > фосфонаты > фосфинаты > фосфиноксиды [25]. Поэтому прочность связи с металлами также уменьшается в указанном выше порядке. ТБФ является широко распространенным экстрагентом, используемым для извлечения, разделения и концентрирования редкоземельных элементов и редких металлов, включая скандий. С использованием неразбавленного ТБФ разделяют Sc и Th при проведении процесса экстракции из солянокислой среды, содержащей 7–8 М HCl [26]. При этом не удается отделить скандий от циркония и железа, которые также хорошо экстрагируются в этих условиях. К недостаткам использования ТБФ в качестве экстрагента можно отнести необходимость использования водных растворов с высокой кислотностью (> 7 моль/дм<sup>3</sup>) по HCl. В статье [27] предложен способ

извлечения скандия из бадделеитового концентрата, после его спекания, растворения в соляной кислоте и очистки от Zr, Ti, Nb, Ta, U и Th в виде основных сульфатов, экстрагентом, состоящим из 80 % ТБФ в додекане, при соотношении фаз О:В=1:4. При этом за три ступени в противоточном каскаде из раствора удастся извлечь около 90 % скандия. Реэкстракция скандия, циркония и кальция реализуется 1,2 М раствором соляной кислоты при соотношении О:В=2:1. Последующая реэкстракция железа осуществляется водой при О:В=1:2. Скандиевый реэкстракт содержит, в  $\text{дм}^3$ : Sc–1,2 г; Ca–24 г; Fe – 0,2 г; Zr–1 г. Из полученного раствора осаждается первичный концентрат скандия с содержанием  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  16,5 %. Для количественного разделения скандия и циркония на этом экстрагенте, экстракцию необходимо проводить из солянокислой среды при концентрации HCl равной 8–9 моль/ $\text{дм}^3$ . Для улучшения показателей очистки скандия от циркония в раствор можно вводить анионы  $\text{F}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , имеющих большее сродство к Zr(IV), при этом коэффициент разделения между скандием и цирконием возрастает с 2,5 до 8-15.

В статье [28] представлены исследования по экстракционному извлечению скандия из хлоридных растворов с использованием смеси ТБФ с молекулярным иодом. Результаты исследований показывают, что добавление в систему иода значительно увеличивает степень экстракции скандия трибутилфосфатом. Реакция извлечения скандия в такой системе описывается уравнением (1.5). Авторами был сделан вывод, что на положительный эффект влияет образование гидрофобных анионов  $\text{ClI}_2$  или  $\text{Cl}^- (\text{I}_2)_2$ , входящих в состав экстрагируемых комплексов скандия.



Экстрагент Р350, представляющий собой ди-(1-метилгептил) метилфосфат, как сообщается в работе [29], обладает лучшими экстракционными свойствами по сравнению с ТБФ при извлечении скандия из солянокислой среды и очистки его от примесей. Реакция взаимодействия скандия с Р350 представлена в уравнении (1.6).



В работе [30] описана экстракционная схема, согласно которой при использовании экстрагента Р350 удастся получать соединения скандия высокой чистоты. Схема данного

процесса состоит из двух частей. На первом этапе проводится одноступенчатое разделение скандия и циркония путем экстракции скандия из водного раствора 6 М  $\text{HClO}_4$  с использованием чистого неразбавленного ТБФ при соотношении фаз  $\text{O}:\text{B}=1:1$ . Реэкстракция проводится в три ступени на противоточном каскаде, раствором  $\text{HCl}$  с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>. Из полученного реэкстракта скандий осаждается в виде оксалата с последующей его прокалкой до оксида. На втором этапе осуществляется очистка скандия от примесей кальция, алюминия, марганца, титана, иттрия и лантаноидов. Для этого очищенный от циркония оксид скандия растворяется в соляной кислоте. Раствор, с концентрацией по соляной кислоте 5,8 моль/дм<sup>3</sup>, поступает на трехступенчатый экстракционный каскад, где в качестве экстрагента используется 40 об.% ди(1-метилгептил)метилфосфат ( $\text{P}_{350}$ ) в керосине, при соотношении фаз  $\text{O}:\text{B}=2:1$ . Используя промывку насыщенной органической фазы растворами соляной кислоты различной концентрации, можно выделить индивидуальные фракции скандия, железа, кальция, и совместную фракцию титана и РЗЭ. Авторы отмечают, что чистота оксида, полученного таким образом, достигает показателя в 99,995 %.

В статье [31] представлены результаты исследования по экстракционному извлечению скандия из солянокислых и сернокислых водных растворов нейтральными фосфорсодержащими экстрагентами Суанех 923 (смесь алкилированных фосфиноксидов с прямой цепью) и Суанех 925 (смесь алкилированных фосфиноксидов с разветвленной цепью). Авторами работы были найдены оптимальные условия экстракционного извлечения скандия из сернокислого раствора (150–200 г/дм<sup>3</sup> по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), содержащего 12–14 мг/дм<sup>3</sup> Sc, 50–100 г/дм<sup>3</sup> Ti, и 100 г/дм<sup>3</sup> Fe. Установлено, что для извлечения скандия и отделения его от примесей необходимо использовать 5–7 % Суанех 923 в керосине. Режимы экстракции должны быть следующими:  $\text{O}:\text{B}=1:5$ , число ступеней в противоточном 6–8. Промывку предложено проводить раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>, при соотношении фаз  $\text{O}:\text{B}=2:1$ , при том, что число ступеней промывки должно составлять 7–9. Степень извлечения Sc(III) при таких условиях составляет 96 %, в то время как для Ti(IV), Lu(III) и Fe(III) извлечение составляет 48, 50 и 10 % соответственно. Таким образом, коэффициенты разделения Sc по отношению к Ti, Lu и Fe составляют 26, 24 и 218. При этом не удается отделить скандий от примесных Zr и Th, имеющих очень близкие значения коэффициентов распределения. Исследования по реэкстракции скандия и титана из насыщенной органической смеси показали, что наиболее эффективным

реэкстрагирующим агентом является водный раствор 4 %-го оксалата аммония. Степень реэкстракции скандия за одну ступень составила 74 %. Реэкстракцию предложено проводить при соотношении O:B=2:1 в две ступени противоточного каскада. Конечный продукт, полученный таким образом, содержал %: 94–95 Sc; 2,7–2,9 Ti; 0,6–0,8 Fe и 0,6–0,8 Zr.

Авторами работ [32, 33] было показано, что использование в качестве экстрагента триизоамилфосфата позволяет получать чистые соединения скандия при проведении процесса экстракционного разделения ионов металлов из хлоридных и нитратных сред. Основными преимуществами нитратной среды являются возможность использования нержавеющей стали в качестве конструкционного материала экстракторов, а также относительно высокие коэффициенты разделения пар элементов Sc/Th и Sc/Zr, равные 167 и 25 соответственно. При этом недостатками использования нитратной среды являются низкие значения коэффициентов разделения между скандием и РЗЭ (для разделения требуется экстракционный каскад, состоящий из 50–60 ступеней [34]), а также низкие значения коэффициентов распределения скандия ( $D_{Sc}=0,2-1$ ) в широком диапазоне концентраций азотной кислоты. Преимуществом хлоридной среды является высокие значения коэффициентов разделения скандия и РЗЭ ( $\beta_{Sc/In}=100$  при концентрации HCl больше 5 моль/дм<sup>3</sup>), а также возможность экстракционного отделения скандия как от лучше экстрагируемых, так и от хуже экстрагируемых примесей путем изменения концентраций соляной кислоты. В статье [35] этим же научным коллективом была предложена и проверена в лабораторных масштабах двухстадийная экстракционная схема перочистки скандиевого концентрата. На первой стадии схемы проводится извлечение лучше экстрагируемых примесей из хлоридного солянокислого раствора (концентрация HCl составляет 1,35 моль/дм<sup>3</sup>) 50 %-ным ТиАФ в додекане, на второй происходит извлечение плохо экстрагируемых примесей 75 %-ым ТиАФ в додекане из солянокислых растворов, содержащих 9 моль/л HCl. Поскольку в этом случае не удастся обеспечить глубокую очистку скандия от таких примесей как Zr, Fe и Th, предложена дополнительная экстракционная очистка, заключающаяся в извлечении купферонатов этих примесей на хлороформе [36]. Для очистки скандия от циркония, тория и железа 75 %-ым раствором ТиАФ предложено вести экстракцию из раствора, содержащего 1,5–1,75 М HNO<sub>3</sub> и 4–5 М LiCl. В этих условиях коэффициенты разделения скандия от примесей составляют:  $\beta_{Sc/Th} > 100$ ,  $\beta_{Sc/Zr} > 10$ ,  $\beta_{Sc/Fe} > 10$  [37]. При использовании 75 % ТиАФ в

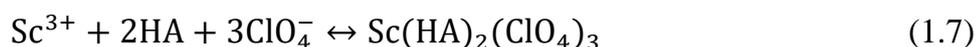
додекане при экстракции из хлоридно-нитратных сред за четыре экстракционных ступени удается очистить скандий от примесей циркония, тория и железа более чем в 100 раз [38]. Так, если на каскад подавать раствор, содержащий  $35 \text{ г/дм}^3 \text{ Sc}$ ,  $5 \text{ г/дм}^3 \text{ Zr}$ ,  $1,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$  и  $4 \text{ моль/дм}^3 \text{ LiCl}$ , то на выходе из каскада рафинат будет содержать  $19 \text{ г/дм}^3$  по Sc и менее  $0,05 \text{ г/дм}^3$  по Zr. Используя в качестве экстрагента разнорадикальные фосфиноксиды (ФОР), также удается очистить скандий от некоторых примесей. При экстракции 25 %-ым изоамилдиалкилфосфиноксид в додекане с добавлением 10 % изоамилового спирта из 3М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  были достигнуты следующие коэффициенты разделения:  $\beta_{\text{Sc/Ti}} = 2,3$ ;  $\beta_{\text{Sc/V}} > 30$ ;  $\beta_{\text{Sc/Fe}} > 200$  [39]. При использовании на стадии реэкстракции 1–2 М раствора  $\text{HNO}_3$  можно добиться коэффициента разделения скандия и титана  $\beta_{\text{Sc/Ti}}$  более 20. В статье [40] представлены данные по экстракционному извлечению скандия из различных кислых сред на изоамилдиалкилфосфиноксиде. Установлено, что в солянокислых средах даже при концентрации  $\text{HCl}$  более 2 М не удается отделить скандий от тория, циркония и титана. При проведении процесса экстракции из азотнокислых сред, при оптимальной кислотности по  $\text{HNO}_3$  0,5–1 М, удается отделить скандий от циркония и титана. Торий, так же, как и скандий, переходит в органическую фазу. При использовании сернокислых сред этим экстрагентом не извлекаются ванадий и железо во всем диапазоне кислотностей. Соэкстракция скандия, титана и циркония наблюдается в интервале кислотности 2–5 М по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Отделить скандий от циркония можно на стадии промывки насыщенной органической фазы слабокислым водным раствором.

Авторами работы [41] была изучена возможность экстракционного извлечения скандия на тетраоктилдигликольамиде из различных кислотных сред. В работе представлены коэффициенты распределения скандия из азотнокислых, сернокислых и солянокислых растворов. При экстракции скандия из растворов, содержащих более 3М  $\text{HNO}_3$ , был достигнут высокий ( $>100$ ) коэффициент распределения скандия  $D_{\text{Sc}}$ . При экстракции скандия из сернокислых и солянокислых растворов при концентрации иона водорода от 0,5 до 6 М коэффициенты распределения по скандию были низкими ( $D_{\text{Sc}} < 1$ ). При экстракции скандия из 2 М растворов азотной кислоты 0,1 М ТОДГА в додекане происходит очистка его от Th, La, Yb и Fe. Коэффициенты разделения между скандием и этими элементами составили  $\beta_{\text{Sc/Th}} = 5,64$ ,  $\beta_{\text{Sc/La}} > 100$ ,  $\beta_{\text{Sc/Yb}} > 100$ ,  $\beta_{\text{Sc/Fe}} > 100$ . В работе [42] отмечается, что скандий довольно селективно и с высокими значениями

коэффициентов распределения и разделения извлекается из азотнокислых водных растворов, имеющих концентрацию  $\text{HNO}_3=0,1-1$  М. В области более высоких концентраций азотной кислоты увеличивается экстракция Ca, La, Ce и Nd, что приводит к уменьшению коэффициентов разделения между скандием и перечисленными металлами. Для магния, алюминия и железа коэффициент распределения  $D<0,01$  во всем диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$ . Основываясь на результатах рентгеноструктурного и ИК – спектроскопического методов анализа, авторами работы [43] были выдвинуты предположения, что комплексные соединения металлов и ТОДГА являются изоструктурными и могут быть описаны формулой  $[\text{ScТОДГА}](\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.1.4 Использование хелатных экстрагентов

Для экстракционного выделения скандия из кислых растворов могут использоваться хелатные экстрагенты, одновременно содержащие в своей структуре группы способные образовывать с катионами металла валентную ( $-\text{OH}$ ,  $=\text{NOH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3$ ,  $=\text{POOH}$ ) и координационную ( $=\text{CO}$ ,  $=\text{NOH}$ ,  $\equiv\text{N}-$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ) связи. В литературных источниках содержатся сведения по экстракции и разделению скандия, иттрия, лантаноидов и других переходных металлов на кислых экстрагентах типа  $\beta$ -дикетона, таких как теноилтрифторацетон и 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон [44-47]. Экстракция скандия кислым  $\beta$ -дикетонами обычно происходит по механизмам катионного обмена и хелатного взаимодействия. Кроме того, водные анионные комплексы могут экстрагироваться по механизму, сходному с сольватацией. Так, при экстракции скандия хелатным реагентом 1-алкил 3-метил-2-пиразолин-5 в присутствии перхлората в растворах слабых кислот, ионы скандия координируются с двумя молекулами экстрагента и тремя ионами перхлората [48] по уравнению (1.7).



В работе [49] представлены данные исследований по экстракционной очистке скандия от примесей с помощью окисленного экстрагента ди-(2-этилгексил) дитиофосфата (Phoslex DT-8). По полученным результатам авторы работы сделали вывод, что частично окисленный Phoslex DT-8 может успешно использоваться для очистки скандия от циркония, иттрия, титана и алюминия из хлоридных солянокислых стоков циркониевого производства, при использовании 0,5 М экстрагента разбавленного в

гексане. Оптимальными значениями pH для исходного водного раствора является диапазон от 3,8 до 4,5. Примерные коэффициенты разделения при таких условиях для пар Sc/Y, Sc/Zr, Sc/Ti, Sc/Al и Sc/Fe составляют соответственно 450, 1000, 1500, 770 и 40. Реэкстракция скандия из насыщенной органической фазы проводится 3 М раствором HCl. В статье [50] представлены исследования по разделению скандия и циркония с использованием экстрагента О,О-бис(2-этилгексил)гидротиофосфат (MSP-8), который является окисленным Phoslex DT-8. В этой работе для предотвращения гидролиза ионов скандия и циркония при pH 4,5 и 2 соответственно авторы добавляли цитрат калия в качестве маскирующего реагента. Промывка насыщенной органической фазы 0,5 М раствором HCl позволяет удалить из нее до 80 % железа и алюминия.

При извлечении скандия из растворов, содержащих значительное количество марганца и железа, предварительно восстановив железо до двухвалентного состояния, можно селективно и количественно экстрагировать скандий с помощью органической смеси, состоящей из ТТФА и ароматического растворителя при pH = 1,8–2,0. Реэкстракция скандия из насыщенного экстрагента осуществляется разбавленной минеральной кислотой [51]. В патенте [52] описан способ, по которому, из водного раствора, содержащего HCl и NaClO<sub>4</sub>, экстрагируется скандий с помощью экстрагента 0,05–0,1 М бензоил-4-антипирина в хлороформе с последующей реэкстракцией скандия подкисленным водным раствором в диапазоне pH 3,0–3,5. Также в некоторых литературных источниках представлены исследования синергетных смесей, содержащих хелатирующие и сольватирующие экстрагенты. Так, авторами работы [10] было отмечено, что экстрагируемость скандия на неочищенном Суапех 302 значительно выше, чем на очищенном, что свидетельствует о том, что триалкилфосфиноксид, являющийся примесью, образует с Суапех 302 синергетическую смесь. В работе [53] отмечается, что добавление ТТФА в органический раствор Ди2ЭГФК приводит к увеличению степени извлечения лантаноидов из хлоридной среды. При этом добавление ТБФ, ацетилацетона или три-*n*-октиламина к Ди2ЭГФК вызывает противоположный эффект. Системы, содержащие смесь ФМБП с фосфиноксидом, фосфинсульфидом и сульфоксидом, также показали синергизм при экстракции лантанидов [54, 55]. В работах [56, 57] отмечается, что значительно увеличиваются коэффициенты распределения у актиноидов и лантаноидов при использовании экстрагента, состоящего из ТТФА или ФМБП в смеси с Aliquat 336.

### 1.1.5 Использование ионных жидкостей

В последние годы ученые из разных стран все больше внимания уделяют изучению физико-химических свойств ионных жидкостей, которые могут использоваться в процессах экстракционного концентрирования и разделения редких и рассеянных металлов [58–63]. Ионные жидкости представляют собой низкотемпературные расплавы органических солей, которые могут выступать в качестве органических катионов или органических анионов. На рисунке 1.3 представлены некоторые примеры катионов и анионов ионных жидкостей. Такие свойства как: низкое давление пара, высокая термостабильность, высокая вязкость и хорошая сольватационная способность выгодно отличают ИЖ от классических жидких экстрагентов. С точки зрения экологичности технологического процесса, использование таких экстрагентов может привести к значительному снижению негативного воздействия промышленности на окружающую среду. Ионные жидкости могут использоваться как в качестве растворителей, так и в качестве самостоятельных экстрагентов. Как правило, при извлечении редких металлов с использованием ИЖ, наблюдается значительное увеличение экстрагируемости и селективности в сравнении с классическими экстрагентами. Также хорошие экстракционные показатели демонстрируют функционализированные ИЖ и бинарные экстрагенты.

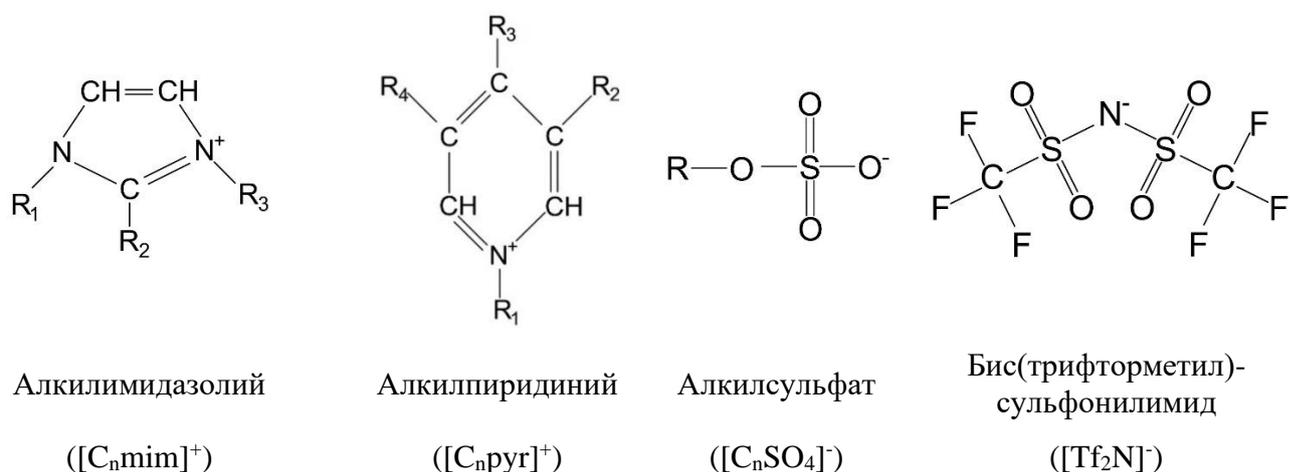


Рисунок 1.3 – Катионы и анионы ионных жидкостей.

Авторами работы [64] было изучено экстракционное извлечение скандия из нитратной и хлоридной сред на функционализированной ионной жидкости – бетаин бис(трифторметил)сульфонилимиде. Структурная химическая формула этого соединения

представлена на рисунке 1.4. Установлено, что экстракция Sc(III) этим реагентом осуществляется путем координации трех бетаиновых лигандов и нейтрализации заряда тремя анионами [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, выступающих в качестве противоионов. Реакция взаимодействия скандия с [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] представлена в уравнении (1.8). Из результатов исследований следует, что одинаково успешно процесс экстракции идет как в хлоридной, так и в нитратной среде. Также было показано, что при pH > 1,5 наблюдается высокая степень извлечения (более 95 %) скандия в органическую фазу в широком диапазоне исходных концентраций скандия в растворе. Также авторами статьи были выполнены исследования по экстракции на ионной жидкости [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] таких металлов, как Fe, Al, Ca, Ti, Na, Y, La, Ce, Nd, Dy. Было установлено, что из всех исследуемых металлов высокая степень извлечения наблюдается только у Fe.

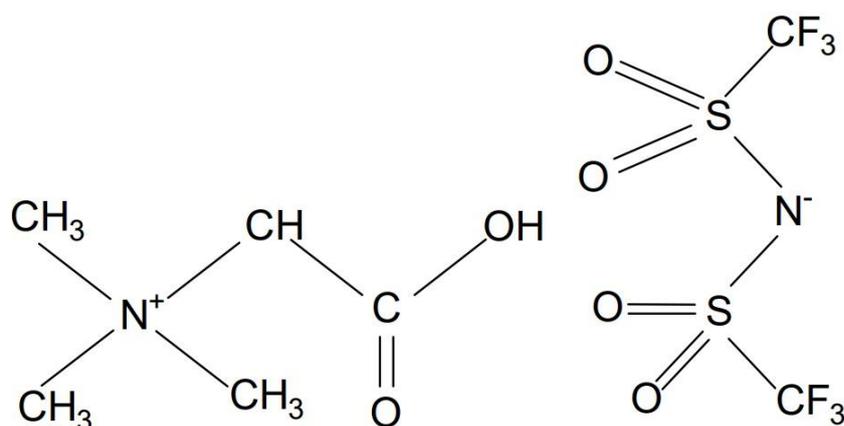
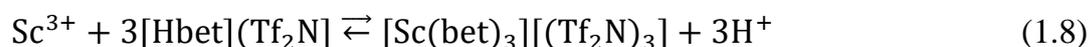


Рисунок 1.4 – Структурная формула ионной жидкости [Hbet][Tf<sub>2</sub>N]



В работе [65] представлены исследования по межфазному распределению РЗЭ и Sc между водными растворами их солей и амидами 2-фосфорилсодержащих феноксиуксусных кислот в дихлорэтано, содержащими ионную жидкость – бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия. Установлено, что экстракция РЗЭ значительно возрастает в присутствии ИЖ в органической фазе, хотя ионная жидкость в экстракции практически не чувствует. Данный синергетный эффект авторы связывают с тем, что происходит вхождение гидрофобных анионов ИЖ в состав

экстрагируемых сольватов, что в свою очередь приводит к увеличению гидрофобности экстрагируемых комплексов. Подобная картина наблюдается и при проведении процесса экстракции РЗЭ из солянокислых растворов при использовании в качестве экстрагента органической смеси, состоящей из раствора карбамоилметилфосфиноксидов и ионной жидкости – бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия [66]. Экстрагент, состоящий из смеси диоктилдигликольаминовой кислоты и ионной жидкости  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , также может успешно использоваться для экстракционного извлечения РЗЭ из нитратных растворов [67].

## 1.2 Сорбционное выделение скандия

Основным преимуществом сорбции по сравнению с экстракцией является возможность концентрирования целевого компонента из растворов с его низкой концентрацией при минимальных потерях сорбирующего материала. Скандий в водных средах в зависимости от кислотности и состава раствора может находиться в различных ионных формах, поэтому для извлечения скандия и отделения его от примесных элементов могут использоваться разнообразные типы ионообменных смол. На поиск новых эффективных ионообменных материалов для извлечения, концентрирования и очистки скандия из растворов различного происхождения направлены многочисленные исследования ученых из разных стран.

### 1.2.1 Применение ионообменных смол

В диссертации Смирнова А. Л. [68] подробно изучено сорбционное поведение ионов Sc, Ti, Zr и Hf в растворах серной кислоты на различных типах ионообменных смол. Автором было установлено, что фосфорсодержащие иониты обладают достаточно высокой сорбционной емкостью по данным элементам в диапазоне концентраций серной кислоты от 0,25 до 5 моль/дм<sup>3</sup>. Максимальная статическая объемная емкость по скандию составила, ммоль/г: 0,4 и 1,0, а по титану 2,0 и 2,5 соответственно для катионита КФП-12 и амфолита АНКФ-2. В работе сделан вывод о том, что скандий взаимодействует с фосфорнокислыми группами при концентрациях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> менее 2,5 ммоль/дм<sup>3</sup> по ионно-координационному механизму, а при более высоких концентрациях по координационному. Металлы подгруппы титана взаимодействуют с фосфорнокислыми группами по сольватному механизму. На основании полученных результатов были

предложены две схемы по извлечению скандия из гидролизной серной кислоты. Согласно первой схеме после извлечения из раствора ионов Ti(IV) и Fe(III) на анионите АН-31 гидролизная кислота пропускается через катионит КФП-12. После извлечения из насыщенного катионита ванадия и частично титана раствором 2 М HCl и последующей отмывки его до pH=4 проводится десорбция скандия раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Из карбонатного элюата осаждается черновой скандиевый концентрат, содержащий около 25 % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20 % TiO<sub>2</sub> и 25 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По второй схеме гидролизная кислота после предварительного осаждения фосфата титана пропускается через амфолит АНКФ-2. В отличие от первого варианта для десорбции ванадия и титана используется 4М HCl. В остальном второй способ ничем не отличается от первого. Полученный по этому способу концентрат содержит 4-5 % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50-60 % TiO<sub>2</sub> и 20-30 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В статье [69] представлен расчет соединений скандия с фосфорнокислым катионитом КФП-12 при сорбции из солянокислых растворов, согласно которому соединение скандия с ионитом имеет брутто-формулу - R<sub>(3- $\bar{x}$ )</sub>[ScCl $\bar{x}$  ·  $\bar{y}$ HCl], где  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  средние значения количеств ионов хлора и молекул соляной кислоты, которые зависят от концентрации HCl. Таким образом, главная особенность сорбции скандия фосфорсодержащими ионитами из сильноокислых растворов – комплексообразование в фазе ионита с анионом кислоты и ионогенными группами. Такая же картина наблюдается для тория при сорбции из солянокислых растворов на катионите КФП-12 [70].

При использовании сульфокатионитов наблюдаются различия в сорбционном поведении скандия и тория, которые могут использоваться для разделения данных металлов. В патенте [71] представлен способ разделения скандия и тория с использованием катионита КУ-23 в Na<sup>+</sup> форме. Согласно изобретению, при проведении процесса сорбции из технологических растворов, имеющих pH=2,5–3, температуру 60–95 °С и содержащих хлорид магния в количестве 33 мг-экв на 1 мг-экв Th емкость данного катионита по гидролизованым ионам тория значительно выше, чем по скандию. После проскока тория в фильтрат и промывки катионита водой десорбируют скандий раствором хлорида магния с концентрацией 50–150 г/дм<sup>3</sup>. Десорбция тория осуществляется раствором 3 М карбоната аммония. Такая очистка может обеспечить получение скандиевого концентрата, содержащего менее 0,1 % тория, а после соответствующей иодатной очистки – менее 0,01 %.

В статье [72] изложены закономерности сорбции скандия на сильнокислотном сульфокатионите китайского производства (торговое название 732) из солянокислых растворов. На этом ионите авторы статьи [73] проводили сорбцию скандия из солянокислых растворов при  $\text{pH}=1-3$ . Совместно со скандием сорбируются ионы железа(III), алюминия и кальция, а титан, цирконий и кремний остаются в растворе. В солянокислые растворы десорбции добавляли аскорбиновую кислоту для восстановления Fe(III) до Fe(II), и комплексообразующее соединение ЭДТА для связывания скандия в комплексные соединения, не сорбирующиеся на катионите. Из этого раствора на катионите 732, сорбировали Fe(II), Al и Ca, оставляя Sc в растворе. Степень очистки Sc от Fe(III), Ti, Al, Ca, Zr и Si, достигнутая в этой работе была следующей: 99.8; 100; 98.2; 98.6 и 100 % соответственно.

В работах [74, 75] представлены исследования по сорбции и десорбции скандия на сульфокатионите Dowex-50. Разделение компонентов осуществляется на стадии элюирования ионов металлов из насыщенной смолы. Для этого ионита характерны высокие значения коэффициентов разделения между скандием и такими элементами, как Fe, Al, Ca, Si, Ti, Na, Ni, Mn, Cr, V. Наилучшим элюирующими свойствами по отношению к скандию обладает раствор, содержащий 1,5 моль/дм<sup>3</sup> серной кислоты. Однако очистить скандий от примесей среднетяжелой группы РЗЭ, при использовании этого ионита, не удалось.

Авторами статьи [76] была разработана сорбционная схема по выделению и очистке скандия от примесей, согласно которой в результате поэтапной сорбции скандия и примесей удалось достичь высоких степеней очистки скандия от Al, Ca, Fe, Zr, Ti и Si, которые составили: 100; 99.6; 100; 100; 99.5 и 100 % соответственно. Последовательно сорбировали железо на основном макропористом анионите D370 из 6,3 М раствора HCl, цирконий на ионите хелатного типа D851 из 1,1 М раствора HCl и скандий при  $\text{pH}=1,5$  на ионите D851. После промывки насыщенного ионита 0,1 М раствором HCl десорбировали скандий 1 М раствором HCl.

Катионит КРФ-20т-60, содержащий фосфоновые функциональные группировки -  $\text{PO}(\text{OH})_2$ , также может эффективно использоваться для разделения скандия и циркония из солянокислых растворов [77]. В работе [78] представлены данные кинетики сорбции скандия с определением лимитирующей стадии и эффективного коэффициента диффузии. Также приведены значения рабочих емкостей катионита КРФ-20т-60 при

сорбции скандия из различных технологических растворов: 600 мг Sc/дм<sup>3</sup> при его исходной концентрации в растворе от 10 до 30 мг/дм<sup>3</sup> и до 5 г Sc/дм<sup>3</sup> при исходной концентрации скандия 70–80 мг/дм<sup>3</sup>.

В 2018 году исследователями из Китая была синтезирована новая ионообменная смола (SiAcP), имеющая в качестве ионогенных группировок бис(2-метакрилоксиэтил)фосфат, закрепленный на матрице диоксида кремния [79]. Авторы отмечают, что при сорбции из 0,5 М азотнокислых или солянокислых растворов этот сорбент обладает большей селективностью по отношению к ионам Zr(IV), чем к Sc(III). Даже при высоких концентрациях Sc(III) степень извлечения Zr(IV) близка к 100 %. Для извлечения скандия из сернокислых растворов могут использоваться макропористые сорбенты, содержащие в качестве активных групп триактилфосфиноксид, закрепленный на матрице кремнезёмного полимера [80].

Смирнов Д.И. и Молчанова Т.В. [81] в своих исследованиях, для извлечения скандия и урана из сернокислых растворов переработки красных шламов (pH=0,9–1,5), использовали азот-фосфорсодержащие амфолиты АФИ-21 и АФИ-22. Также ионит АФИ-22 может использоваться для извлечения и концентрирования скандия из сернокислых растворов скважинного подземного выщелачивания урана [82]. При сорбции скандия из растворов СПВ урана (pH=1,2–2,5) содержащих 0,2–0,4 мг/дм<sup>3</sup> Sc сорбционная емкость составила 0,3 мг/дм<sup>3</sup>. Карбонатная десорбция с последующей сорбцией на АФИ-22 позволяют сконцентрировать скандий до 20–30 мг/дм<sup>3</sup>

В работе [83] представлены исследования по извлечению скандия из сернокислых сред на фосфорнокислых ионообменных смолах Purolite D5041 Purolite S 957 Purolite S 950, Purolite S 940, Lewatit TP 260 Monoplus. Для хелатной смолы Purolite S 957 в работе [84], приведены значения статической и динамической объемной емкости для скандия при сорбции его из хлоридных растворов. В интервале pH от 1 до 4 статическая емкость по скандию составляет 2,8 ммоль/г, а динамическая емкость –1,3 ммоль/г. На основании данных ИК спектроскопии, сделан вывод о том, что сорбция скандия на Purolite S 957 протекает с участием как ионных, так и координационных связей с образованием полимерных комплексных соединений. Возможная структурная формула соединения скандия с сорбентом Purolite S 957 приведена на рисунке 1.5.

В статье [83] также представлены результаты исследований по сорбционному извлечению Sc из сернокислых модельных растворов на фосфорсодержащих ионитах

Purolite S 957 и Lewatit TP 260. Результаты исследований указывают на близкие кинетические свойства изучаемых ионитов, а процесс сорбции скандия этими ионитами лимитируется диффузией в порах ионита. Динамическая обменная емкость по скандию для Purolite S957 составила 432 мг/л, а для Lewatit TP260 – 81.9 мг/л. Рабочая обменная ёмкость до 10 %-го проскока для Purolite S957 составила 690 мг/л, а для Lewatit TP260-180 мг/л. Десорбцию проводили раствором гидрофторида аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Этим же научным коллективом были проведены исследования по сорбционному извлечению скандия из сернокислых растворов на ионите ФИБАН Р1-3 [85]. Волокнистый ионит ФИБАН Р1-3 представляет собой штапельное волокно на основе полиакрилонитрила, содержащее функциональные группы  $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3$ . Было установлено, что сорбционное извлечение скандия лимитируется внешней диффузией, а скорость его сорбции этим сорбентом значительно выше в сравнении с фосфорсодержащими смолами гранулированного вида.

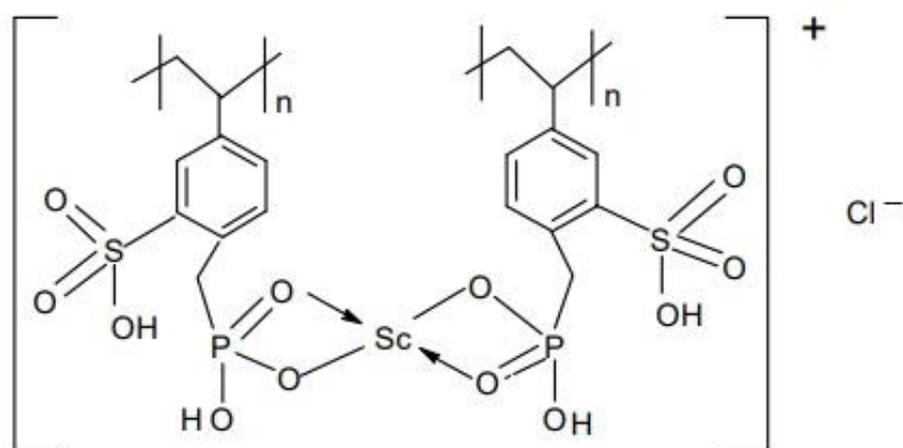


Рисунок 1.5 – Структурная формула соединения Sc и Purolite S 957 [83]

### 1.2.2 Твердые экстрагенты

Эффективное извлечение скандия из растворов с высоким содержанием примесных компонентов и низким содержанием целевого компонента может осуществляться на импрегнированных смолах или, как их еще называют, твердых экстрагентах, сочетающих в себе преимущества сорбции и экстракции [86]. Твердые экстрагенты получают либо путем пропитки полимерной матрицы органического носителя смесью экстрагента с растворителем, либо путем полимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии экстрагента [87]. Твердый экстрагент VP OC 1026, производимый немецкой компанией

Lewatit, обладает высокой селективностью к ионам скандия при сорбции из сернокислых многокомпонентных солевых растворов [88]. В патенте [89] представлен способ извлечения скандия из сернокислых растворов с помощью ТВЭКС, содержащего в качестве подвижной фазы Ди2ЭГФК. Также в работе описан способ получения используемого ТВЭКСа, заключающийся в том, что при сополимеризации стирола и дивинилбензола в реагирующую массу вводится Ди2ЭГФК. В качестве инициатора используется динитрил азодиизомасляная кислота. Для увеличения прочностных свойств получаемых гранул добавляется аминотетрафосфоновая кислота. В статье [90] представлены исследования по извлечению скандия из сернокислых растворов вскрытия диоксида на твердых экстрагентах, содержащих ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту и трибутилфосфат производства АО «Аксион-Редкие и драгоценные металлы». Для исследуемого ТВЭКСа рассчитаны значения полной, статической и динамической объемных емкостей по скандию, которые составили 18 мг/мл, 2 мг/мл и 1,6 мг/мл соответственно. В работе [91] проведено сравнение сорбционных свойств сорбентов Lewatit TP272, Lewatit TP260 и ТВЭКСов, у которых в качестве функциональных групп были Ди2ЭГФК и смесь разнорадикальных фосфиноксидов. Сорбцию проводили из сернокислых модельных растворов, содержащих скандий. Установлено, что наибольшей емкостью по скандию обладает ТВЭКС с функциональными группами, содержащими Ди2ЭГФК. Полная динамическая объемная емкость для такого ТВЭКСа составила 0,236 кг/м<sup>3</sup>. Десорбцию скандия из насыщенного ТВЭКСа предложено проводить растворами Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или HF. В диссертации [92] предложена технология по сорбционному извлечению скандия из ВР СПВ урана с использованием твердых экстрагентов. Приведены сравнительные данные ТВЭКСа Lewatit VP OC 1026 и ТВЭКСов (Axion), синтезированных на предприятии АО «Аксион-Редкие и драгоценные металлы». Лучшие сорбционные характеристики по отношению к скандию имеет ТВЭКС Axion 22, содержащий в качестве рабочего вещества смесь Ди2ЭГФК, ТОФО и ТБФ в количестве 50 масс. %. Значения рабочих динамических обменных емкостей равны 3,8 мг/г и 5,3 мг/г соответственно для VP OC 1026–и Axion 22.

В работе [93] представлены результаты исследований по извлечению скандия на ТВЭКСе, содержащем в качестве активного вещества диизооктилметилфосфонат. Извлечение скандия проводили из солянокислого раствора, концентрация кислоты в котором составляла от 2 до 8 моль/дм<sup>3</sup>. В результате исследований авторами работы

установлено, что наиболее полное извлечение скандия наблюдается при концентрации HCl более 4 моль/дм<sup>3</sup>. На основании данных ядерного магнитного резонанса, авторы предположили, что скандий экстрагируется в виде хлоридных аквакомплексов типа  $[\text{ScCl}_n(\text{ДИОМФ})_m(\text{H}_2\text{O})_{6-n-m}]^{(3-n)+}$ . Коэффициенты  $n=1-2$ ,  $m=2-4$  зависят от концентрации скандия и кислотности водного раствора.

### 1.3 Технологические схемы извлечения Sc из техногенных отходов

Скандий, как представитель группы рассеянных элементов, ввиду отсутствия собственных богатых минералов, всегда существует в низких концентрациях в рудах с большим содержанием алюминия, кобальта, железа, молибдена, никеля, тантала, олова, титана, вольфрама, урана, цинка и циркония [94]. При переработке таких руд скандий концентрируется в разнообразных шлаках, хвостах и в других технологических отходах, образующихся в качестве побочных продуктов основного производства. Состав технологических схем извлечения скандия зависит от типа исходного сырья и от количества примесных элементов в этом сырье. Пирометаллургические методы выделения металла могут применяться только при переработке минералов с высоким содержанием целевого компонента, поэтому данный способ является непригодным при извлечении скандия из техногенных отходов. В настоящее время для извлечения скандия чаще всего используются гидрометаллургические процессы, которые в основном включают этапы выщелачивания, сорбции, экстракции, осаждения и прокаливания.

#### 1.3.1 Извлечение скандия из отходов титанового производства

Некоторые титановые минералы, такие как ильменит ( $\text{FeTiO}_3$ ) и рутил ( $\text{TiO}_2$ ), содержат примесный скандий в количестве 20–40 г/т [95]. При получении синтетического рутила ильменит дополнительно обогащают в результате чего образуется титан-железо содержащий шлак. Концентрация скандия в таком шлаке уже может достигать 100–130 г/т [96]. Помимо скандия, в шлаке содержатся  $\text{SiO}_2$  (40 %),  $\text{FeO}$  (16 %),  $\text{CaO}$  (15 %),  $\text{MgO}$  (14 %),  $\text{TiO}_2$  (5,3 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5,8 %) и другие. Около 90 % скандия удается извлечь по схеме, представленной на рисунке 1.6. Измельченный шлак спекают с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при температуре 900–1000 °С. Образовавшийся спёк обрабатывают 30 % раствором HCl при 80 °С и при соотношении твердого вещества и жидкости Т:Ж = 1:2. Из раствора выщелачивания скандий экстрагируют 30 % раствором ДиЭГФК, разбавленным в керосине при

соотношении O:B=1:20. При этом в органическую фазу переходит около 95 % скандия. При таких условиях совместно со скандием экстрагируется около 2,2 % железа. Захваченное железо вымывают 5 М раствором HCl, а скандий реэкстрагируют 2 М раствором NaOH. Осажденный гидроксид Sc(OH)<sub>3</sub> растворяется в HCl и затем осаждается в виде оксалатов путем добавления в раствор щавелевой кислоты. После прокаливания оксалата скандия при 800 °С получают оксид скандия чистотой 99 %.

Авторы патента [97] предложили схему по извлечению скандия из твердых остатков процесса хлорирования титансодержащего продукта. Схема представлена на рисунке 1.7. Твердые остатки растворяют в 6 М HCl с получением скандийсодержащего водного раствора. Для очистки от радия в раствор выщелачивания добавляется смесь хлорида бария и серной кислоты с образованием малорастворимого соединения BaSO<sub>4</sub>, вместе с которым также соосаждается и радий. При экстракционном извлечении скандия на ТБФ происходит отделение его от макропримесей, включая натрий, кальций и магний, и от микропримесей, таких как торий, иттрий и лантаноиды. Реэкстракцию скандия из насыщенной органической фазы предложено проводить раствором 0,1 М HCl. При этом соэкстрагированное вместе со скандием железо остается в органической фазе. Далее скандий осаждается аммиаком с образованием осадка гидроксида скандия, который прокаливается при 600 °С до Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

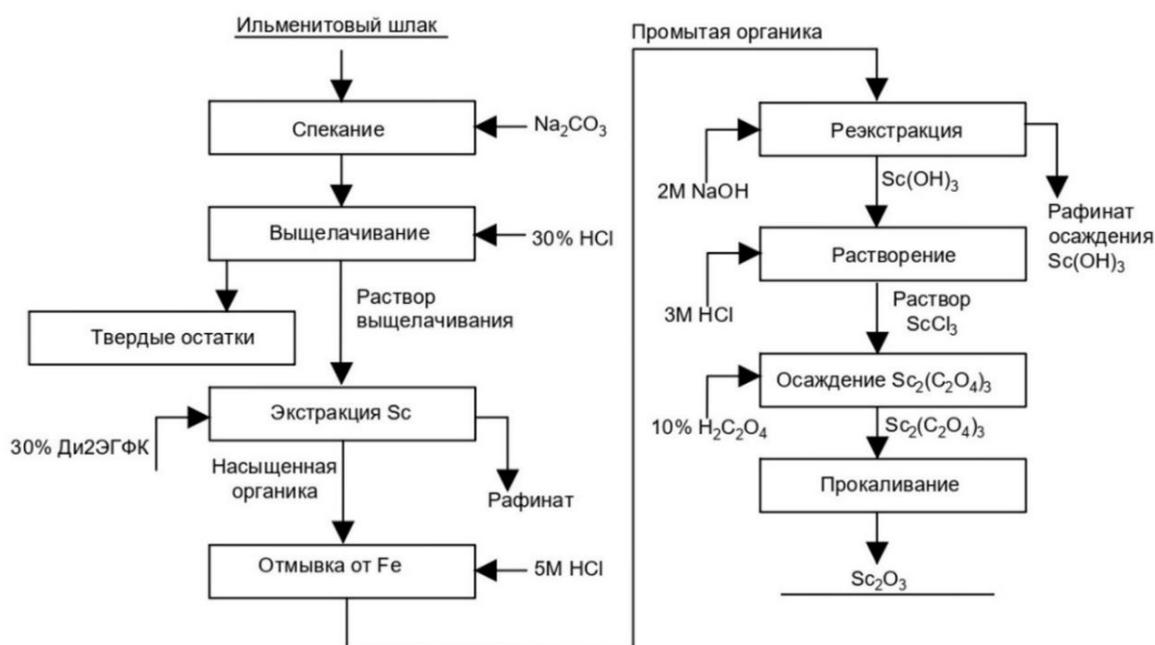


Рисунок 1.6 – Схема извлечения Sc из ильменитового шлака [96]

В качестве вторичного скандиевого сырья наибольший интерес представляют растворы гидролизной серной кислоты, которые являются жидкими отходами производства пигментного  $\text{TiO}_2$  при переработке ильменита по сульфатной технологии. Около 80 % всего производимого в Китае оксида скандия, получают при извлечении скандия из растворов ГК [5]. Содержание скандия в растворах ГК, в зависимости от происхождения перерабатываемого ильменитового концентрата, может колебаться в диапазоне концентраций 15–20 мг/дм<sup>3</sup>. Так же в растворах ГК присутствуют Fe(20–25 г/дм<sup>3</sup>), Ti(2,0–2,5 г/дм<sup>3</sup>), Zr(30–40 мг/дм<sup>3</sup>), Al(0,3–0,4 г/дм<sup>3</sup>), V(0,25–0,30 г/дм<sup>3</sup>),  $\Sigma\text{PЗЭ}$ ( $\approx 40$  мг/дм<sup>3</sup>). Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  может составлять 250–300 г/дм<sup>3</sup> [2].

Наиболее часто используемым экстрагентом для извлечения скандия из кислых водных растворов, как было отмечено ранее, является органическая кислота Ди2ЭГФК.



Рисунок 1.7 – Схема извлечения Sc из остатков хлорирования ильменитовых продуктов

В работе [98] представлена схема по экстракционному извлечению скандия из ГК (рисунок 1.8). В предложенной схеме, авторы работы, в качестве экстрагента используют

органическую смесь, состоящую из 16 об. % Ди2ЭГФК, 4 об. % ТБФ и 80 об. % керосина. На первом этапе проводится предварительное обогащение скандия на экстракционном каскаде, для чего ГК приводится в контакт с органической смесью при соотношении О:В=75:1 в течение 15 минут. Затем при 70 °С и соотношении О:В=1:1. проводится реэкстракция скандия 2 М раствором NaOH. Продуктом этой операции является гидроксид скандия, который растворяется в 4 моль/дм<sup>3</sup> серной кислоте. В результате предварительного обогащения получают раствор, содержащий около 1 г/дм<sup>3</sup> скандия, 50 г/дм<sup>3</sup> титана, 5–7 г/дм<sup>3</sup> железа. Далее в полученный раствор добавляют H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до концентрации 0,128 моль/дм<sup>3</sup> для связывания титана в плохо экстрагируемые комплексы [TiO (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> [99] и направляют его на второй этап перечистки. Было установлено, что при такой концентрации перекиси в растворе коэффициент разделения (β) по линии Sc/Ti увеличился с 69 до 2284. При этом для железа коэффициент разделения увеличился со 140 до 1400. На втором этапе раствор, полученный после предварительного обогащения и добавления перекиси водорода, приводили в контакт с такой же органической смесью, как и на предыдущем этапе, только при соотношении О:В=1:30. Насыщенную органическую фазу промывали раствором, состоящим из смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 3 моль/дм<sup>3</sup> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> –6 % при соотношении О:В=1:1 Для эффективной отмывки требуется шесть последовательных ступеней противоточного экстракционного каскада. Из насыщенной и отмытой органической фазы реэкстрагировали скандий таким же образом, как и на предварительном этапе обогащения. Растворенный в серной кислоте осадок гидроксида скандия направляли на вторую стадию экстракционной перечистки без промывки насыщенного экстрагента смесью перекиси с серной кислоты. В итоге, после стадии предварительного обогащения получали продукт с чистотой (в пересчете на Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 1,3 % после первой стадии, 93 % после второй и 99 % после третьей стадии очистки. Авторы работы отмечают, что перед тем, как реализовать эту схему в промышленных масштабах, требуется решить ряд ключевых вопросов, таких как устойчивость и стабильность экстрагента при многократном и длительном его использовании, а также необходимо подобрать тип экстракционного оборудования, наиболее подходящего в заданных условиях.

В работе [100] приведены данные по экстракционному извлечению скандия из ГК органическими кислотами Ди2ЭКФК и P507 в присутствии ТБФ. В статье отмечается, что расслаивание водной и органической фаз со временем значительно ухудшается из-за

повышенного эмульгирования, что возможно связано с присутствием в ГК гуминовых кислот. Эту проблему решили путем добавления в исходную ГК гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-11П в количестве  $0,2 \text{ г/дм}^3$ , с последующей декантацией или фильтрацией раствора.

Исходя из результатов исследований, для наиболее полного извлечения Sc была предложена органическая смесь, состоящая из  $0,15 \text{ моль/дм}^3$  Ди2ЭГФК +  $0,075 \text{ моль/дм}^3$  ТБФ в керосине. Экстракцию проводили при соотношении фаз O:B=1:(6–10). Насыщенную органическую фазу промывали 3%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при соотношении O:B=3:1. Реэкстракцию скандия из насыщенного экстрагента проводили раствором, содержащим 3 % NaOH и 6 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при соотношении фаз O:B=2:1 или 3:1, за две последовательные стадии при температуре 60–80 °С в течение 30 минут. Черновой концентрат скандия, полученный в результате реализации такой схемы, содержал: 3,5 %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ; 38,4 %  $\text{TiO}_2$ ; 0,15 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 0,85 %  $\text{ZrO}_2$ ; 0,50 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,65 %  $\text{SiO}_2$ . Сквозная степень извлечения составила 83 %.

В статье [101] представлена еще одна схема извлечения скандия из стоков гидролизной серной кислоты. Для экстракции скандия использовали смесь, состоящую из 10 об. % Ди2ЭГФК и 5 об. % ТБФ в керосине (рисунке 1.9). Экстракционное извлечение скандия в органическую фазу реализовано при соотношении O:B=1:21 за три ступени экстракционного противоточного каскада позволяет извлечь более 90 % скандия из ГК. При этом вместе со скандием в органическую фазу извлекается около 9 % присутствующего в ГК титана. Для повышения эффективности очистки от титана использована промывка насыщенного экстрагента смесью  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $n(\text{P}):n(\text{Ti}) = 2:1$  и  $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Ti}) = 3:1$  (соотношение O:B=1:1) при 30 °С.

Раствор промывки, состоящий из  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , является более предпочтительным по сравнению со смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , из-за образования прочного пероксидного комплекса  $(\text{Na} [(\text{O}_2)\text{Ti}(\text{PO}_4)]_n \cdot \text{H}_2\text{O})$ . За три ступени промывки в противоточном экстракционном каскаде, при соотношении фаз O:B=1:1, из органической фазы удаляется более 98% Ti. Потери скандия при этом составляют не более 4 %. Реэкстракцию проводили в течение 25 минут при соотношении фаз O:B=3:1 и температуре 50 °С раствором NaOH с концентрацией  $4 \text{ моль/дм}^3$ . В результате одностадийной реэкстракции удалось извлечь 93 % скандия. Содержание скандия в конечном продукте составляет не менее 84 %.

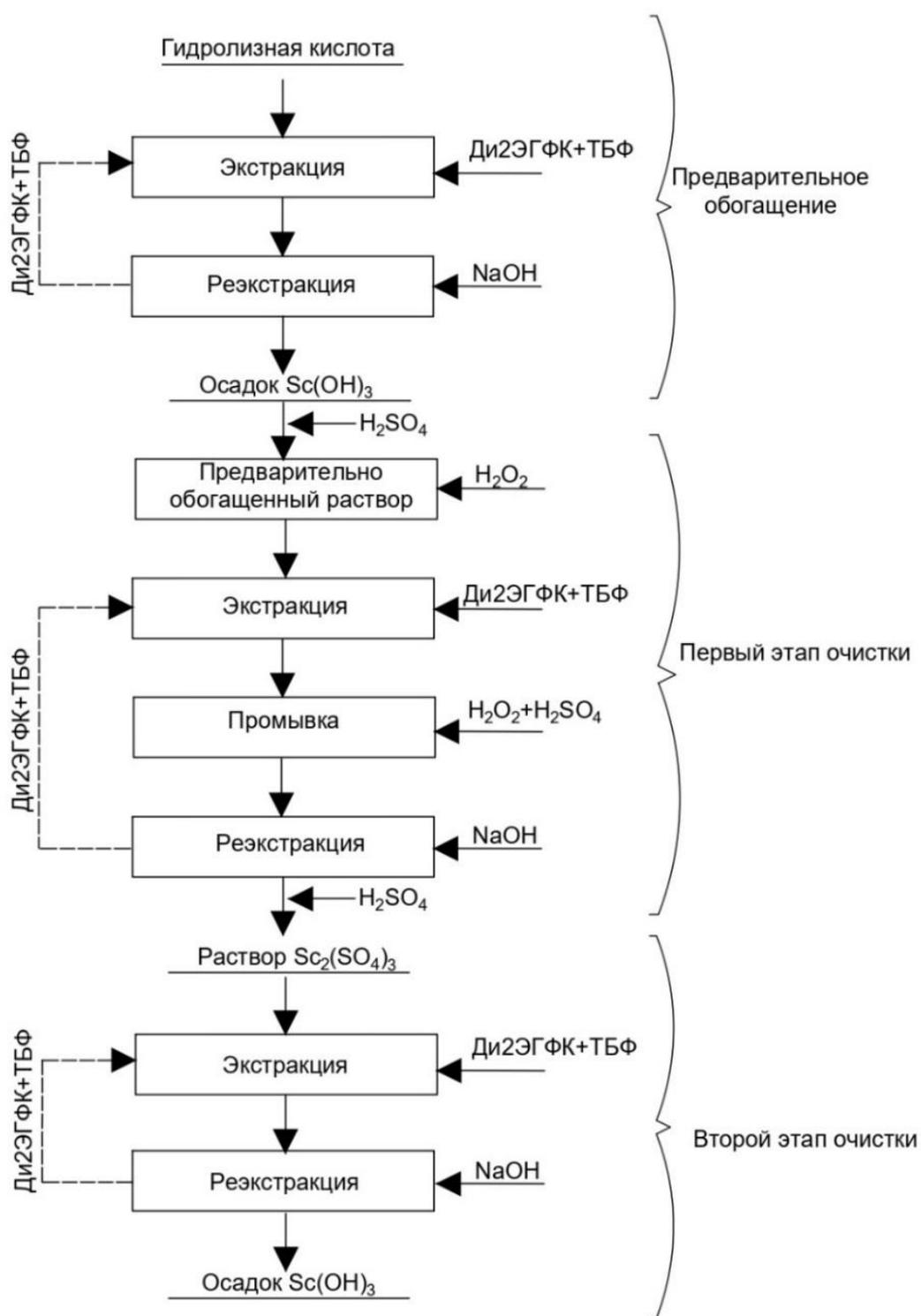


Рисунок 1.8 – Схема экстракционного извлечения скандия из растворов ГК [98]

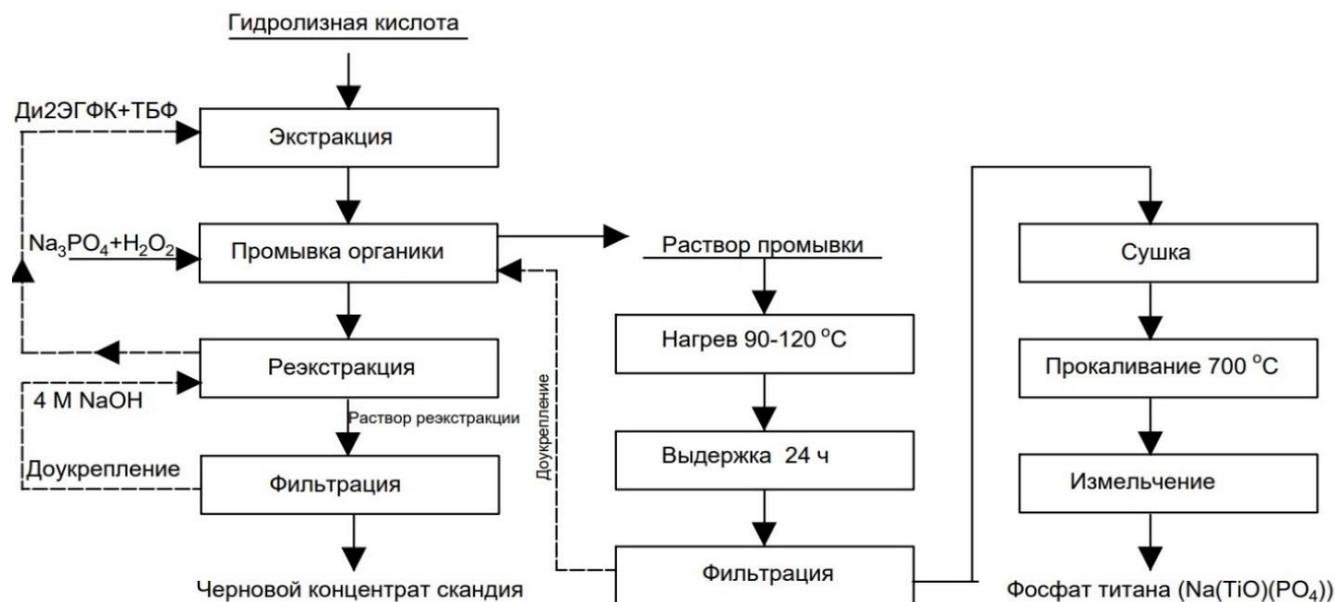


Рисунок 1.9 Экстракционное извлечение скандия из ГК [101]

Авторы работы [102] предложили схему по извлечению скандия из гидролизной серной кислоты с использованием синергетической смеси Ди2ЭГФК и первичного амина N1923 в н-гептане (рисунок 1.10). Для экстракционного извлечения скандия из ГК предложена смесь, состоящая из Ди2ЭГФК и N1923, с общей концентрацией 0,055 моль/дм<sup>3</sup>. Наилучший синергетический эффект наблюдается при мольной доле первичного амина N1923 равной 0,5. Согласно представленным в статье ИК-спектрам, синергетический эффект обусловлен образованием водородной связи  $N-H^+ \cdots O=P$ , что в свою очередь приводит к более легкой диссоциации Ди2ЭГФК. Структурная схема взаимодействия Ди2ЭГФК и N1923 и структура органических комплексов со скандием показаны на рисунке 1.11.

На первом этапе проводится извлечение скандия в противоточном экстракционном каскаде, состоящем из трех ступеней при соотношении О:В=1:20. При этом совместно со скандием в органическую фазу переходит около 1% Fe и примерно 10 % титана. Последующую промывку проводили при соотношении О:В=1:1 смесью  $Na_3PO_4$  и  $H_2O_2$ , при мольных соотношениях  $n(P):n(Ti) = 2:1$  и  $n(H_2O_2):n(Ti)=3:1$ . За две ступени экстракционного противоточного каскада вымывается более 95 % соэкстрагированного титана, при потерях скандия не более 1 %. Реэкстракцию проводили 5 М раствором  $HNO_3$

в течение 30 минут при соотношении фаз  $O:B=1:1$ . Из полученного раствора осаждали оксалаты скандия с последующей их прокалкой до оксида с чистотой около 90 %.

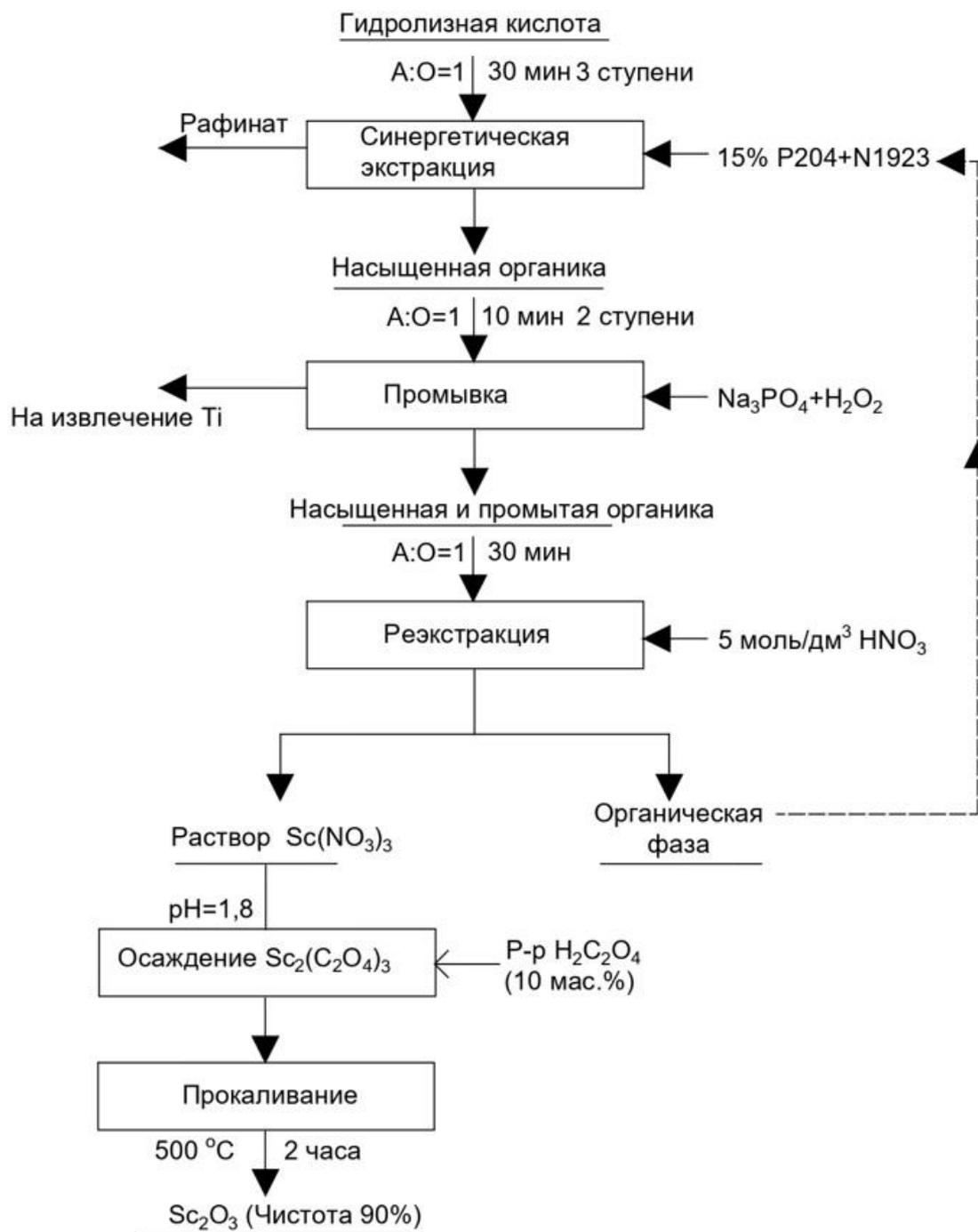


Рисунок 1.10 – Схема извлечения скандия из ГК [102]

Первичный черновой скандиевый концентрат переработки ГК, необходимо очистить от сопутствующих примесей. В работе [103] предложена экстракционная схема по переработке черного концентрата скандия, состав которого представлен в таблице 1.1.

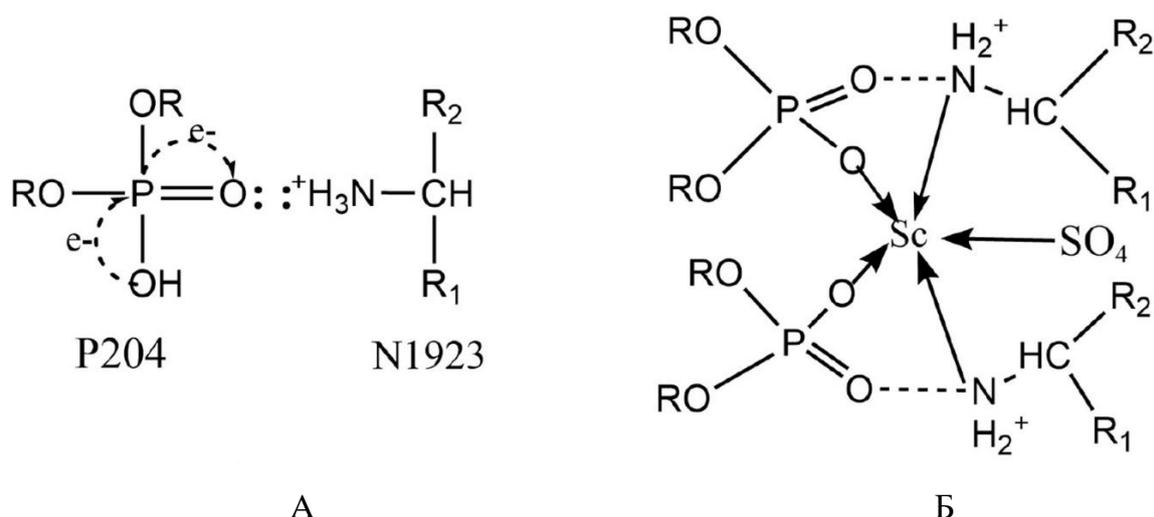


Рисунок 1.11. Структурная схема взаимодействия Ди2ЭГФК и N1923 (А); структура образующегося комплекса скандия с экстрагентом (Б) [102]

Таблица 1.1 – Состав первичного скандиевого черного концентрата [104]

Соединение	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	Остальные
Содержание, масс. %	40,6	27,1	25,1	2,7	0,6	0,1	0,1	3,7

Согласно схеме приведенной на рисунке 1.12, черновой концентрат растворяют в 7 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с условием получения раствора, содержащего 300 мг/дм<sup>3</sup> скандия, 500 мг/дм<sup>3</sup> по титана, 40 мг/дм<sup>3</sup> циркония и 10 мг/дм<sup>3</sup> железа. В этот раствор вводится перекись водорода в таком количестве, чтобы в растворе её содержание составляло 0,5 %. Сернокислый скандиевый раствор приводится в контакт с органической смесью состава – 10 % Ди2ЭГФК, 5 % ТБФ и 85 % керосина при соотношении О:В=1:10 в течение 30 минут. Реэкстракцию скандия из насыщенного экстрагента проводили раствором NaOH с концентрацией 5 моль/дм<sup>3</sup> в течение 30 минут при температуре 90 °С и соотношении О:В=1:1. Полученный гидроксид скандия растворяли в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup> с последующим осаждением оксалата скандия и прокаливанием его при температуре 1000 °С до оксида. Полученный таким образом оксид имеет чистоту 99,5 % по Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при сквозном выходе в 95 %.

В работе [104] представлена еще одна схема переработки черного скандиевого концентрата, приведенная на рисунке 1.13. Состав черного концентрата представлен в таблице 1.1.

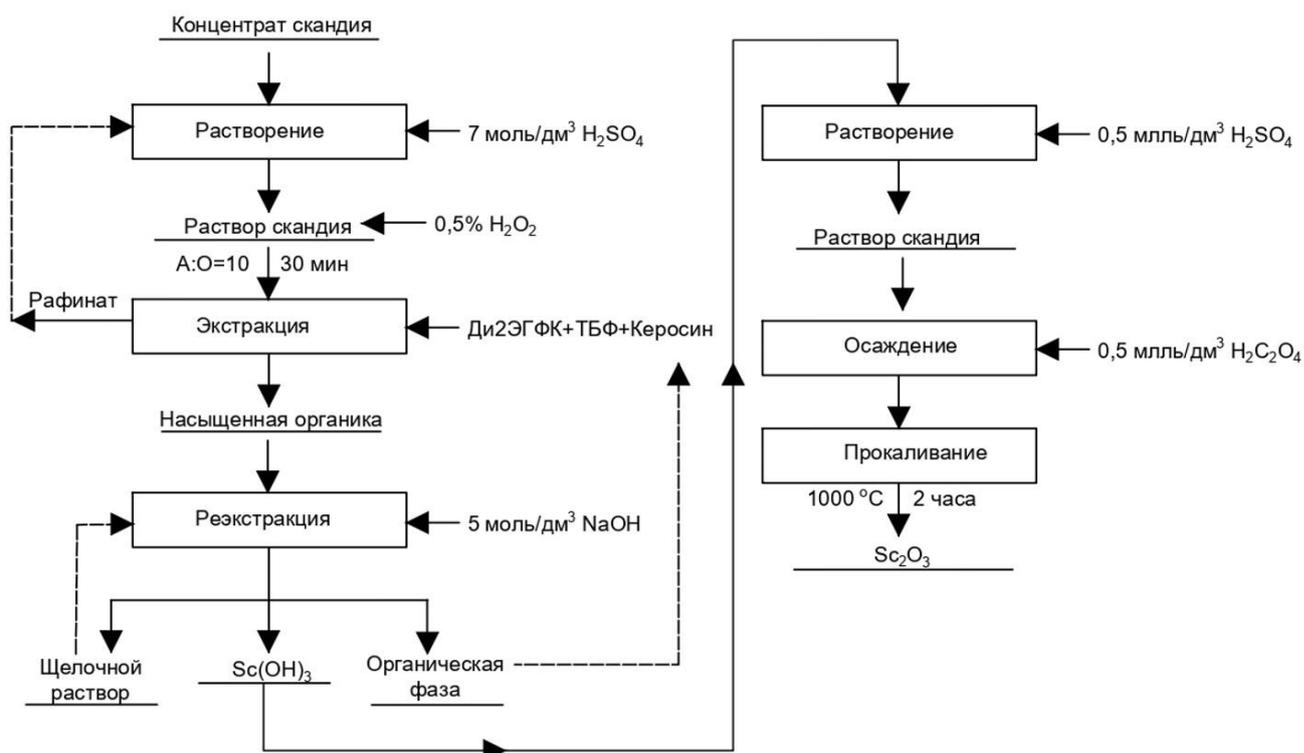
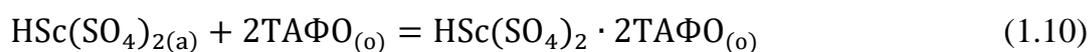
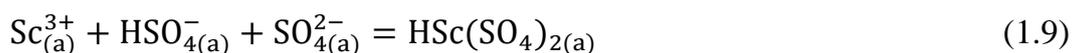


Рисунок 1.12 – Экстракционная схема извлечения скандия из черного концентрата переработки ГК [103]

В представленной технологической схеме (рисунок 1.13) в качестве экстрагента использована смесь, содержащая 20 % триалкилфосфиноксида и 80 % керосина. В растворе, приготовленном путем растворения черного концентрата в серной кислоте, содержалось около 300 мг/дм<sup>3</sup> скандия, 500 мг/дм<sup>3</sup> титана, 40 мг/дм<sup>3</sup> циркония и 10 мг/дм<sup>3</sup> железа. После введения в этот раствор перекиси водорода проводили экстракцию скандия при О:В=1:10, в течение 20 минут при температуре 25 °С. Реэкстракцию скандия из насыщенной органической фазы проводили 0,4 моль/дм<sup>3</sup> раствором H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Из-за различной растворимости оксалатов циркония и скандия, второй преимущественно осаждается, а первый остается в растворе. В дальнейшем осадок Sc<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> прокаливали до получения оксида скандия. В работе было установлено, что в реакции экстракционного взаимодействия участвуют две молекулы фосфиноксида:



Используя приведенную схему, удается получить оксид скандия с чистотой 99,34 %, и общим выходом 95 %.

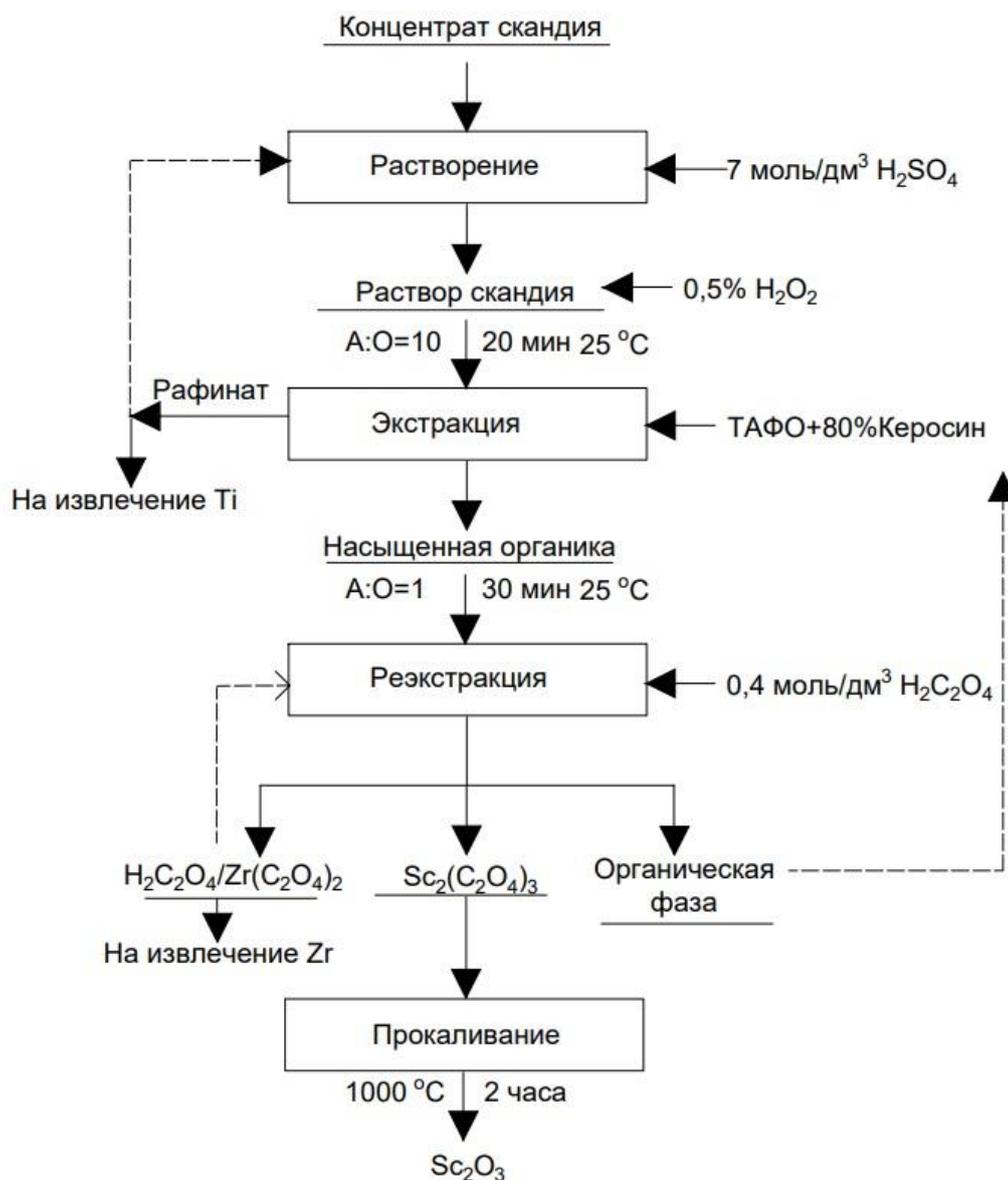


Рисунок 1.13 – Схема переработки черного концентрата скандия [104]

### 1.3.2 Извлечение скандия из отходов алюминиевого производства

При переработке бокситов, являющихся основным источником промышленного алюминия, методом Байера образуется значительное количество твердых отходов - красных шламов. Примерный состав красного шлама представлен в таблице 1.2 [105]. Ежегодно во всем мире образуется около 120 миллионов тонн красного шлама, из которых 50 миллионов тонн приходится на Китай [106, 107]. Исходя из содержания скандия в красном шламе можно утверждать о том, что этот отход является техногенным минеральным образованием.

Таблица 1.2 – Примерный состав красного шлама [105]

Размерность	Компонент шлама							
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Sc	∑РЗЭ
масс. %	44,5	23,5	11,3	10,3	5,7	2,5	-	-
г/т	-	-	-	-	-	-	110–140	700–900

Операция извлечения скандия и РЗЭ, как правило, начинается с растворения шлама в минеральных или органических кислотах [108, 109]. После операции растворения КШ, из полученного раствора, используя гидрометаллургические методы, осуществляется извлечение, разделение и выделение ценных компонентов.

В статье [110] представлена принципиальная блок-схема по извлечению скандия из австралийского КШ (рисунок 1.14). Согласно представленной схеме, красный шлам растворяют в серной кислоте с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> при соотношении Т:Ж=1:10 и температуре 50 °С в течение 2 часов. Из сернокислого раствора извлекают цирконий и титан экстрагентом Primene JMT при соотношении О:В=1:5 и 40 °С. При таких условиях в органическую фазу переходит 99 % циркония, 40 % титана и около 3 % скандия. Используя экстрагент, состоящий из смеси 0,1 моль/дм<sup>3</sup> Ди2ЭГФК и 0,05 моль/дм<sup>3</sup> ТБФ и разбавителя Shellsol D70, из рафината извлекается скандий, при соотношении О:В=1:5 и 40 °С. При таких условиях в органическую фазу переходит 99 % скандия и около 15 % титана. Железо при этом почти полностью остается в рафинате. Соэкстрагируемые титан и железо вымываются из органической фазы смесью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Реэкстракция скандия из насыщенной органики проводится 5 моль/дм<sup>3</sup> раствором NaOH. После растворения осадка Sc(OH)<sub>3</sub> в серной или соляной кислоте осаждают оксалат скандия с последующим прокаливанием его до оксида скандия.

В работе [111] представлена схема переработки КШ с получением конечного продукта – оксида скандия (рисунок 1.15). В схеме в качестве органического растворителя используется нейтральный экстрагент ди(2-этилгексил)[N-(2-этилгексил)аминометил]фосфонат Cextrant 230. В результате обработки красного шлама серной кислотой в раствор переходят: скандий (3,6 мг/дм<sup>3</sup>), железо (500 мг/дм<sup>3</sup>), титан (120 мг/дм<sup>3</sup>), алюминий (8 г/дм<sup>3</sup>), магний (100 мг/дм<sup>3</sup>), кальций (50 мг/дм<sup>3</sup>), РЗЭ (около 80 мг/дм<sup>3</sup>). После корректировки концентрации серной кислоты до 0,05 моль/дм<sup>3</sup> проводят

экстракцию скандия 5 % Сехтрант 230, разбавленном в гептане при соотношении О:В=1:5. В органическую фазу переходит около 90 % скандия, 50 % титана и 20 % железа. При промывке насыщенной органической фазы смесью, содержащей 0,2 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из экстрагента удаляется >95 % железа и около 45–50 % титана и 14 % скандия. Скандий из насыщенной органики реэкстрагируют раствором ЭДТА с концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup> при рН=4–5. При соотношении О:В=1:1 за одну ступень удается реэкстрагировать около 90 % скандия. Вместе со скандием также реэкстрагируется около 35 % оставшегося в органике титана. Экстрагент после реэкстракции скандия регенерируется раствором HCl или HNO<sub>3</sub>. Из реэкстракта осаждают оксалат скандия с последующей прокалкой его до оксида. Используя приведенную схему, авторам удалось получить оксид скандия с чистотой около 95 %.

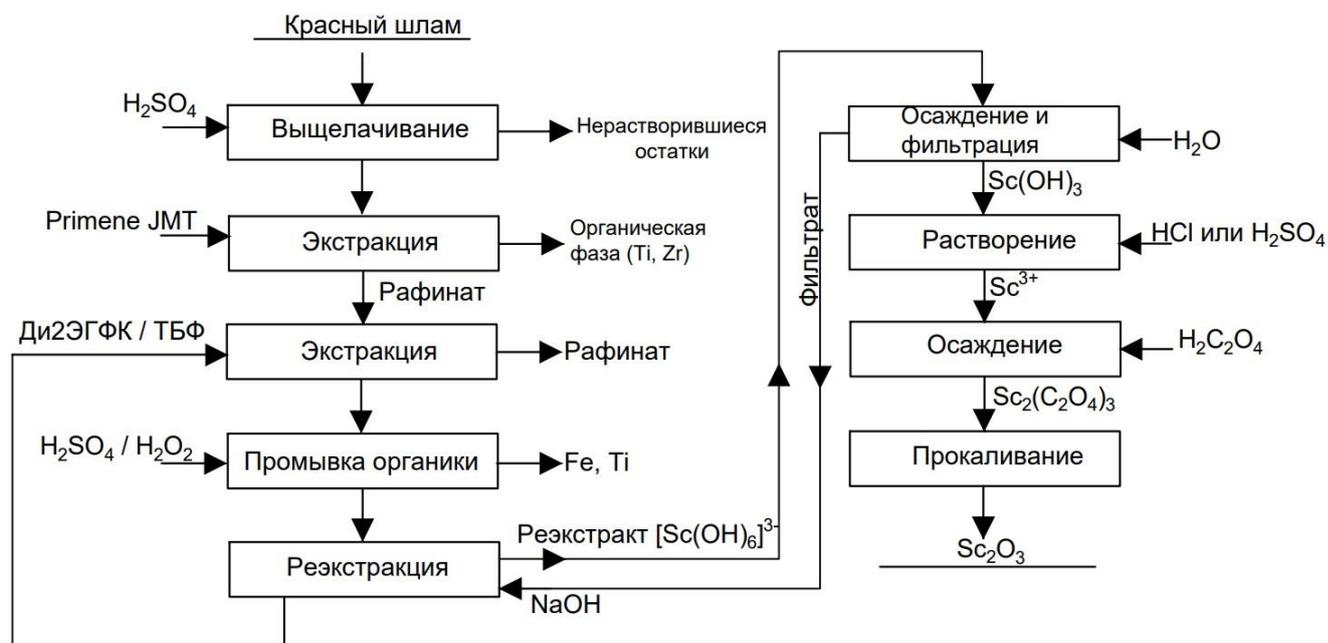


Рисунок 1.14 – Схема переработки КШ с выделением Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [110]

Другой способ концентрирования и выделения скандия из красного шлама был разработан учеными из Института химии твердого тела Уральского отделения РАН. Извлечение скандия из красного шлама осуществляли путем карбонатного выщелачивания углекислым газом [112]. В процессе карбонизации образуются растворимые карбонатные комплексы металлов. Из карбонатного раствора выщелачивания осаждают гидроксиды скандия и примесных элементов. Далее проводится сульфатизация осажденных гидроксидов с последующим растворением

полученных сульфатов в воде. Таким образом происходит отделение кремнезёма от водорастворимых сульфатов. Для извлечения и селективного отделения скандия от других примесных металлов использована кристаллизация двух сложных сульфатов скандия и аммония –  $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ , растворимость которых в воде, найденная изотермическим методом, составляет 33,4 и 72,4 г/л соответственно. Чтобы уменьшить растворимость соли  $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ , кристаллизация проводится в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией выше 3,5 М и 0,5 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $20 \pm 1$  °С. Такие условия проведения процесса позволяют извлечь из раствора более 99% скандия, и при этом практически не происходит соосаждение примесных элементов. Отмечается, что после прокаливания такой соли при 1000 °С получается продукт, содержащий 99 %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . При использовании такого способа выщелачивания степень извлечения скандия из красного шлама в раствор не превышает 30 %.

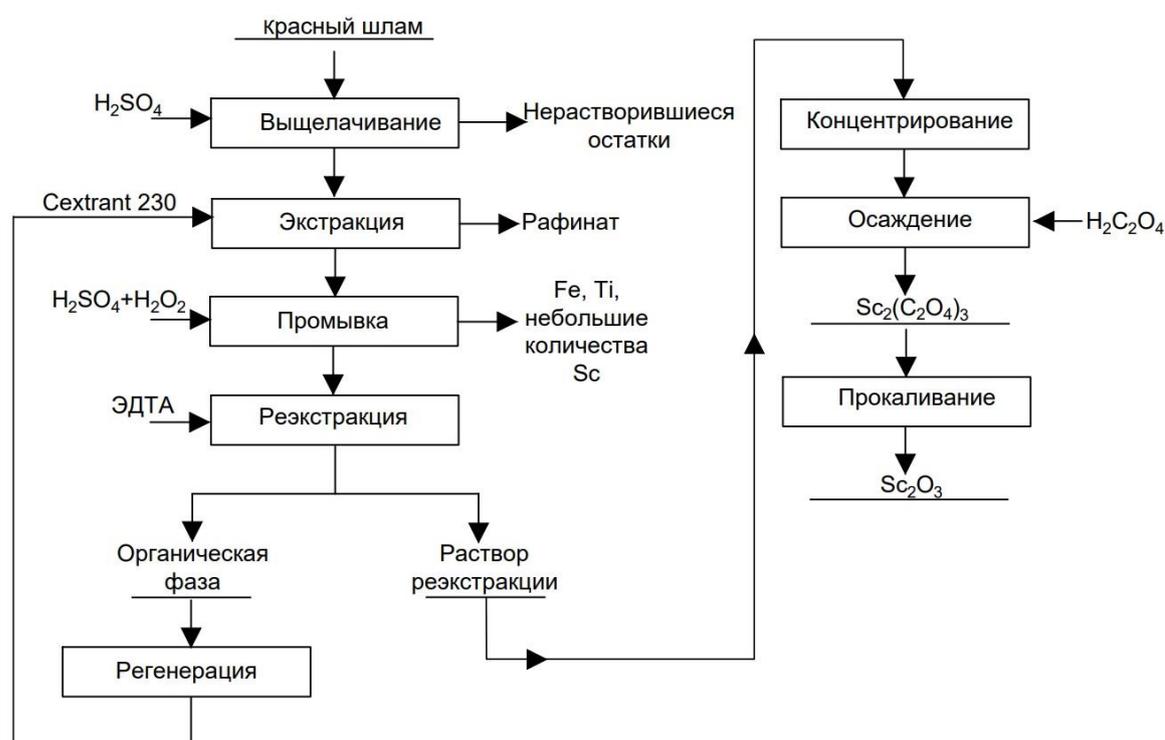


Рисунок 1.15 – Схема извлечения Sc из КШ [111]

### 1.3.3 Извлечение скандия из отходов мокрого магнитного обогащения

Еще одним видом техногенного минерального образования с относительно высоким содержанием скандия (70–140 г/т) являются отходы мокрого магнитного обогащения (сепарации) титано-железо-ванадиевых руд (ММС) [113–115]. На

Качканарском ГОКе Качканарского и Гусевогорского месторождениях на сегодняшний день накоплено уже около 1,5 млрд. тонн хвостов ММС и каждый год добавляется примерно по 40 млн. тонн. Состав отходов ММС представлен такими минералами как пироксен или диопсид ( $\approx 85\%$ ), плагиоклаз ( $\approx 4\%$ ), серпентин ( $\approx 3,5\%$ ), титаномагнетит ( $\approx 2,5\%$ ), роговая обманка ( $\approx 2\%$ ), оливин ( $\approx 2\%$ ) и ильменит ( $\approx 1\%$ ). 95–97 % всего содержащегося в ММС скандия находится в фазе пироксена. Химический состав ММС представлен в таблице 1.3 [116]. Отходы ММС относятся к сложно вскрываемому типу сырья, так как имеют очень прочную кристаллическую структуру силикатной матрицы пироксена, что приводит к низкой эффективности выщелачивания скандия классическими гидрометаллургическими методами.

Таблица 1.3 – Химический состав отходов ММС [116]

Соединение	Содержание, масс. %	Соединение (элемент)	Содержание, масс %
SiO <sub>2</sub>	45	Na <sub>2</sub> O	0,9
CaO	20,3	TiO <sub>2</sub>	0,67
MgO	13,85	MnO	0,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,35	K <sub>2</sub> O	0,1
FeO	3,95	Sc	70–140 (г/т)

Сотрудниками ВНИИХТ была разработана схема по сернокислотному извлечению скандия из хвостов ММС с получением черного концентрата. Согласно представленной в работах [117, 118] технологии, на первом этапе проводится обогащение пироксенового концентрата путем измельчения руды в мельницах, классификации, мокрой магнитной сепарации, сгущения и обогащения на концентрационных столах. Обогащённый пироксеновый концентрат, содержащий от 0,01–0,014 % скандия, обрабатывали раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 150–300 г/дм<sup>3</sup> при повышенной температуре в течение 4–6 часов. Скандий при такой обработке в раствор не переходит. Затем проводится вторая стадия сернокислотной обработки пироксена с добавкой в сернокислый раствор кремнефторида натрия (КФН) в количестве около 40 кг/т отходов. Степень выщелачивания скандия при таких условиях достигает 70 %. Из сернокислого раствора скандий извлекается экстрагентом, состоящим из смеси Ди2ЭГФК и инертного

разбавителя с последующей твердофазной рекстракцией раствором, состоящим из смеси 20 %  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и 1 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ . После промывки и фильтрации осадка, концентрат содержит от 2 до 3 % скандия. Сквозное извлечение составляет примерно 65 %. На следующем этапе проводится гидрометаллургическая перечистка черного концентрата с получением оксида скандия с чистотой 99 %. Схема перечистки черного концентрата изображена на рисунке 1.16.

В работе [119] предложена схема переработки хвостов ММС без добавления в систему фтора. Увеличение эффективности выщелачивания скандия серной кислотой из отходов ММС достигается за счет того, что на первом этапе диопсид подвергается механической обработке (механоактивации) с разрушением кристаллической структура силикатной матрицы. После проведения механоактивации отходов ММС степень выщелачивания скандия серной кислотой увеличивается до 90–95 %. Процесс выщелачивания скандия проводят в одну стадию при температуре 90–105 °С раствором серной кислоты с концентрацией 150–300 г/дм<sup>3</sup> в течение 5–6 ч. После охлаждения и фильтрации полученной пульпы, из фильтрата, с помощью фосфорсодержащих экстрагентов, экстрагируют скандий. Для извлечения скандия из насыщенной органической фазы проводится твердофазная рекстракция с использованием карбонатно-щелочного раствора. Полученный таким образом черновой концентрат скандия (2–4 % Sc) перерабатывают по экстракционной схеме, изображенной на рисунке 1.16.

В диссертации [120] представлена ещё одна принципиальная схема по извлечению скандия из хвостов ММС, приведенная на рисунке 1.17. Согласно этой схемы на первом этапе также проводится механоактивация хвостов МСС на промышленных аппаратах МПЗ-МП6 и Активатор 500 (5000), что обеспечивает 90%-ную аморфизацию кристаллической структуры. Последующее выщелачивание скандия проводится серной кислотой с концентрацией 150–300 г/дм<sup>3</sup> при температуре 95–105 °С в течение 5 часов. Экстракция скандия из сернокислых растворов выщелачивания проводится в 10–15 ступенчатом противоточном каскаде смесью, состоящей из 0,5 М Д2ЭГФК и 0,5 М сульфат МТАА, в присутствии гидрофобизирующей добавки ГКЖ-11П. В этих условиях степень очистки скандия от железа, титана и ванадия составляет более 95 %, от кальция и титана – 80 %, от кремния – 63,5 %. Концентрация скандия в насыщенной органической фазе может быть в 5–50 раз выше, чем концентрация скандия в исходном водном

растворе. Реэкстракция скандия реализуется в твердофазном варианте, карбонатно-щелочным раствором, состоящим из 12 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 1 %  $\text{NaOH}$ , при соотношении О:В=2:1 за две ступени противоточного каскада.

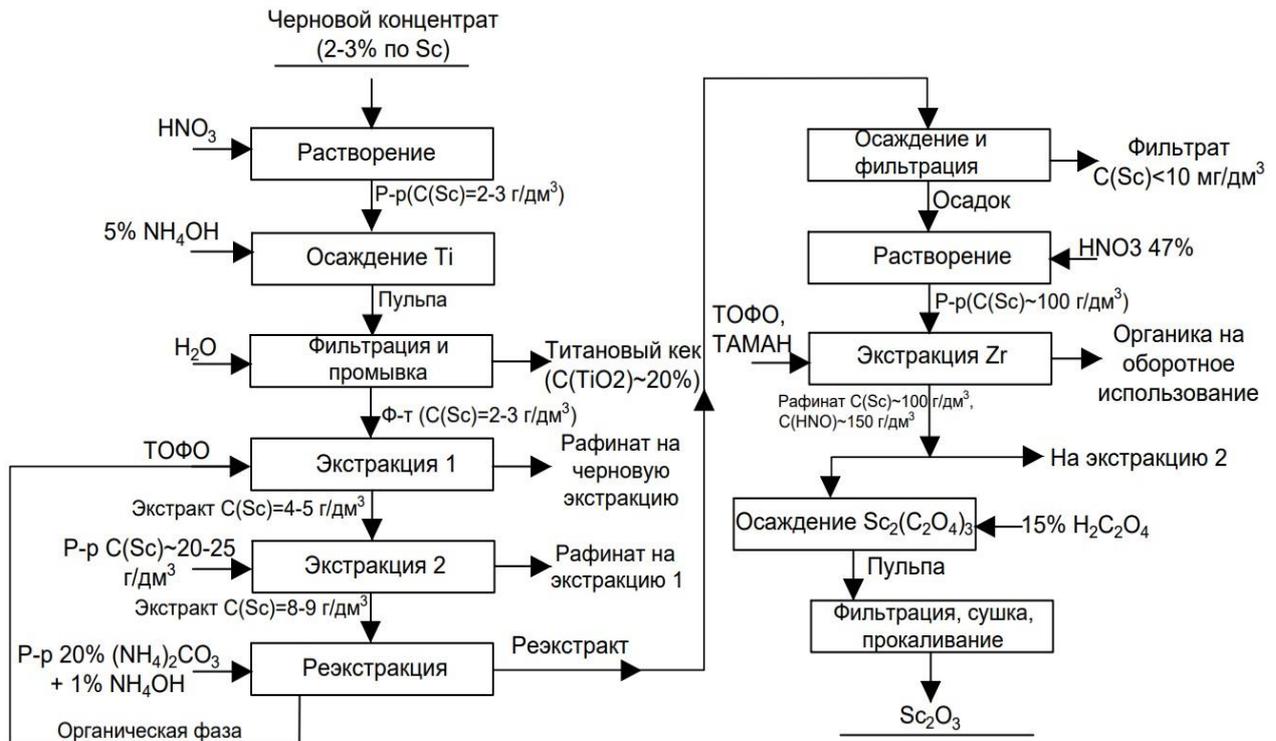


Рисунок 1.16 – Принципиальная схема получения  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  из черного концентрата

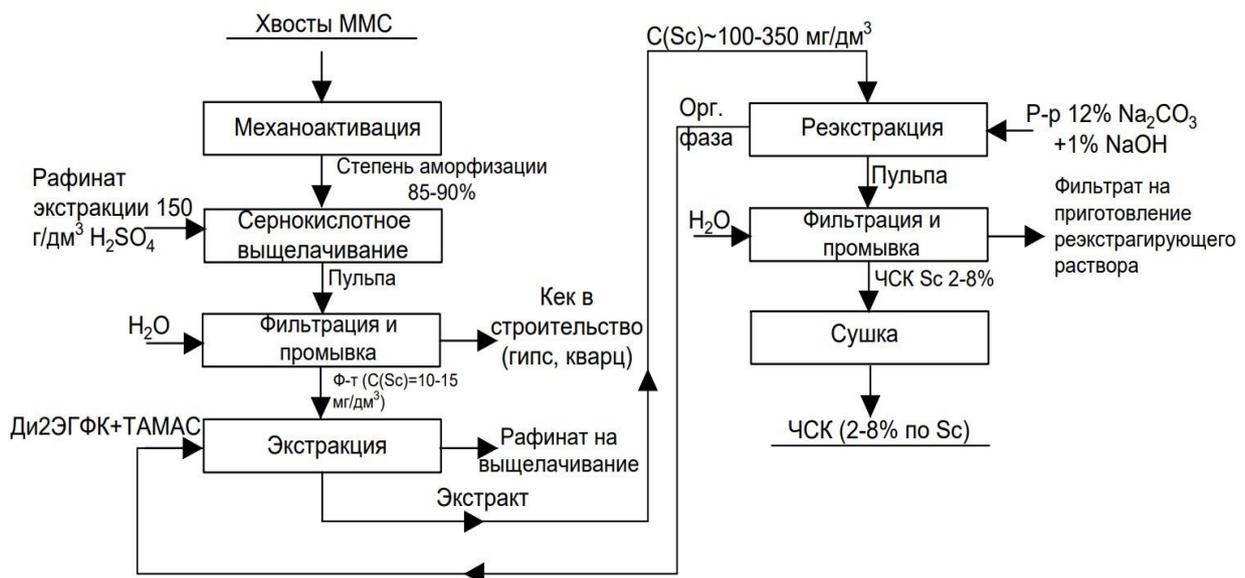


Рисунок 1.17 – Принципиальная схема извлечения скандия из отходом ММС

## Выводы по главе 1

1. Растворы скважинного подземного выщелачивания урана и гидролизной серной кислоты являются одними из наиболее перспективных источников скандия в России, поскольку в них скандий уже находится в растворенном состоянии, а сами они являются неотъемлемой частью технологических цепочек, в которых они образуются или используются.

2. Для эффективного извлечения скандия из кислых технологических растворов целесообразно применять экстракционные и сорбционные гидрометаллургические методы. Для извлечения скандия из возвратных растворов СПВ урана более предпочтительным видится использование сорбционных схем концентрирования как на классических ионообменных смолах, так и на ТВЭКСах. Одна из таких схем с использованием ТВЭКС была успешно внедрена на действующем предприятии АО «Далур». Из растворов ГК извлечение и концентрирование скандия целесообразней проводить с использованием экстракционного способа ввиду того, что концентрация скандия, в таких растворах имеет относительно высокое значение.

3. Обзор, представленных в литературе принципиальных блок-схем извлечения скандия из растворов ГК, показал, что самым распространенным способом является экстракционное концентрирование скандия с использованием Ди2ЭГФК, так как этот экстрагент является наиболее селективным по отношению к скандию. Так же при переработке обогащенного по скандию концентрата до относительно чистого оксида некоторые авторы предлагают использовать нейтральные фосфорорганические экстрагенты.

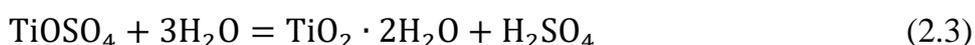
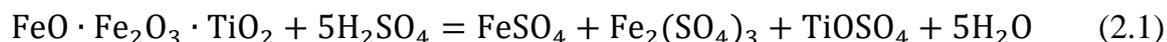
4. Поскольку в России на данный момент нет действующих производств по извлечению скандия из ГК, то поиск новых способов извлечения и концентрирования скандия является весьма актуальной задачей.

## 2 ИСХОДНЫЕ МАТРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

### 2.1 Исходные материалы

#### 2.1.1 Гидролизная серная кислота

Сырьем для производства пигментного диоксида титана служит ильменитовая руда, которая в основном состоит из оксидов железа и титана. Также в руде присутствуют примеси кремния, алюминия, циркония, магния, марганца, кальция, ванадия, хрома и других элементов. Переработка ильменитовой руды по сульфатной схеме при производстве пигментного диоксида титана состоит из следующих стадий [2]: разложение ильменитовой руды, содержащей 40–60 масс. %  $\text{TiO}_2$  при температуре 190–220 °С (реакция 2.1); восстановление ионов Fe (III) до Fe (II) металлическим железом по реакции (2.2); гидролиз сульфата титана, протекающий по реакции (2.3); термическая обработка осадка (реакция 2.4).



При переработке  $\text{TiO}_2$  таким способом, основными отходами являются кремнегелевый шлам, 20 % и 10 % растворы серной кислоты. На каждую тонну произведенного  $\text{TiO}_2$  образуется 5–7 тонн 20 % и 5–8 тонн 10 % серной кислоты. В таблице 2.1 представлен средний элементный состав гидролизной серной кислоты [121, 2, 100, 102].

Таблица 2.1 – Средний элементный состав гидролизной серной кислоты

Элемент	Концентрация, г/дм <sup>3</sup>	Элемент	Концентрация, г/дм <sup>3</sup>
Fe	20,00–40,00	Si	0,01–0,03
Ti	1,50–2,50	Zr	0,03–0,04
Mg	0,20–0,30	Al	0,03–1
Ca	0,10–0,20	Mn	2,00–3,00
V	0,02–0,03	Sc	0,015–0,02
Cr	0,1–0,5	Сумма РЗЭ	0,03–0,04

Концентрация свободной серной кислоты составляет 200–300 г/дм<sup>3</sup>

Регенерация и возврат в технологическую схему гидролизной серной кислоты, образующейся в процессе производства  $TiO_2$ , является весьма трудоемкой и энергозатратной, с экономической точки зрения, задачей и поэтому, как правило, такую кислоту сливают в специальные кислотонакопители, в которых поддерживается определенная концентрация серной кислоты.

На полуострове Крым в городе Армянске расположено предприятие, которое занимается производством пигментного диоксида титана из ильменитового концентрата по сульфатной схеме. Исходя из данных, представленных в докладах о состоянии и охране окружающей среды на территории республики Крым, ежегодно, данное предприятие, выпускает 75–80 тыс. тонн двуоксида титана и 19,5 тыс. тонн серной кислоты [122, 123]. С учётом того, что на 1 тонну  $TiO_2$ , образуется около  $10\text{ м}^3$  гидролизной серной кислоты, то за год предприятие сбрасывает в кислотонакопитель примерно 800 тыс.  $\text{м}^3$  кислоты. Такое кислотное озеро, расположенное в непосредственной близости залива Сиваш, значительно ухудшает экологическую обстановку в данном регионе. На рисунке 2.1 представлена фотография, на которой изображен пример кислотонакопителя куда сбрасывается гидролизная серная кислота [124].



Рисунок 2.1 – Кислотонакопитель ГК [124]

Гидролизная серная кислота, образующаяся в ходе технологического процесса получения  $TiO_2$ , представляет собой мутный, горячий раствор тёмно-зелёного цвета. При

отстаивании и остывании в растворе ГК выпадает осадок. Содержание твердых взвесей в исходном растворе ГК составляет 200–250 мг/дм<sup>3</sup>. В таблице 2.2 представлен состав приготовленного для исследований модельного раствора гидролизной кислоты.

Таблица 2.2 – Состав модельного раствора гидролизной серной кислоты

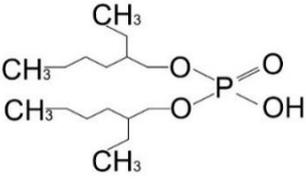
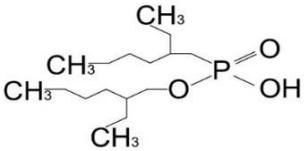
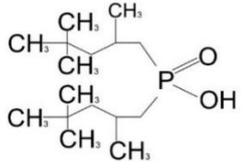
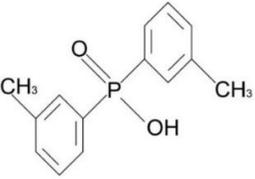
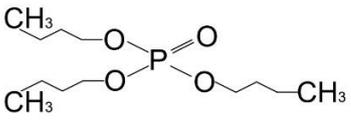
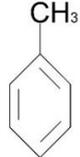
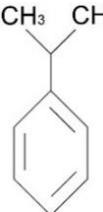
Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>					Концентрация, г/дм <sup>3</sup>
Sc	Fe	Zr	Ti	Th	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
21,6	27261,25	33,4	2145,5	4,2	200

### 2.1.2 Экстрагенты

Для проведения исследований по экстракционному извлечению скандия из сернокислых водных растворов использован класс кислотных фосфорорганических (ФОК) экстрагентов. В работе представлены исследования по экстракции скандия органическими кислотами – ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) производства Shanghai Boer Chemical Reagents CO., Ltd., моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислотой (P507) производства Shanghai Macklin Biochemical Technology Co., Ltd., бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислотой (Суанех 272) производства Vide Pharmatech, Ltd. и ди(толил)фосфиновой кислотой (ДТФК), синтезированной в УрФУ. В качестве разбавителя для экстрагентов Д2ЭГФК, P507 и Суанех 272 использовали индустриальный растворитель Shellsol D60 производства Shell Chemicals, представляющий собой деароматизированный нефтяной дистиллят с высокой степенью очистки. Для разбавления ДТФК использовали толуол производства АО «ЭКОС-1» и кумол (изопропилбензол) производства Thermo Scientific. Основные параметры используемых в работе органических кислот и растворителей представлены в таблице 2.3

Экстрагент ДТФК в исходном виде при комнатной температуре имеет коричневый цвет и находится в твердом, стекловидном состоянии. Для приготовления исследуемых образцов, твердый экстрагент ДТФК, находящийся в стеклянной банке, нагревали на водяной бане при температуре 50 °С в течение 20–30 мину. Нагретый экстрагент переходил из твердого агрегатного состояния в очень вязкое жидкое состояние. С помощью стеклянной палочки отбирали необходимую массу нагретого экстрагента и помещали в чистый стеклянный стакан, после чего в стакан добавляли заданный объем толуола или кумола и перемешивали полученную смесь до полного растворения ДТФК.

Таблица 2.3 – Характеристика экстрагентов и органических растворителей

Растворитель	Брутто-формула	Структурная формула	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Молекулярный вес, г/моль
Д2ЭГФК	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P		0,976	322,43
P507	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>3</sub> P		0,950	306,40
Суанех 272	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> P		0,916	290,40
ДТФК	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> P		–	246,24
ТБФ	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> P		0,976	266,32
Shellsol D60	C <sub>10</sub> –C <sub>12</sub> парафины и нафтены	–	0,786	162,00
Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		0,867	92,14
Кумол	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>		0,862	120,19

### 2.1.3 Сорбенты

Для исследования поведения скандия, циркония и титана при сорбции их из сернокислых растворов использованы аниониты производства Purolite Inc, представленные в таблице 2.4. Особенностью анионита RUA21207 является его монофункциональность. Содержание бензиламинных групп не менее 98 %.

Таблица 2.4 – Типовые физические и химические характеристики ионитов

Ионит	Структура полимера	Внешний вид	Функциональная группа	Товарная ионная форма
Purolite S106	Эпоксидный	Золотистые, желтые гранулированные частицы	Полиамины	Свободный амин
Purolite A830	Макропористый полиакриловый сшитый дивинилбензолом	Сферические зерна	Комплексный амин	ОН <sup>-</sup> -форма
Purolite RUA21207	Макропористый полистирольный сшитый дивинилбензолом	Сферические зерна	Первичный амин	ОН <sup>-</sup> -форма

В исследованиях использовали иониты в  $\text{SO}_4^{2-}$  форме в воздушно-сухом состоянии. Иониты перед исследованием переводили в сернокислую форму путем контакта их с раствором серной кислоты ( $100 \text{ г/дм}^3$ ) в течение 24 часов с последующей промывкой дистиллированной водой до достижения рН фильтрата, близкого к нейтральному.

Карбонат циркония и сульфат титанила, используемые при исследовании сорбции металлов, содержали 99 % основного вещества. В опытах использована серная кислота квалификации «ч.д.а.». Модельные растворы готовили на воде, очищенной с помощью системы очистки Synergy, Millipore.

### 2.2 Методы исследования

Лабораторные исследования по экстракции Sc, Ti, Zr и Fe проводили в пробирках для центрифугирования или стеклянных химических стаканах. Смешение фаз

осуществлялось ротационным перемешивающим устройством, магнитной мешалкой или верхнеприводной мешалкой. Перемешивание фаз проводили в течение 15 минут. Разделение фаз после экстракции осуществляли в стеклянных делительных воронках.

Для изучения селективного извлечения и концентрирования скандия из сернокислых водных растворов были приготовлены индивидуальные модельные растворы скандия, титана, циркония и железа с концентрацией по каждому элементу 1 г/дм<sup>3</sup>. Модельные растворы готовили путем растворения необходимой навески соли исследуемого металла в серной кислоте. Для приготовления модельных растворов использовали: оксид скандия ТУ 95.148-77, карбонат циркония ТУ 335-97 Марка А, сульфат железа (III) CAS: 10028-22-5, сульфат титанила CAS: 123334-00-9.

Коэффициент распределения ионов металла при равных объемах водной и органической фаз рассчитывали по уравнению:

$$D = \frac{C_{\text{Me}}^{\text{орг}}}{C_{\text{Me}}^{\text{водн}}} \quad (2.5)$$

Где  $C_{\text{Me}}^{\text{орг}}$  - равновесная концентрация ионов металла в экстрагенте после экстракции, г/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{Me}}^{\text{водн}}$  - равновесная концентрация ионов металла в водном растворе после экстракции, г/дм<sup>3</sup>.

При изучении влияния концентрации серной кислоты на экстракцию изучаемых элементов готовили индивидуальные модельные растворы с концентрацией на металл 1 г/дм<sup>3</sup>, содержащие 10, 50, 150, 200, 250 г/дм<sup>3</sup> по серной кислоте. Экстракцию проводили при соотношении О:В=1:1.

Экспериментальные данные, необходимые для построения изотерм экстракции скандия, получены с использованием модельных индивидуальных растворов, содержащих 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 г/дм<sup>3</sup> металла, при соотношениях О:В равных 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:5.

Зависимость логарифмов коэффициентов распределения скандия от равновесного рН раствора снимали с использованием модельных водных растворов, содержащих 1 г/дм<sup>3</sup> Sc, кислотность в которых регулировали путем добавления концентрированного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Равновесный рН измеряли с помощью стационарного рН метра S220-Kit

SevenCompact (Mettler Toledo) используя хлор-серебряный электрод LE438 (Mettler Toledo).

Зависимости логарифмов коэффициентов распределения скандия от логарифмов концентраций экстрагентов получены при использовании ФОК различных исходных концентраций при соотношении О:В=1:1. Используемый в экспериментах, модельный раствор содержал 1 г/дм<sup>3</sup> Sc и 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Для определения коэффициентов уравнения реакции экстракционного извлечения скандия применяли метод анализа угловых коэффициентов (метод сдвига равновесия) [125]. Суть данного метода состоит в построении экспериментальных зависимостей логарифма коэффициента распределения от рН среды и от логарифма равновесной концентрации экстрагента. Значения угловых коэффициентов будут соответствовать стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции экстракции.

Влияние температуры на экстракцию скандия на фосфорорганических кислотах исследовали при концентрации серной кислоты в исходном модельном растворе 200 г/дм<sup>3</sup>. Концентрация скандия в модельном растворе составляла 1 г/дм<sup>3</sup>, а концентрация каждого используемого экстрагента составляла 0,2 моль/дм<sup>3</sup>. Исследования проводили при отношении О:В=1:1. Температуру процесса экстракции регулировали с помощью плитки–магнитной мешалки ИКА RH Digital работающей в связке с термощупом ИКА ETS-D5.

Исследования по селективному извлечению скандия из растворов гидролизной кислоты проводили с использованием модельного раствора, который готовили путем смешения необходимых объемов индивидуальных модельных растворов исследуемых элементов, приготовленных ранее. Состав модельного раствора ГК представлен в таблице 2.2.

Исследование сорбции Sc, Zr и Ti проводили в статическом и динамическом режимах из модельных растворов. Концентрация металлов при сорбции в статическом режиме составляла 1 г/дм<sup>3</sup>. Концентрация серной кислоты в опытах составляла, г/дм<sup>3</sup>: 25, 50, 100, 150 200. При этом навеску сорбента массой 0,4 г приводили в контакт с 40 см<sup>3</sup> раствора, выдерживали при температуре 20±2 °С и постоянном перемешивании до установления равновесия. Момент установления равновесия фиксировали по постоянству концентрации элемента в растворе. После окончания эксперимента твердую и жидкую фазу разделяли.

Исследование сорбции скандия, циркония и титана в динамическом режиме проводили непосредственно из растворов, полученных при растворении концентрата скандия в серной кислоте. Через колонку, содержащую 5 см<sup>3</sup> сорбента, пропускали раствор с объемной скоростью 10 см<sup>3</sup>/ч. Постоянство подачи раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса Masterflex L/S. Пробоотбор осуществляли через равные промежутки времени (1 час) с использованием системы сбора фракций OMNICOLL.

Десорбцию Sc, Zr и Ti проводили в статическом режиме. Навеску сорбента, насыщенного металлом, массой 0,5 г приводили в контакт с 5 см<sup>3</sup> раствора, выдерживали при температуре 20±2 °С и постоянном перемешивании до установления равновесия. Момент установления равновесия фиксировали по постоянству концентрации элемента в растворе. После окончания эксперимента твердую и жидкую фазу разделяли.

Сорбционное равновесие изучали при температуре 20±2 °С в статических условиях методом переменных масс сорбента при постоянной концентрации раствора. Сорбцию элементов осуществляли из растворов, содержащих 1 г/дм<sup>3</sup> соответствующего металла и 25 г/дм<sup>3</sup> серной кислоты. При этом навеску сорбента приводили в контакт с 10 см<sup>3</sup> раствора, выдерживали при заданной температуре и постоянном перемешивании до установления равновесия. Момент установления равновесия фиксировали по постоянству концентрации элемента в растворе. Равновесные фазы разделяли фильтрованием. Для описания равновесия сорбции использовали известные модели Ленгмюра, Фрейндлиха [126].

Исследование кинетики сорбции проводили из сернокислых растворов, содержащих 1 г/дм<sup>3</sup> соответствующего металла и 25 г/дм<sup>3</sup> серной кислоты методом ограниченного объема состава. Оптимальное соотношение смолы и раствора установили по данным, полученным из изотермы сорбции. Эксперименты проводили в статических условиях при заданной температуре. Навеску сорбента приводили в контакт с раствором и перемешивали верхнеприводной мешалкой. Пробоотбор проводили через определенные промежутки времени. Суммарный объем отобранных проб за время эксперимента не превышал 5 % от исходного объема раствора.

### **2.3 Методики анализа**

Для анализа состава растворов использовали метод масс-спектрометрии с

индуктивно-связанной плазмой (NEXION 350X ICP-MS, PerkinElmer). При этом анализируемая проба разбавлялась до концентрации 1–10 мкг/дм<sup>3</sup> [127].

Твёрдые осадки анализировали волновым рентгенофлуоресцентным методом с использованием спектрометра ARL ADVANT'X 4200W (Termo Scientific, Швейцария) [128].

Исследование физических и химических свойств твердых образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с использованием аналитического комплекса Merlin (Carl Zeiss, Германия).

Элементный анализ методом РСМА проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра X-MaxN 150 (Oxford Instrumets, Великобритания) с пространственным разрешением около 1 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и спектральным разрешением 125 эВ на линии Mn K $\alpha$ . Обработку полученных данных проводили с использованием программных пакетов SmartSEM (CarlZeiss, Германия), Aztec (Oxford, Великобритания).

ИК спектры исследуемых твёрдых образцов ионообменных смол и жидких образцов экстрагентов снимали на спектрометре Vertex-70 (Bruker Corporation, США). Исследуемые образцы сорбентов измельчали, прессовали в виде таблетки с KBr в качестве фона. Навеску бромида калия массой 0,3 грамма истирали с исследуемым образцом (в массовом соотношении 100:1) в агатовой ступке до получения однородного порошка. Порошок прессовали при помощи вакуумного пресса Spescas под нагрузкой 7 тонн. Полученную таблетку помещали в камеру прибора. Образцы экстрагентов, а именно несколько капель, помещали между двух окон для кювет из KBr диаметром 32 мм. Съёмку спектров поглощения вели в диапазоне от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>. Спектры обрабатывали при помощи программного обеспечения Opus Version 6.5.

Радиометрические измерения были выполнены с использованием: гамма-бета-спектрометра МКС-АТ 1315 («Атомтех», Беларусь); радиометра для измерения малых активностей УМФ-2000 с детектором 450 кв. мм («Доза», Россия); Альфа-спектрометр с полупроводниковым поверхностно-барьерным детектором Мультирад-АС (НТЦ «Амплитуда», Россия).

### 3 СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

#### 3.1 Формы ионных состояний скандия и примесных элементов в сернокислых растворах

Гидролизная серная кислота (ГК) представляет собой многокомпонентный водно-солевой раствор, показатель рН которого может варьироваться в диапазоне значений от  $-0,4$  до  $0$ . Усредненный элементный состав ГК был представлен в таблице 2.1. Используя программу Spna, позволяющую, с помощью встроенной библиотеки базы данных, рассчитывать диаграммы химического равновесия ионных форм для водных систем, получены зависимости долей ионных форм Sc, Ti, Zr и Fe в зависимости от изменения концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  среды, при заданной концентрации металла в растворе. Полученные графики распределения мольных долей ионных форм исследуемых металлов представлены на рисунке 3.1.

В соответствии с полученными графиками зависимостей долевого распределения, скандий в сернокислых растворах может находиться в форме  $\text{Sc}^{3+}$  при концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-} \leq 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, а при большей концентрации сульфат ионов в растворе будут преобладать ионные формы  $\text{ScSO}_4^+$  и  $\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-$ . Ионы железа в растворах ГК в основном находятся в двухвалентном состоянии, однако небольшая его часть (примерно 10 % от общей концентрации), находится в трехвалентном состоянии [101]. Из представленных на рисунке 3.1 диаграмм состояния следует, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  присутствуют в растворе при концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-} \leq 1$  моль/дм<sup>3</sup>, при больших концентрациях сульфат ионов также будут преобладать формы  $\text{FeSO}_4^+$  и  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ , что хорошо согласуется с расчетам, полученным при использовании математической модели комплексообразования железа в сульфатных растворах [129]. Титан в сернокислых растворах может находиться в трех ионных формах:  $\text{TiO}^{2+}$ , нейтральная форма  $\text{TiOSO}_4$  и  $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ . Цирконий в сернокислых растворах при концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-} \leq 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> может быть представлен двумя ионными формами –  $\text{Zr}_3(\text{OH})_9^{3+}$  и  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{15}^+$ , при концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  от  $10^{-2}$  до  $1$  моль/дм<sup>3</sup> в растворе присутствует нейтральная форма  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ , а при концентрации сульфат ионов  $\geq 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> в растворе будет преобладать комплекс  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ .

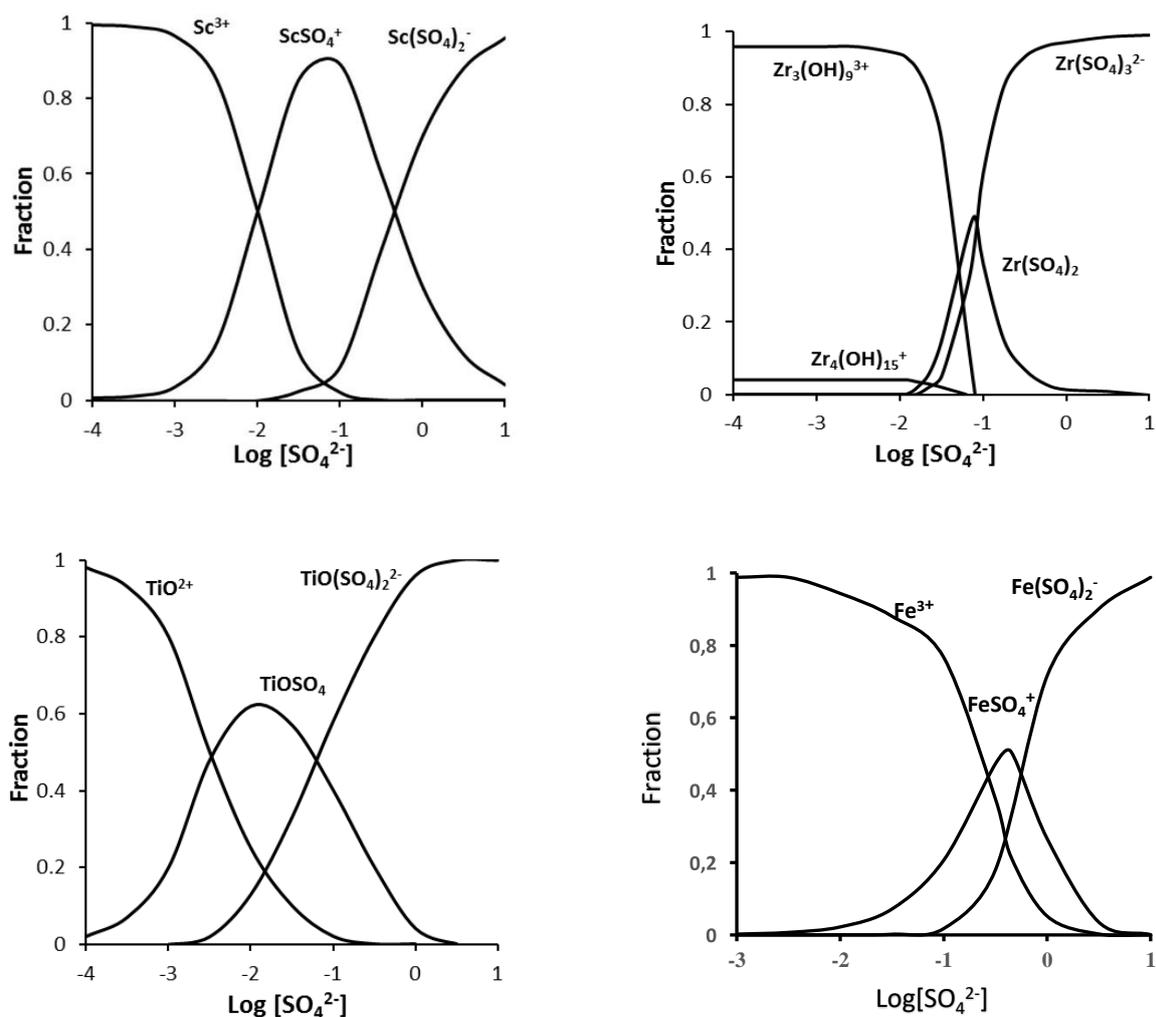


Рисунок 3.1 – Влияние концентрации сульфат-ионов на распределение ионных форм Sc, Zr, Ti и Fe

### 3.2 Экстракция скандия из сернокислых растворов фосфорсодержащими экстрагентами

В связи с тем, что в литературных источниках представлена различная информация о том в какой форме происходит экстракционное извлечение ионов скандия из сернокислых водных растворов фосфорнокислыми экстрагентами, были выполнены исследования по влиянию pH сернокислой среды на коэффициенты распределения скандия. На рисунке 3.2 представлены зависимости логарифмов коэффициентов распределения Sc от pH среды для 0,2 М экстрагентов, при экстракции из модельных сернокислых растворов.

Видно, что зависимость  $\text{Log}(D) - \text{pH}$  для всех исследуемых экстрагентов имеет прямолинейный характер с тангенсом угла наклона близким к значению 1. Это указывает

на то, что в процессе экстракционного извлечения катионов скандия из каждого участвующего в реакции димера ФОК в раствор вытесняется 1 ион водорода. Следовательно, можно сказать, что скандий, в такой экстракционной системе преимущественно экстрагируется в виде однозарядного катиона. Таким ионом по всей видимости является катион  $\text{ScSO}_4^+$ .

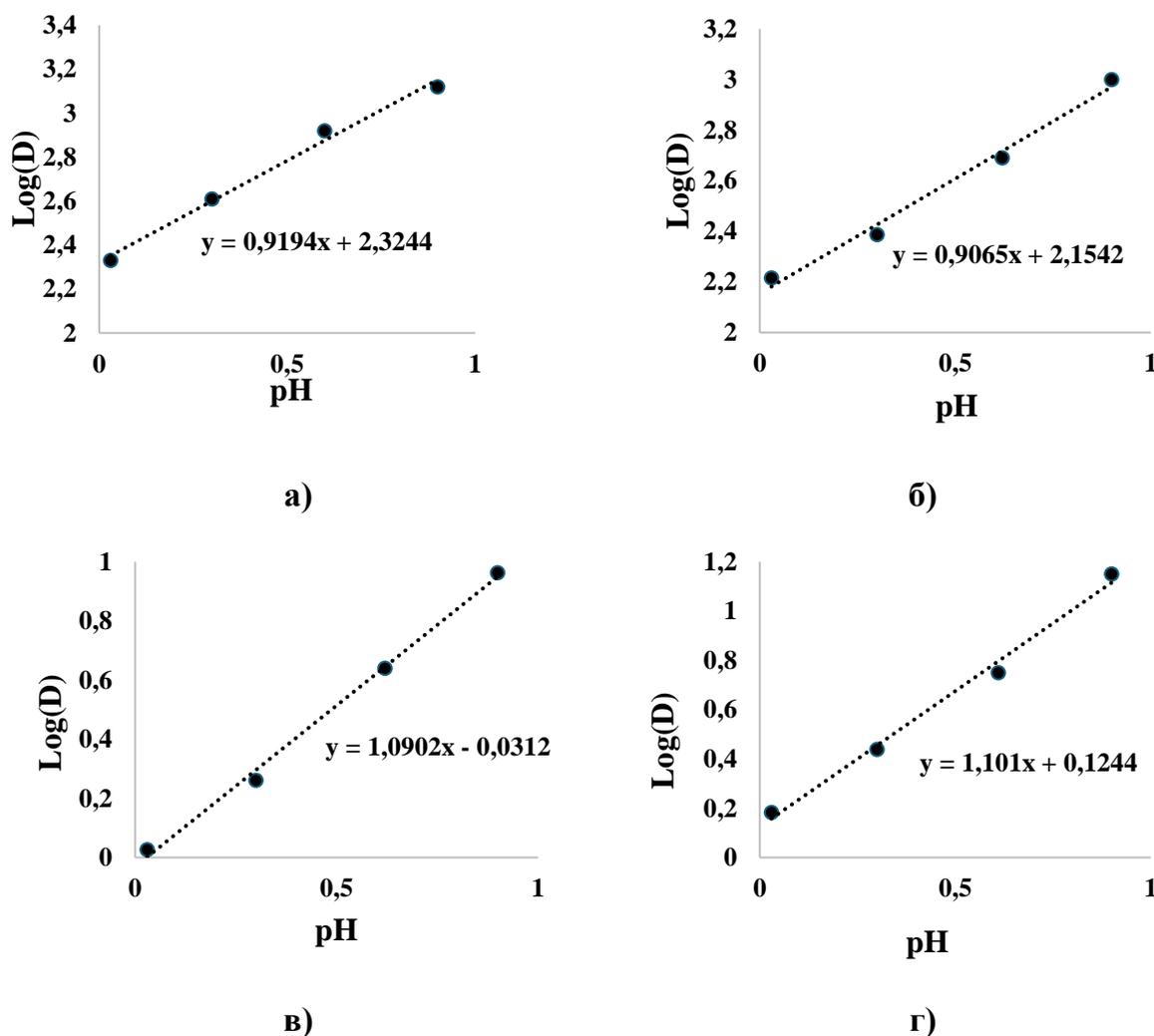


Рисунок 3.2 – Влияние pH среды на коэффициент распределения Sc при экстракции его из сернокислой среды экстрагентами: Д2ЭГФК (а); P507 (б); Cyanex 272(в); ДТФК (г)

Для установления количества участвующих в экстракции молекул ФОК, исследовано влияние концентрации экстрагента на извлечение скандия. Органические кислоты, как правило, находятся в полимеризованном, а чаще всего в димеризованном состоянии, что приводит к снижению экстракционной способности органических кислот вследствие того, что оба экстракционных центра  $-\text{PO}$  и  $-\text{OH}$  связываются между собой при

взаимодействии кислорода и водорода [130]. Авторы работы [131] отмечают, что экстрагент Ди2ЭГФК, разбавленный в керосине, находится в димерном состоянии при концентрации экстрагента от 0,5 до 3 моль/дм<sup>3</sup>. Такая степень ассоциации остается вплоть до концентрации экстрагента Ди2ЭГФК  $8 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. В виде мономера экстрагент находится только при значениях концентраций экстрагента менее чем  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. На рисунке 3.3 представлены графические зависимости логарифмов концентраций исследуемых экстрагентов от логарифмов коэффициентов распределения скандия.

Видно, что все зависимости  $\text{Log}(D)\text{--}\text{Log}(C(\text{ФОК}))$  имеют прямолинейный характер с тангенсами углов наклона близкими к значению 2. Это указывает на то, что в реакции экстракционного извлечения скандия из сернокислого раствора учувствуют две молекулы органической кислоты, что соответствует одной димеризованной молекуле экстрагента.

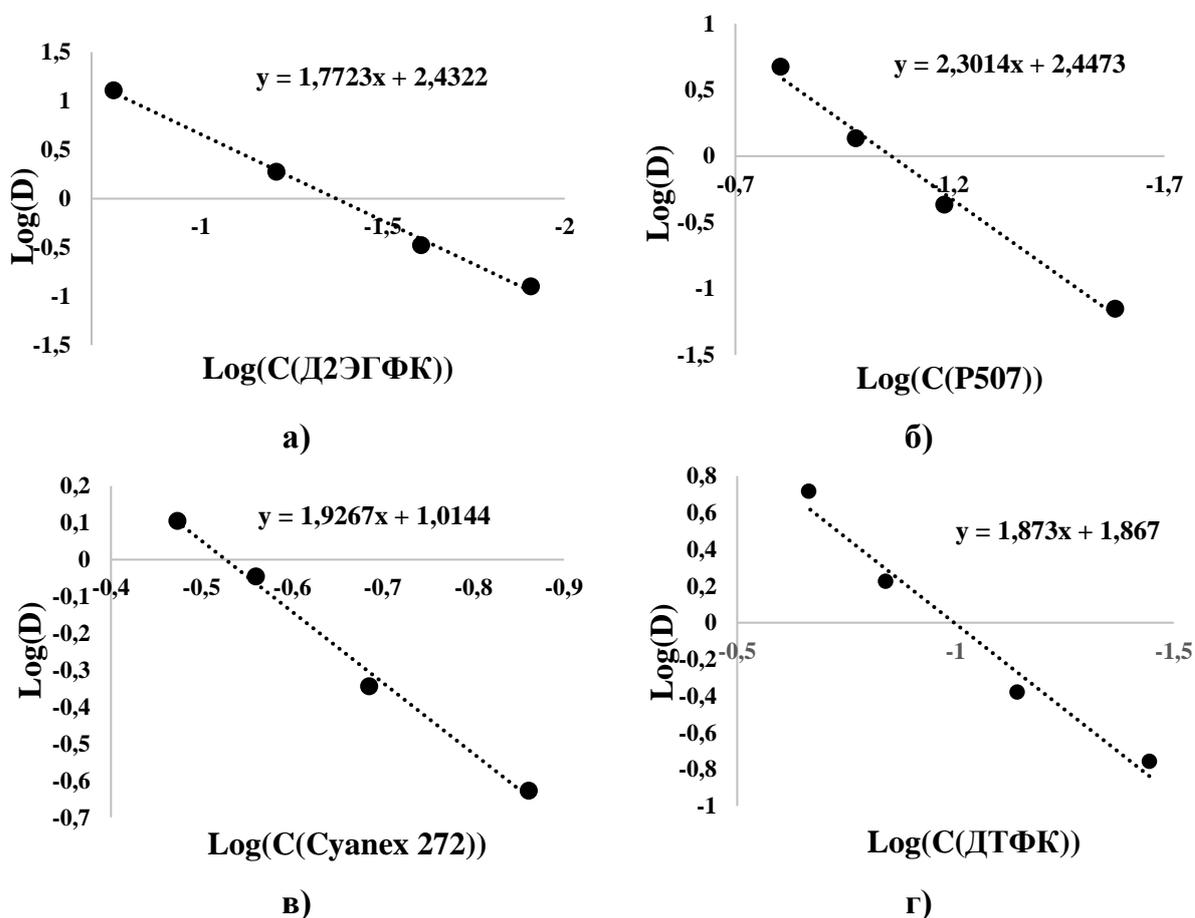
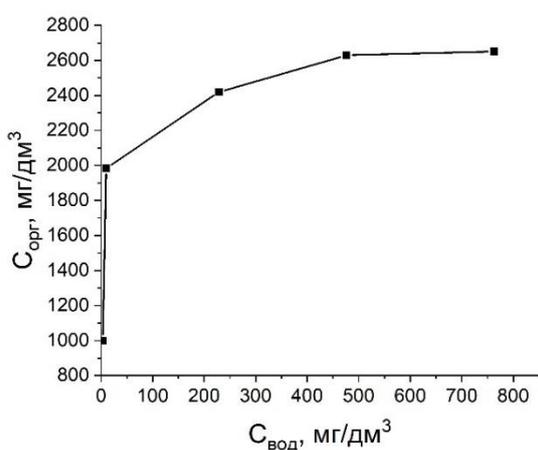
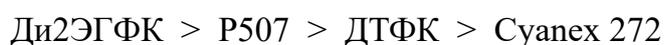
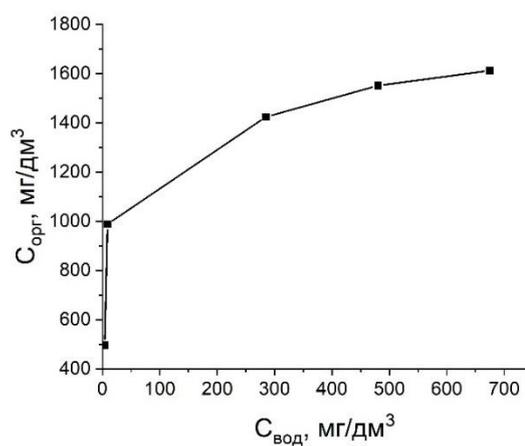


Рисунок 3.3 – Влияние концентрации экстрагента на коэффициент распределения скандия при экстракции его из сернокислой среды фосфорорганическими кислотами: Д2ЭГФК (а); P507 (б); Cyanex 272 (в); ДТФК (г)

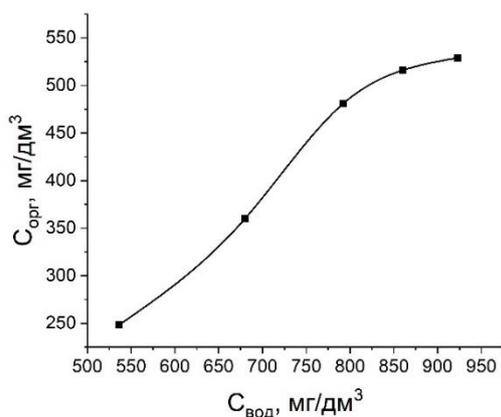
Дополнительную информацию о характере экстракции того или иного элемента можно получить из изотерм. Изотермы экстракции скандия построены на основании экспериментов, которые проводили при постоянных начальных концентрациях компонентов как в водной, так и в органической фазах, изменяя соотношения объемов органической и водной фаз (О:В). Концентрация каждого экстрагента при проведении экспериментов составляла 0,2 моль/дм<sup>3</sup>. Изотермы экстракции представлены на рисунке 3.4. Видно, что изотермы для всех использованных в работе экстрагентов имеют выпуклый вид, что указывает на селективность их к скандию. По максимальным значениям экстракции скандия фосфорсодержащие кислоты можно расположить в ряд:



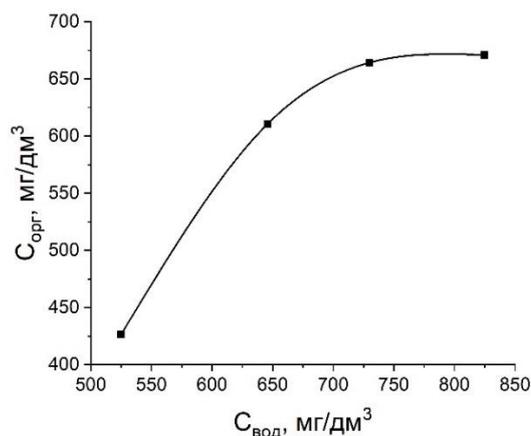
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.4 – Изотермы экстракции скандия экстрагентами: Д2ЭГФК (а); Р507 (б); Суанех 272 (в); ДТФК (г)

При насыщении 0,2 М Ди2ЭГФК скандием (более 2 г Sc/дм<sup>3</sup>) образуется трудно расслаиваемая густая эмульсия и разделение фаз проводили с помощью центрифуги. Также значительные затруднения в разделении фаз происходили и при полном насыщении экстрагента P507. Значения емкостей фосфиновых кислот Суапех 272 и ДТФК значительно ниже емкостей фосфорной и фосфоновой кислот. Полная емкость ДТФК немного больше, чем у Суапех 272.

Выводы о характере экстракции скандия из серноокислых растворов, использованными в работе экстрагентами подтверждаются данными ИК-спектроскопии, приведенными на рисунках 3.5 и 3.6. Дополнительно сняты ИК-спектры разбавителей, которые приведены на рисунке 3.7. Для описания спектров использовали справочные данные [132].

На ИК-спектре исходного 0,2 М Ди2ЭГФК, присутствует пик 1700 см<sup>-1</sup>, соответствующий колебаниям Р-ОН группы. После обработки экстрагента раствором серной кислоты 200 г/дм<sup>3</sup> пик смещается до значения частоты 1646 см<sup>-1</sup>, а после насыщения Ди2ЭГФК скандием наблюдается снижение интенсивности этого пика, что указывает на взаимодействие скандия с Р-ОН группой. На ИК спектрах Ди2ЭГФК до и после обработки раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup> также наблюдается пик при частоте 1213 см<sup>-1</sup>, который можно отнести к колебаниям Р=О группы, который при насыщении экстрагента скандием смещается до значения частоты 1180 см<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о выравнивании связей Р-О-Sc образующихся при замене катиона водорода в Р-ОН группе и координацией металла с группой Р=О. Также на всех ИК-спектрах Ди2ЭГФК имеется четкий пик при частоте 1040 см<sup>-1</sup> соответствующий ординарной связи Р-О.

ИК-спектры, полученные для экстрагента 0,2 М P507 существенно, не отличается от таковых для Ди2ЭГФК. Однако в спектрах P507 присутствует дополнительный пик с частотой 980 см<sup>-1</sup>, который соответствует колебаниям ОН группы. Интенсивность этого пика после насыщения P507 скандием заметно снижается, что указывает на взаимодействие скандия с данной группой. После насыщения P507 скандием на спектре появляется небольшой пик при частоте 1090 см<sup>-1</sup>, который соответствует валентным колебаниям связи S=O, что может указывать на экстракцию скандия в виде сульфатсодержащего комплексного иона.

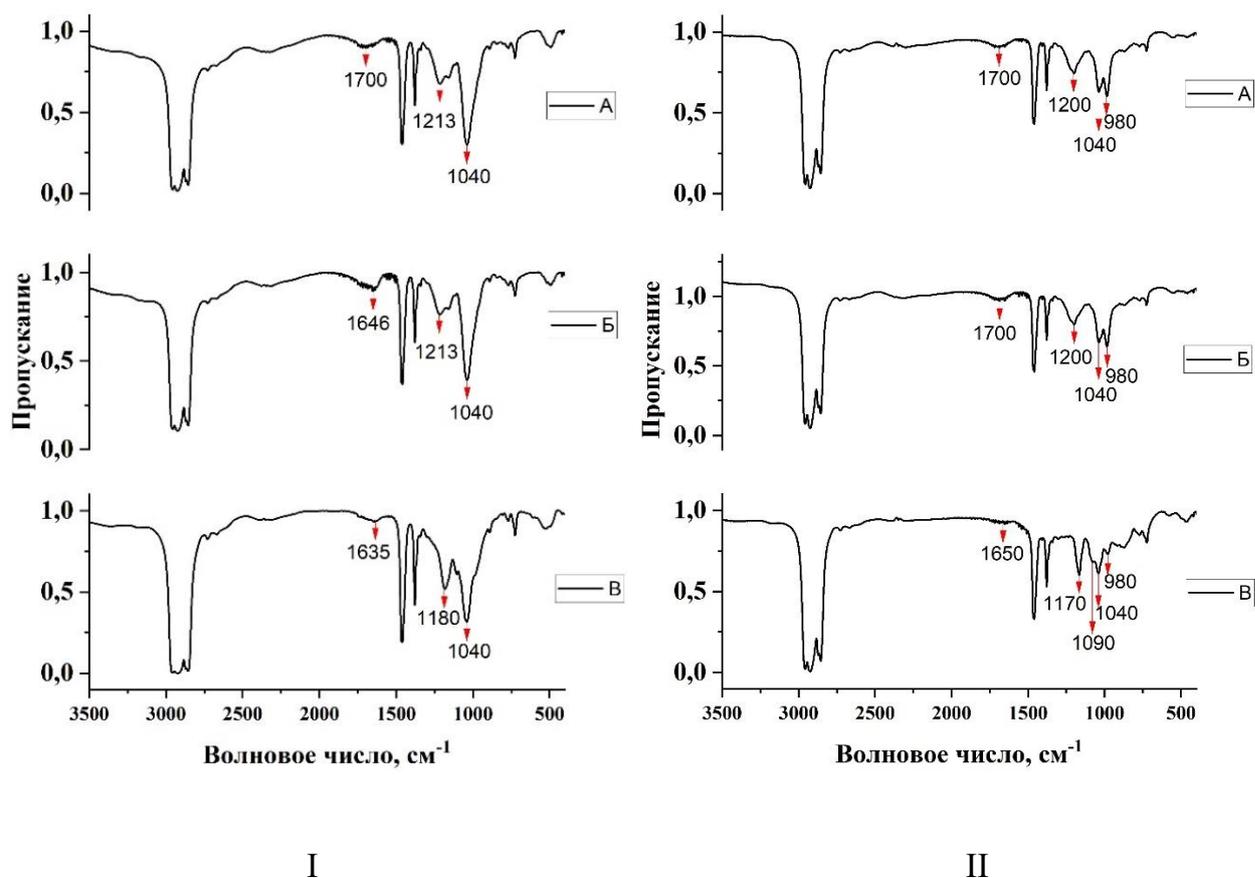


Рисунок 3.5 – ИК спектры 0,2 М Ди2ЭГФК(I) и 0,2 М P507(II) разбавленных Shelsoll D60: исходных (А); после обработки раствором 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при соотношении О:В=1:1 (Б); после обработки модельным раствором, содержащим 1 г/дм<sup>3</sup> Sc и 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при соотношении О:В=1:5 (В)

ИК-спектр насыщенного 0,2 М Суанех 272 практически не отличается от спектра исходного экстрагента до экстракции, однако в спектре экстрагента после насыщения немного снижаются интенсивности пиков при значениях частот 1700 и 960 см<sup>-1</sup>, что указывает на то, что скандий взаимодействует с ОН группой. Также можно отметить, что экстрагированный на Суанех 272 скандий не координируется с группой Р=О, о чем свидетельствует отсутствие изменений значения частоты пика 1240 см<sup>-1</sup> до и после экстракции. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что экстракция скандия на экстрагенте Суанех 272 протекает только по катионообменному механизму.

Для экстрагента ДТФК, на всех ИК-спектрах наблюдаются пики поглощения при частотах 700 и 760 см<sup>-1</sup>, которые относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям группы С-Н. Также на спектрах имеются пики соответствующие частотам

3030, 3060 и 3080  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащие валентным колебаниям С-Н бензольных колец. Присутствует пик при значении частоты 1600  $\text{cm}^{-1}$ , который характерен для валентных колебаний связи С=С бензольных колец. После насыщения ДТФК скандием, в ИК-спектре слегка уменьшается интенсивность пика с частотой 960  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на взаимодействие скандия с ОН группой. Пик с частотой 1177  $\text{cm}^{-1}$  сдвигается до значения частоты 1157  $\text{cm}^{-1}$ , что может свидетельствовать о выравнивании связей Р-О-Sc образующихся при замене катиона водорода в Р-ОН группе и координацией металла с группой Р=О.

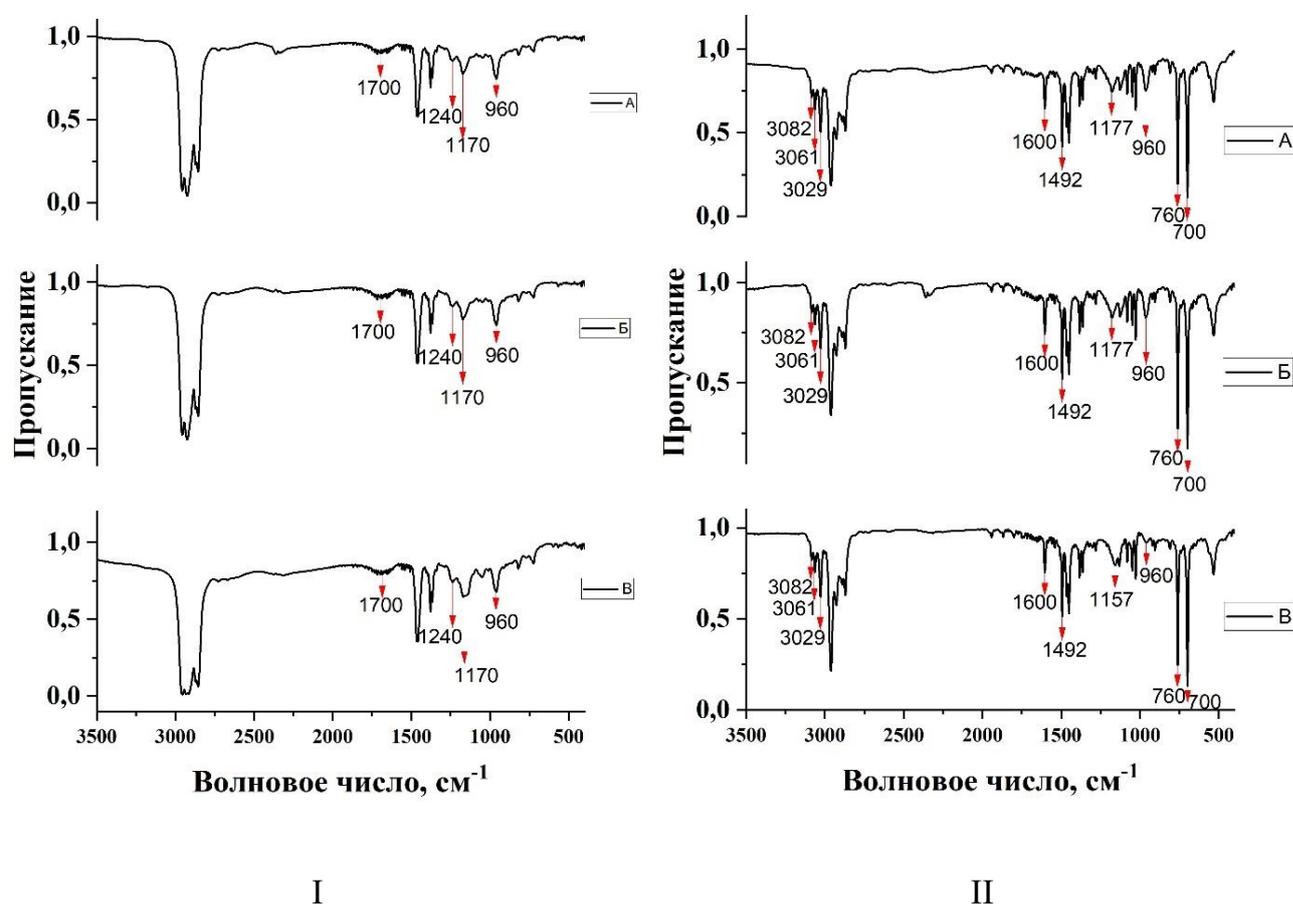


Рисунок 3.6 – ИК спектры 0,2 М Суанех 272 разбавленного Shelsoll D60 (I) и 0,2 ДТФК разбавленного в Кумоле (II): исходных (А); после обработки раствором 200  $\text{г/дм}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  при соотношении О:В=1:1 (Б); после обработки модельным раствором, содержащим 1  $\text{г/дм}^3$  Sc и 200  $\text{г/дм}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  при соотношении О:В=1:5 (В)

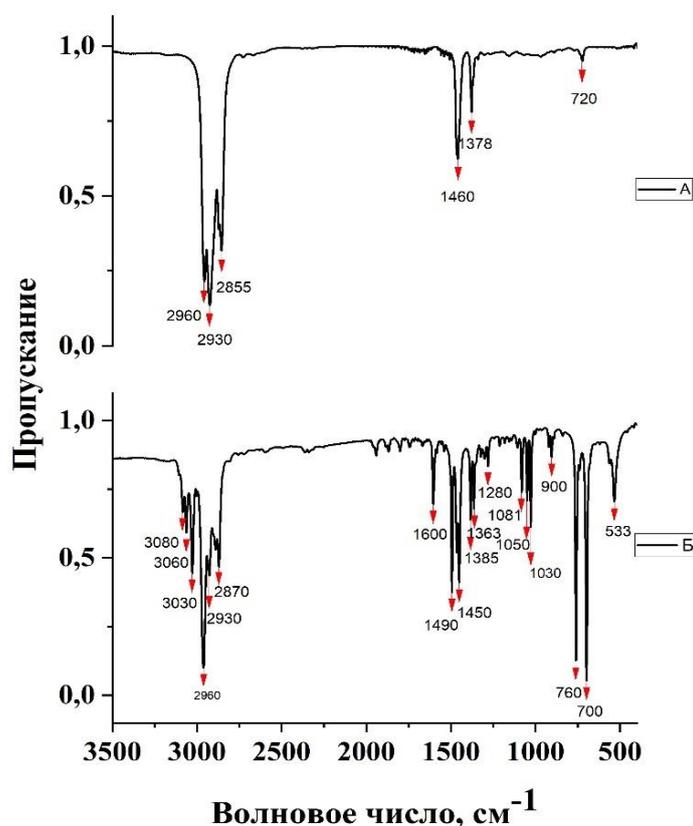


Рисунок 3.7 – ИК спектры растворителей: Shellsol D60 (А); Кумол (Б);

В соответствии с результатами проведенных исследований по определению коэффициентов уравнения реакции экстракции, а также, согласно полученным ИК-спектрам, можно сделать вывод, что при использовании фосфорной (Ди2ЭГФК) и фосфиновой (P507) органических кислот экстракция скандия из сернокислого раствора протекает как по катионообменному механизму, так и по донорно-акцепторному механизму с образованием хелатных комплексов. На рисунке 3.8 представлена возможная структурная формула хелата Ди2ЭГФК со скандием. Экстракция скандия на ДТФК также идет с образованием хелатов, а экстракция скандия на фосфиновой кислоте Суанех 272 протекает по катионообменному механизму.

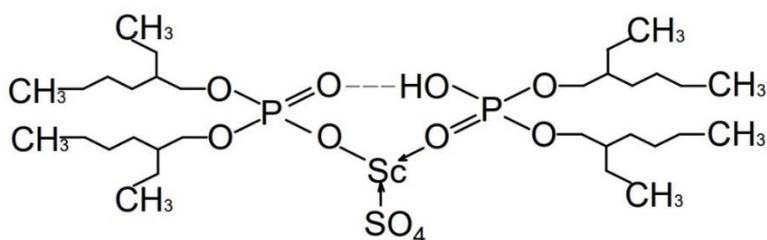


Рисунок 3.8 – Структурная формула комплексного соединения Sc и Ди2ЭГФК

### 3.3 Влияние концентрации серной кислоты на степень экстракции железа, титана, циркония и скандия

Поскольку в реальных скандийсодержащих сернокислотных растворах всегда присутствуют различные примесные элементы, концентрация которых, как правило, значительно превышает концентрацию скандия, провели дополнительные исследования по изучению экстракции скандия, железа, титана и циркония на фосфорсодержащих экстрагентах кислотного типа. Исследования были выполнены для экстрагентов Ди2ЭГФК, Р507, Суанех 272 и ДТФК. Концентрация экстрагентов в этой серии экспериментов составляла 0,2 моль/дм<sup>3</sup>.

Экспериментальные зависимости степени экстракции Sc, Ti, Zr и Fe из их индивидуальных модельных растворов от концентрации серной кислоты представлены на рисунках 3.9–3.12 и в таблице 3.1.

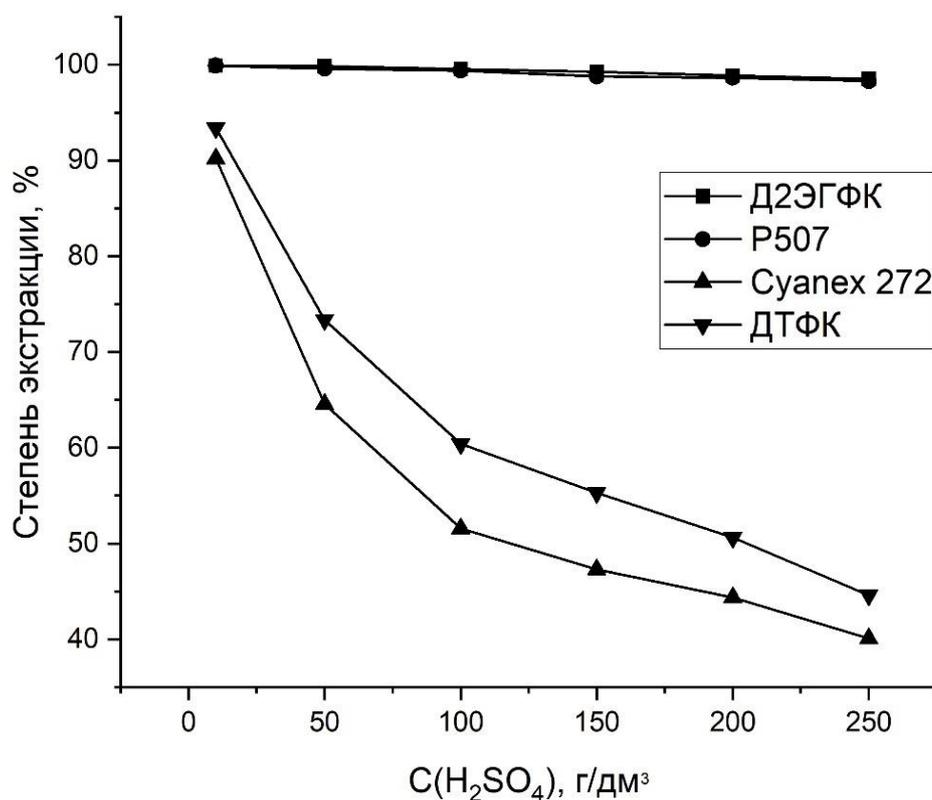


Рисунок 3.9 – Влияние концентрации серной кислоты на извлечение скандия в экстрагент

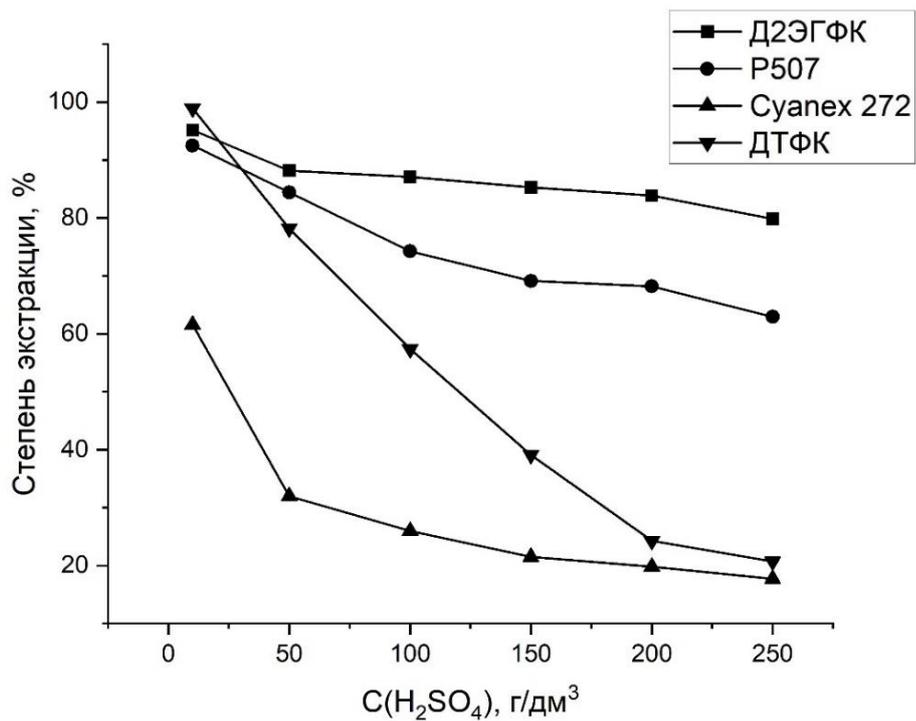


Рисунок 3.10 – Влияние концентрации серной кислоты на извлечение титана в экстрагент

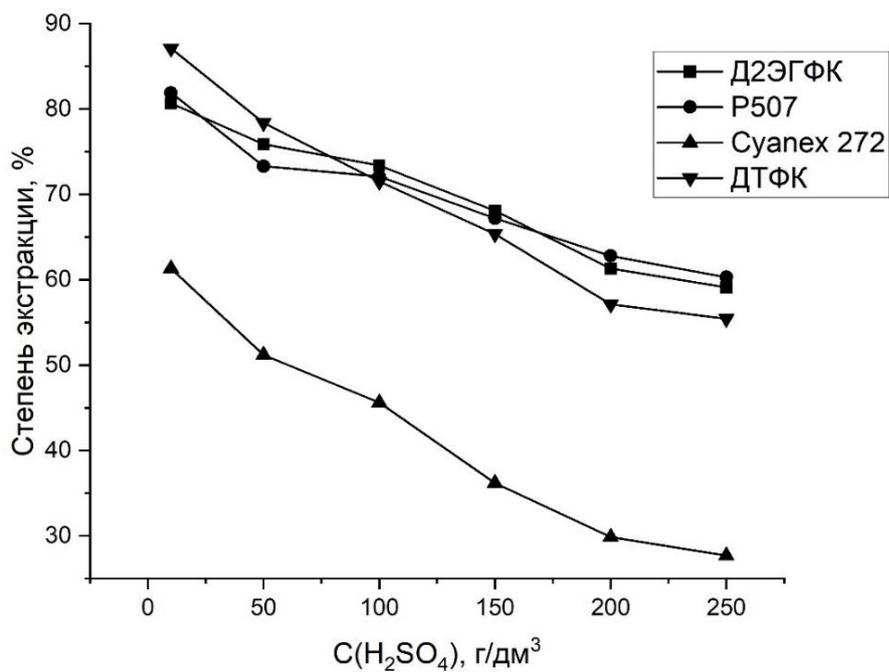


Рисунок 3.11 – Влияние концентрации серной кислоты на извлечение циркония в экстрагент

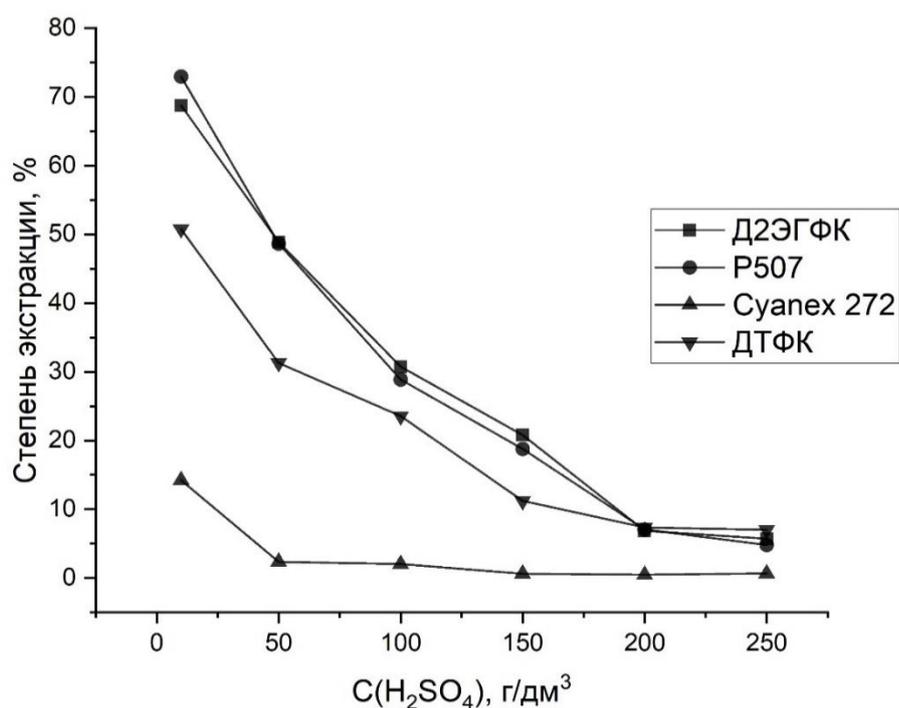


Рисунок 3.12 – Влияние концентрации серной кислоты на извлечение железа в экстрагент

Согласно полученным результатам, для всех исследуемых экстрагентов наблюдается снижение коэффициентов распределения и соответственно степеней экстракции ионов металла с увеличением концентрации кислоты, что характерно для катионообменного механизма экстракции. Факт отрицательного влияния серной кислоты на экстракцию элементов связан с увеличением доли нейтральных и отрицательно заряженных ионов. Для экстрагентов Ди2ЭГФК и P507 степень экстракции скандия и титана уменьшается незначительно. Это связано с тем, что эти экстрагенты кроме экстракции по катионообменному механизму извлекают скандий и титан, находящиеся в кислом растворе преимущественно в катионном состоянии, также и за счет образования прочных хелатов с фосфорсодержащими группировками. Для фосфиновых кислот Суанех 272 и ДТФК высокие степени извлечения скандия и титана достигаются только при низких концентрациях серной кислоты (до 10 г/дм<sup>3</sup>). При дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты происходит резкое снижение эффективности экстракции скандия и титана. Обращает на себя внимание факт высокой эффективности экстракции циркония экстрагентом ДТФК сравнимой по значениям степеней извлечения с аналогичными для Ди2ЭГФК и P507.

Таблица 3.1 – Значения коэффициентов распределения железа, титана, циркония, скандия при экстракции из сернокислых растворов

Экстрагент	Концентрация $H_2SO_4$ , г/дм <sup>3</sup>	Коэффициент распределения D			
		Fe	Ti	Zr	Sc
Ди2ЭГФК	10	2,20	28,66	5,97	1062,60
	50	0,96	12,14	3,74	625,52
	100	0,44	6,75	2,62	213,83
	150	0,21	4,13	1,96	135,38
	200	0,07	3,37	1,58	87,50
	250	0,06	3,07	1,44	65,67
P507	10	2,70	12,33	4,92	999,41
	50	0,95	5,42	3,22	244,11
	100	0,41	2,87	2,37	164,59
P507	150	0,23	1,95	1,79	80,73
	200	0,08	1,81	1,49	72,53
	250	0,05	1,60	1,39	57,82
Суанех 272	10	0,07	1,34	1,58	9,20
	50	0,02	0,50	1,05	1,82
	100	0,02	0,26	0,81	1,06
	150	0,01	0,17	0,57	0,90
	200	0,005	0,17	0,43	0,80
	250	0,004	0,16	0,38	0,67
ДТФК	10	2,12	9,53	6,76	14,15
	50	0,53	3,59	3,62	2,75
	100	0,26	1,35	2,51	1,53
	150	0,13	0,64	1,67	1,24
	200	0,08	0,32	1,33	1,02
	250	0,08	0,26	1,24	0,81

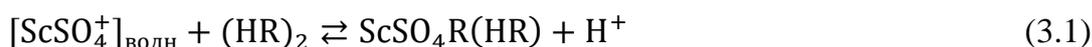
Самое значительное понижение степеней экстракции при увеличении кислотности раствора наблюдается для ионов Fe (III). Видно, что при концентрации серной кислоты 200–250 г/дм<sup>3</sup> степень экстракции железа не превышает 10 %. Такое поведение железа (III)

связано со значительной долей его сульфатных анионных комплексных ионов при высокой концентрации серной кислоты. Необходимо отметить, что эффективность экстракции всех исследуемых металлов экстрагентом ДТФК выше, чем Суанех 272 во всем исследуемом диапазоне концентраций серной кислоты. По всей видимости это связано с тем, что в структуре ДТФК присутствуют объемные электроотрицательные фенильные заместители, которые вероятно укрепляют связь фосфора с кислородом в РОН группе и, следовательно, ослабляют связь ОН, что в свою очередь приводит к увеличению силы и экстракционной способности фосфиновой кислоты [133].

### 3.4 Термодинамика экстракции скандия фосфорорганическими кислотами из сернокислых растворов

Экстракцию скандия на фосфорорганических кислотах из сернокислой среды проводили при температурах 25, 30, 35 и 40 °С. Влияние температуры на эффективность экстракции скандия представлено на рисунке 3.13. Видно, что для всех исследуемых экстрагентов, с увеличением температуры наблюдается увеличение коэффициентов распределения скандия.

Исходя из данных, изложенных в предыдущих разделах этой главы, можно сделать вывод, что скандий из растворов, содержащих 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, экстрагируется в виде комплексного сульфатного катиона димеризованными молекулами фосфорорганических кислот по реакции:



где (HR)<sub>2</sub> – димеризованная молекула ФОК.

Константу равновесия реакции 3.1 можно определить из выражения (3.2):

$$K_p = \frac{[\text{ScSO}_4\text{A}(\text{HA})]_{\text{орг}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{водн}}}{[\text{ScSO}_4^+]_{\text{водн}} \cdot [(\text{HA})_2]_{\text{орг}}} \cdot P_\gamma \quad (3.2)$$

где P<sub>γ</sub> – отношение произведения коэффициентов активности всех участвующих в экстракции ионов.

Ионную силу модельного раствора рассчитывали по формуле [134]:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot z_i^2 \quad , \quad (3.3)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, моль/л;  $z_i$  – заряд  $i$ -го компонента.

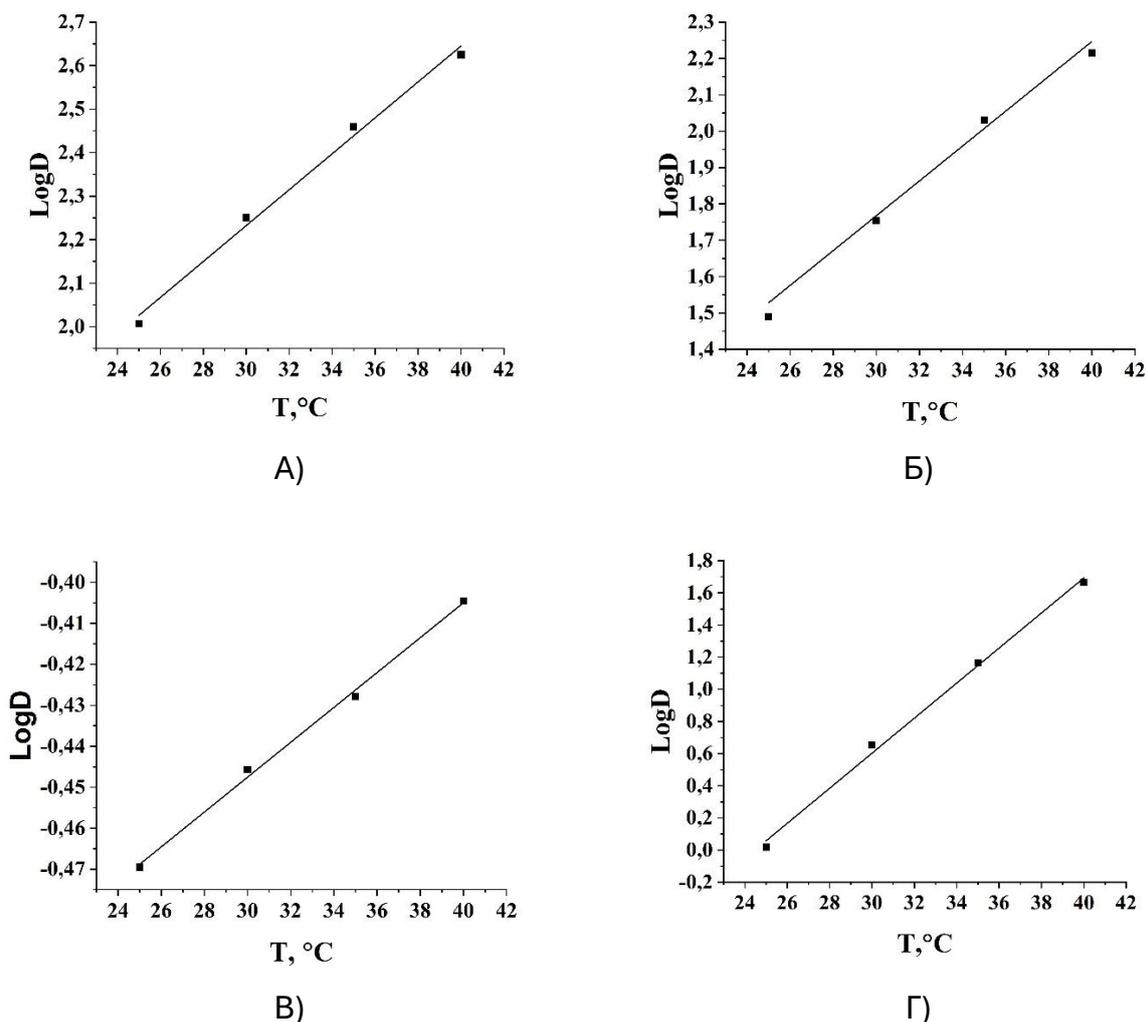


Рисунок 3.13 – Влияние температуры на коэффициенты распределения скандия при экстракции фосфорорганическими кислотами: Ди2ЭГФК (А); P507 (Б); Суанех 272 (В); ДТФК (Г)

В используемых модельных растворах, содержащих 1 г/дм<sup>3</sup> скандия и 200 г/дм<sup>3</sup> серной кислоты, ионная сила равна 5,7 моль/кг.

Ввиду сложности определения коэффициентов активности компонентов как водной, так и органической фаз в дальнейшем использовали кажущуюся (концентрационную) константу равновесия реакции экстракции  $\bar{K}$  [135]. Выражение для кажущейся константы равновесия реакции экстракции будет иметь вид:

$$\bar{K} = \frac{[\text{ScSO}_4\text{A}(\text{HA})]_{\text{орг}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{водн}}}{[\text{ScSO}_4^+]_{\text{водн}} \cdot [(\text{HA})_2]_{\text{орг}}} \quad (3.4)$$

Коэффициент распределения ионов металла при равных объемах водной и органической фаз выражается уравнением:

$$D = \frac{[\text{ScSO}_4\text{A}(\text{HA})]_{\text{орг}}}{[\text{ScSO}_4^+]_{\text{водн}}} \quad (3.5)$$

Тогда, кажущуюся константу равновесия (3.4) можно записать в виде:

$$\bar{K} = D \cdot \frac{[\text{H}^+]_{\text{водн}}}{[(\text{HA})_2]_{\text{орг}}} \quad (3.6)$$

Для определения кажущихся значений теплового эффекта реакции экстракции использовали преобразованное уравнение изобары Вант-Гоффа [136]:

$$\log \bar{K} = -\frac{\Delta \bar{H}^0}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + C, \quad (3.7)$$

где  $\bar{K}$  – кажущаяся константа равновесия реакции экстракции;  $R=8,310$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температур, К;  $\Delta \bar{H}^0$  – значения стандартного изменения энтальпии в выбранном интервале температур, Дж/моль;  $C$  – константа.

Значение энергии Гиббса реакции экстракции  $\Delta \bar{G}^0$  рассчитывали по формуле (3.8) [137]:

$$\Delta \bar{G}^0 = -R \cdot T \cdot \ln \bar{K} \quad (3.8)$$

Из полученных данных о  $\Delta \bar{H}^0$  и  $\Delta \bar{G}^0$  рассчитывали  $\Delta \bar{S}^0$  по формуле (3.9):

$$\Delta \bar{S}^0 = -\frac{\Delta \bar{G}^0 - \Delta \bar{H}^0}{T} \quad (3.9)$$

Значения  $\bar{K}$  рассчитаны с использованием выражения (3.6), Концентрацию  $\text{H}^+$  рассчитывали исходя из равновесных значений рН. Содержание экстрагента определено из разности концентраций до и после процесса экстракции.

На рисунке 3.14 приведены графики зависимости  $\log \bar{K}$  от  $1/T$ , из которых рассчитаны значения изменения кажущейся энтальпии В таблице 3.2 представлены рассчитанные значения термодинамических параметров экстракционного извлечения скандия при заданных условиях.

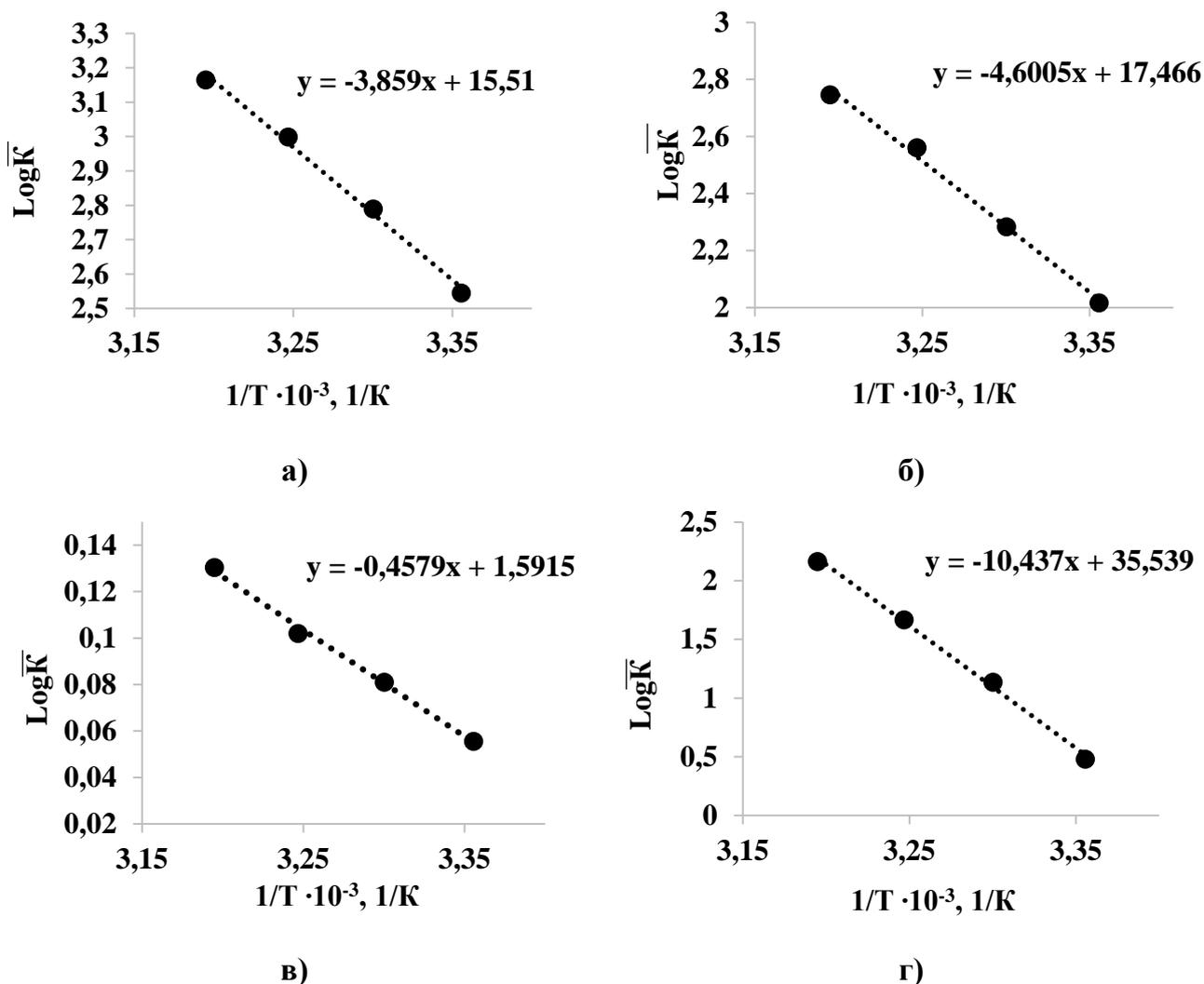


Рисунок 3.14. – Влияние температуры на кажущуюся константу равновесия экстракции скандия 0.2М фосфорсодержащими кислотами Ди2ЭГФК (а), Р507 (б), Суанех 272 (в), ДТФК (г)

Во всех случаях рассчитанные константы равновесия больше 1, а  $\Delta \bar{G}^0$  меньше 0. Для экстрагента Суанех 272 рассчитанные кажущиеся константы равновесия имеют самые низкие значения и немногим превышающие 1, что указывает на то, что реакция экстракции скандия на данном экстрагенте идет хуже чем на остальных исследуемых экстрагентах. Для всех экстрагентов наблюдается характерный рост значений кажущихся констант равновесия при увеличении температуры процесса экстракции в исследуемом диапазоне. Изменения кажущихся энтальпий, во всех случаях, имеют положительные значения, что говорит о том, что все реакции являются эндотермическими, то есть протекают с поглощением тепла.

Таблица 3.2 – Термодинамические параметры экстракции скандия ФОК

Экстрагент	T, К	D	$\bar{K}$	$\log \bar{K}$	$\Delta \bar{G}^0$ , Дж/моль	$\Delta \bar{H}^0$ , Дж/моль	$\Delta \bar{S}^0$ , Дж/(моль·К)
Ди2ЭГФК	298,0	101,6	350,8	2,5	-14511,9	73853,3	296,5
	303,0	178,1	615,7	2,8	-16172,3	73853,3	297,1
	308,0	288,1	996,5	3,0	-17671,4	73853,3	297,2
	313,0	421,7	1459,2	3,2	-18950,3	73853,3	296,5
P507	298,0	30,9	104,0	2,0	-11501,6	88044,0	334,0
	303,0	56,8	192,1	2,3	-13238,7	88044,0	334,3
	308,0	107,3	363,5	2,6	-15089,9	88044,0	334,9
	313,0	164,3	557,2	2,7	-16446,2	88044,0	333,8
Суанех 272	298,0	0,4	1,1	0,1	-316,9	8762,5	30,5
	303,0	0,4	1,2	0,1	-469,8	8762,5	30,5
	308,0	0,4	1,3	0,1	-601,1	8762,5	30,4
	313,0	0,5	1,4	0,1	-781,3	8762,5	30,5
ДТФК	298,0	1,0	3,0	0,5	-2732,4	199742,6	679,4
	303,0	4,5	13,7	1,1	-6589,3	199742,6	681,0
	308,0	14,7	46,6	1,7	-9832,6	199742,6	680,4
	313,0	46,1	146,4	2,2	-12969,2	199742,6	679,6

Поскольку, анализ роли энтропийных эффектов в реакциях экстракции является одной из важнейших частей проблемы установления связи между строением молекул экстрагента и их экстракционной способностью, то из полученных термодинамических параметров можно сделать вывод, что замена алифатических разветвленных заместителей в фосфиновой органической кислоте на толильные группы приводит к росту изменения энтропии примерно в 20 раз при экстракции скандия из сернокислых растворов. При этом наблюдается рост коэффициентов распределения, что свидетельствует о влиянии индуктивного или стерического эффектов от введенных толильных групп на экстракционное извлечение скандия из сернокислых растворов с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 г/дм<sup>3</sup>.

### Выводы по главе 3

1. В соответствии с результатами выполненных исследований установлено, что в реакции экстракции участвует две молекулы органической кислоты, образуя димер, и выделяется один катион водорода. Сделан вывод о том, что скандий экстрагируется в виде катиона  $\text{ScSO}_4^+$ , что косвенно подтверждается данными ИК спектров. Показано, что скандий на фосфорорганических кислотах из сернокислых растворов может экстрагироваться как по катионному, так и по смешанному (хелатному) механизму. Для всех использованных в работе экстрагентов сняты изотермы экстракции скандия, которые имеют выпуклый вид, что указывает на их селективность к скандию.

2. Изучено влияние концентрации серной кислоты на эффективность экстракции металлов из модельных растворов фосфорорсодержащими экстрагентами. Установлено, что при концентрации серной кислоты  $200 \text{ г/дм}^3$  высокие коэффициенты распределения скандия наблюдаются только для экстрагентов Ди2ЭГФК и Р507. Установлено, что во всем исследуемом диапазоне концентраций серной кислоты коэффициенты распределения скандия для вновь синтезированного экстрагента ДТФК выше, чем для Суапех 272, что объясняется влиянием фенильных заместителей, введенных в структуру фосфиновой кислоты.

3. Рассчитаны кажущиеся константы равновесия экстракции скандия при различных температурах процесса. Установлено, что увеличение температуры процесса экстракции приводит к увеличению коэффициентов распределения скандия. Рассчитаны термодинамические параметры  $\Delta\bar{G}^0$ ,  $\Delta\bar{H}^0$  и  $\Delta\bar{S}^0$  при экстракции скандия из сернокислого раствора, экстрагентами: Ди2ЭГФК, Р507, Суапех 272 и ДТФК.

## 4 ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ГИДРОЛИЗНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

### 4.1 Поведение скандия и примесных ионов при экстракции из модельных растворов гидролизной кислоты

В предыдущем разделе установлено, что наиболее эффективными для извлечения скандия из сульфатных растворов являются ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота и моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислотой. Эти экстрагенты использованы в исследованиях по извлечению скандия и примесных элементов из гидролизной кислоты. Состав модельного раствора гидролизной кислоты, использованной в исследованиях, был приведен ранее в таблице 2.4.

В качестве растворителя в обоих случаях использован Shellsol D60. Дополнительно в органическую смесь, в качестве модификатора, вводили фосфорорганический нейтральный экстрагент ТБФ, снижающий время разделения фаз после экстракции. При этом, также необходимо учитывать, что смешение Ди2ЭГФК и ТБФ может приводить к синергетному эффекту экстракции. Исследование по влиянию состава экстрагента на извлечение присутствующих в гидролизной кислоте элементов проводили при соотношении О:В равном 1:20.

Результаты исследований по влиянию состава экстракционной смеси на эффективность извлечения основных компонентов модельного раствора ГК представлены в таблицах 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 –Извлечение основных компонентов ГК в органическую смесь Ди2ЭГФК - ТБФ

Содержание, масс. %		Степень извлечения, %				
Ди2ЭГФК	ТБФ	Sc	Fe	Zr	Ti	Th
5	0	92,08	0,02	14,87	5,30	1,19
5	5	91,43	0,03	16,42	5,02	1,00
7,5	5	93,98	0,15	22,76	8,36	6,14
10	5	94,76	0,40	24,83	8,34	3,00
12,5	5	93,65	0,02	28,70	11,69	5,71
15	5	98,74	0,05	38,01	20,22	5,11

Продолжение таблицы 4.1

Содержание, масс. %		Степень извлечения, %				
Ди2ЭГФК	ТБФ	Sc	Fe	Zr	Ti	Th
5	10	90,14	0,01	17,90	4,24	2,00
7,5	10	92,21	0,08	20,94	4,82	1,85
10	10	94,89	0,03	23,05	10,22	1,66
12,5	10	97,79	0,15	26,78	11,56	1,47
15	10	98,37	0,02	31,02	15,15	1,31
5	15	90,39	0,20	13,38	4,45	1,66
7,5	15	92,52	0,07	16,74	4,76	1,76
10	15	94,21	0,01	21,94	8,89	1,00
12,5	15	97,23	0,08	20,80	9,01	1,55
15	15	98,54	0,06	28,25	14,24	1,45

Таблица 4.2 –Извлечение основных компонентов ГК в органическую смесь P507 -ТБФ

Содержание, масс. %		Степень извлечения, %				
P507	ТБФ	Sc	Fe	Zr	Ti	Th
5	0	11,73	0,21	1,38	0,41	1,61
5	5	9,14	0,27	1,66	0,50	1,30
15	5	55,32	0,42	19,27	14,27	1,10
5	10	10,01	0,54	1,07	0,66	0,80
15	10	46,48	0,17	6,03	6,15	1,90
20	5	58,51	0,24	27,14	21,28	2,10
25	5	62,65	0,38	35,19	27,29	1,62

Из результатов проведенных экспериментов следует, что добавление к Ди2ЭГФК нейтрального экстрагента ТБФ не приводит к значительным изменениям степеней экстракции скандия и других компонентов ГК, т. е. не происходит синергетного эффекта.

На рисунке 4.1 представлены зависимости времени расслаивания водной и органической фаз в зависимости от количества ТБФ в органической смеси.

Исходя из полученных результатов, представленных в таблицах 4.1 и 4.2, а также на гистограммах рисунка 4.1 следует, что наиболее подходящим составом для экстракции скандия из гидролизной серной кислоты является смесь состоящая из ТБФ, Ди2ЭГФК и Shellsol D60 с содержанием 15, 5 и 80 масс. % соответственно. Степень экстракции скандия в данных условиях составляет более 90 %. Экстрагент на основе P507 не отличается высокими степенями извлечения скандия (не более 60 %), поэтому в сравнении с Ди2ЭГФК является менее эффективным при извлечении скандия из растворов ГК, в связи с чем дальнейшие исследования проводили с использованием экстрагента состоящего из смеси Ди2ЭГФК, ТБФ и Shellsol D60.

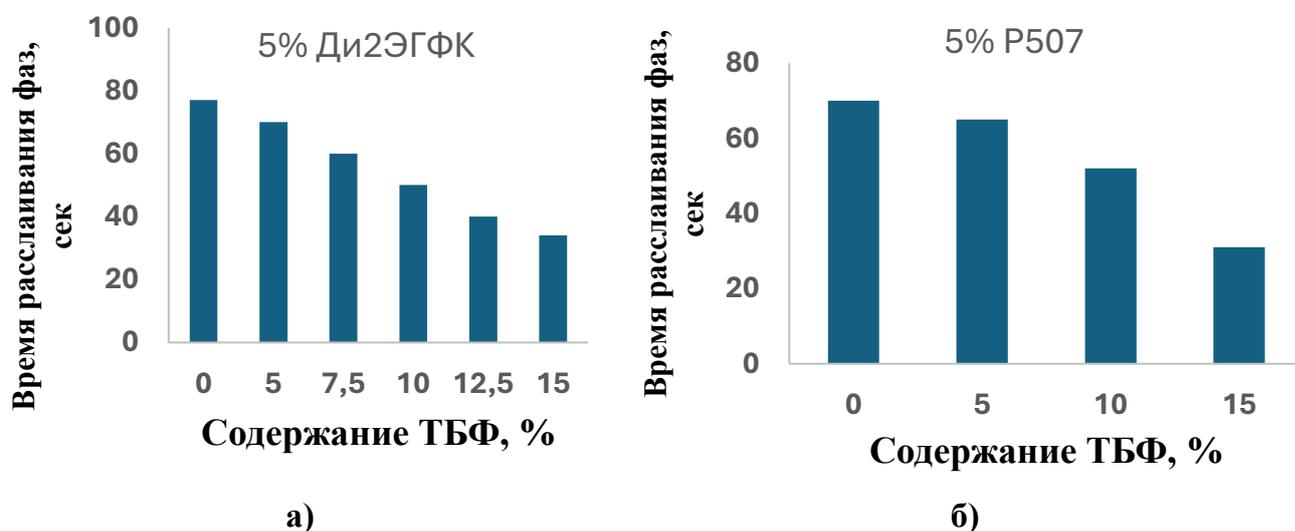


Рисунок 4.1 – Зависимость времени расслаивания водной и органической фаз от количества ТБФ в Ди2ЭГФК (а), P507 (б)

Чтобы увеличить концентрацию скандия в экстрагенте и снизить расход экстрагента, было изучено влияние отношения органической фазы к водной на эффективность экстракции ионов металлов. Экстрагент, состоящий из ТБФ, Ди2ЭГФК и Shellsol D60 с содержанием 15, 5 и 80 масс. % соответственно, приводился в контакт с различными объемами модельного раствора гидролизной кислоты. Перемешивание фаз осуществлялось в течение 15 минут, после чего фазы разделяли на делительной воронке и водную фазу (рафинат) анализировали на содержание исследуемых элементов. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.3.

Как видно из результатов, представленных в таблице 4.3, с увеличением соотношения О:В, доля экстрагируемых ионов скандия уменьшается. Видно, что наиболее селективно скандий будет извлекаться из растворов ГК при соотношении О:В

равным 1:20. Увеличение этого параметра по сравнению с 1:10 приводит к незначительному понижению степени извлечения скандия, в то время как степень извлечения основных примесей циркония и титана уменьшается в два раза. Необходимо отметить, что с увеличением соотношения В:О также в значительной мере уменьшается доля экстрагируемых ионов титана и циркония. Так при увеличении соотношения В:О с 10 до 40 степень экстракции циркония уменьшается с 40 % до 5 %, а степень экстракции титана с 28 % до 2 %. Это происходит из-за того, что используемый экстрагент является более селективным по отношению к скандию чем к титану и цирконию и, следовательно, при большом соотношении В:О скандий будет вытеснять эти элементы из органической фазы.

Таблица 4.3 – Влияние соотношениях О:В на экстракцию основных компонентов гидролизной кислоты

Соотношение О:В	Степень экстракции, %				
	Sc	Fe	Zr	Ti	Th
1:10	97,00	0,27	41,98	20,72	1,90
1:20	94,58	0,22	14,95	7,44	1,64
1:30	85,02	0,35	11,47	5,07	1,59
1:40	80,46	0,29	7,64	3,61	1,45

Для определения времени установления равновесия экстракции скандия, титана и циркония из модельных растворов ГК на экстрагенте выбранного состава были выполнены дополнительные исследования. Для этого экстрагент, состоящий из ТБФ, Ди2ЭГФК и Shellsol D60 с содержанием 15, 5 и 80 масс. % соответственно, приводили в контакт с модельным раствором ГК при соотношении О:В=1:20 и при интенсивном перемешивании. Через определенные интервалы времени перемешивание останавливали и водную фазу отбирали для анализа. На рисунке 4.2 представлен графические зависимости степени извлечения компонента в экстрагент в зависимости от времени контакта фаз. Согласно данным рисунка 4.2 можно сделать вывод, что для всех исследуемых элементов равновесие устанавливается в течение первых двух минут экстракции.

Ввиду того, что гидролизная кислота содержит большое количество титана и учитывая высокие степени его извлечения при экстракции фосфорсодержащими

органическими кислотами необходимо планировать очистку скандия от титана. Очистку скандия от титана можно проводить многоступенчатой, противоточной промывкой насыщенной органической смеси сернокислым раствором с добавлением перекиси водорода. Титан в сернокислом растворе присутствует в виде гидратированного иона  $(\text{TiO})^{2+}$ , который с  $\text{H}_2\text{O}_2$  образует плохо экстрагируемые комплексные катионы  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$  [98]. Для отмывки насыщенной органической фазы от ионов титана было проведено несколько серий экспериментов. В промывных растворах варьировалась концентрация серной кислоты и перекиси водорода. Промывку проводили при соотношении водной и органической фаз 1:1. Результаты экспериментов по вымыванию ионов экстрагированных Ди2ЭГФК представлены на рисунке 4.3. Степень отмывки рассчитывали, как долю количества реэкстрагированного металла от количества перешедшего в органическую фазу металла при экстракции. Для исследований использовали экстрагент, состоящий из ТБФ, Ди2ЭГФК и Shellsol D60 с содержанием 15, 5 и 80 масс. % соответственно, который насыщали при соотношении О:В=1:20, используя модельный раствор ГК.

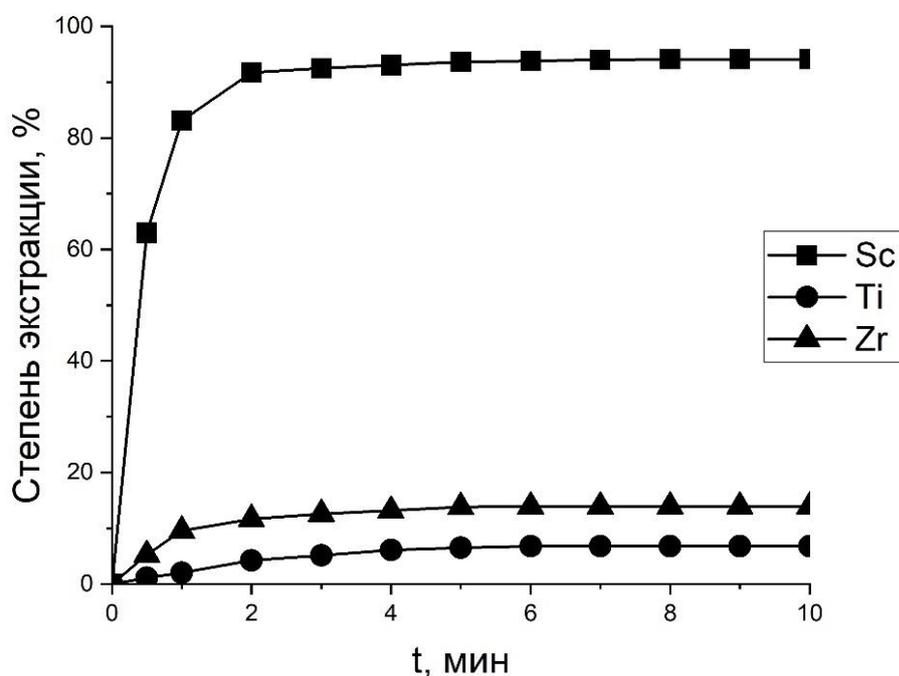


Рисунок 4.2 – Влияние времени контакта экстрагента и раствора ГК на экстракцию Sc, Ti и Zr

Использование сернокислого раствора без перекиси водорода не приводит к отмывке насыщенного экстрагента от ионов титана. Изменение концентрации перекиси

водорода в растворе промывки с 1 % до 4 % приводит к незначительному увеличению степени отмывки насыщенного экстрагента от ионов титана. Однако при увеличении концентрации серной кислоты в растворе промывки с 50 г/дм<sup>3</sup> до 300 г/дм<sup>3</sup>, при фиксированной концентрации перекиси водорода (1–4 %), степень отмывки экстрагента от ионов титана, за одну ступень, увеличивается примерно на 30 %. Максимальная степень отмывки за одну стадию, при использовании раствора отмывки с содержаниями 300 г/дм<sup>3</sup> по серной кислоте и 4 % перекиси водорода, составляет 35 %. Скандий и цирконий при данных условиях из органической фазы практически не вымываются.

Для определения возможности полной очистки насыщенной органической фазы от ионов титана проведена отмывка экстрагента в пять стадий при соотношении О:В = 1:1. Полученные результаты представлены в таблице 4.4.

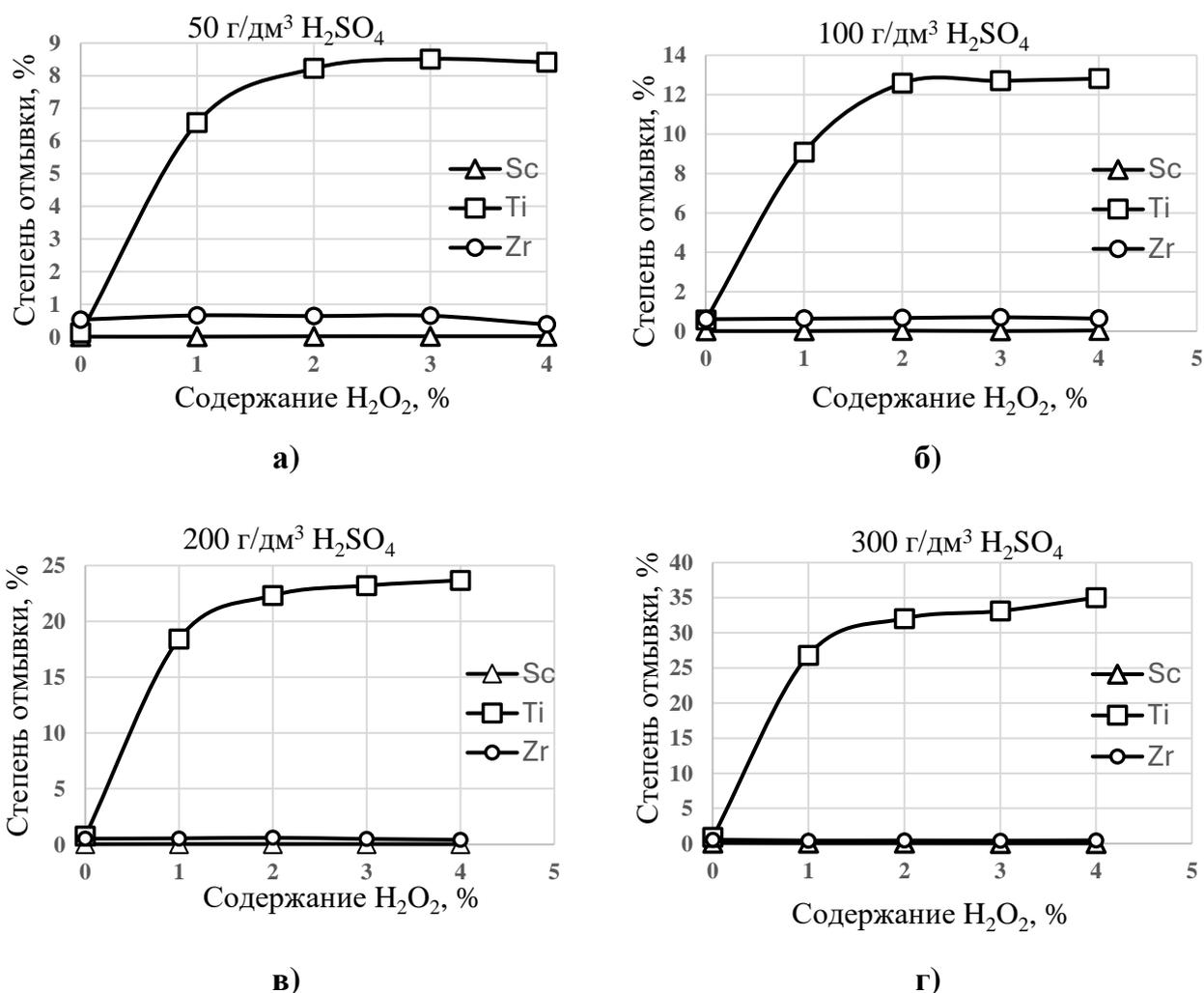


Рисунок 4.3 – Влияние концентрации серной кислоты на отмывку от экстрагированных элементов. Концентрация серной кислоты, г / дм<sup>3</sup>: 50 (а), 100 (б), 200 (в), 300 (г)

Из результатов проведенных исследований видно, что для эффективной отмывки насыщенного экстрагента от ионов титана необходимо использовать раствор, содержащий 1,5–3 % по перекиси водорода и серную кислоту с концентрацией не менее 200 г/дм<sup>3</sup>. При использовании такого промывного раствора за четыре последовательных ступени промывки удается извлечь из органической фазы более 90 % экстрагированного титана.

Кроме этого, в работе проведены исследования по промывке насыщенного экстрагента растворами плавиковой кислоты (HF). В качестве промывных использованы водные растворы HF с концентрациями, г/дм<sup>3</sup>: 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0. Промывку проводили при соотношении О:В=1:1. На рисунке 4.4 приведены зависимости степени отмывки металла от концентрации HF.

Таблица 4.4 – Полнота отмывки экстрагента от ионов элементов

Последовательность отмывки	Полнота отмывки от ионов элементов растворами, %					
	1,5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 200 г/дм <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			1,5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 300 г/дм <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	Sc	Ti	Zr	Sc	Ti	Zr
Первая ступень	0,07	23,37	0,28	0,06	34,12	0,25
Вторая ступень	0,04	40,61	0,22	0,04	47,54	0,25
Третья ступень	0,03	21,33	0,23	0,03	11,87	0,24
Четвертая ступень	0,04	6,27	0,21	0,03	3,54	0,26
Пятая ступень	0,04	2,72	0,27	0,03	1,61	0,25
Сумма	0,23	94,29	1,20	0,20	98,68	1,25

Из приведенного рисунка видно, что при использовании в качестве раствора промывки плавиковой кислоты с концентрацией 10–15 г/дм<sup>3</sup>, за одну ступень промывки удается вымыть от 70 до 80 % ионов титана и от 60 до 75 % ионов циркония. При этом потери скандия составляют около 3 % при использовании HF с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> и около 11 % при использовании HF с концентрацией 15 г/дм<sup>3</sup>. Эффективная селективная реэкстракция титана и циркония водным раствором HF низкой концентрации связана с прочностью комплексных соединений этих металлов с фосфорсодержащими группировками экстрагента и ионами фтора. Соотношение константы устойчивости фторидных комплексов к константе устойчивости органических фосфатных комплексов для титана и циркония значительно выше аналогичного отношения для скандия.

Исследования по реэкстракции скандия проводили с использованием насыщенной органической фазы, состоящей из ТБФ, Ди2ЭГФК и Shellsol D60 с содержанием 15, 5 и 80 масс. % соответственно. Насыщение экстрагента провели из модельного раствора, содержащего 1 г/дм<sup>3</sup> скандия и 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при соотношении О:В=1:1. Для реэкстракции скандия использовали водные растворы NaOH, HF, NH<sub>4</sub>F с концентрациями от 5 до 200 г/дм<sup>3</sup>. Дополнительно, в качестве раствора реэкстракции была изучена смесь, содержащая 100–120 г/дм<sup>3</sup> карбоната натрия и от 0 до 50 г/дм<sup>3</sup> гидроксида натрия. Соотношение О:В во всех экспериментах по реэкстракции скандия составляло 1:1. Из обзора литературы следует, что увеличение температуры при реэкстракции скандия щелочными реагентами приводит к повышению степени реэкстракции скандия, а также к более стабильному расслаиванию фаз. В связи с этим, эксперименты реэкстракции скандия щелочными растворами проводили при температуре 70°C. Результаты исследований приведены на рисунке 4.5.

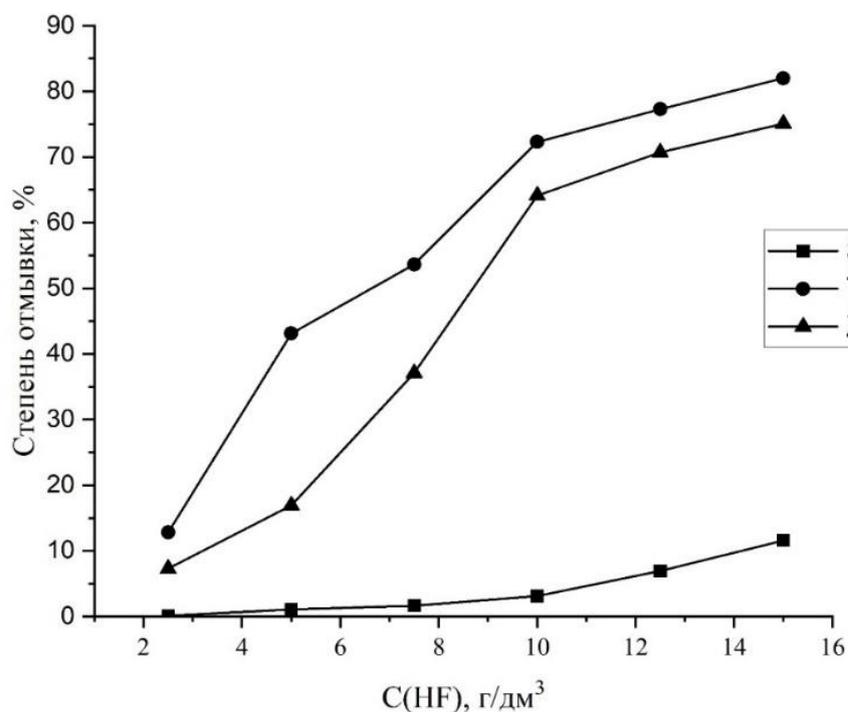


Рисунок 4.4 – Влияние концентрации HF на эффективность операции отмывки

При использовании в качестве раствора реэкстракции гидроксид натрия с концентрацией от 100 до 200 г/дм<sup>3</sup> образуется осадок гидроксида скандия, который

равномерно распределяется по органической и водной фазам, что препятствует выделению скандия. При использовании плавиковой кислоты и фторида аммония можно добиться практически количественной реэкстракции скандия за одну стадию. При использовании фтор содержащих реэкстрагирующих растворов процесс одинаково эффективно протекает как при 20 °С, так и при 70 °С.

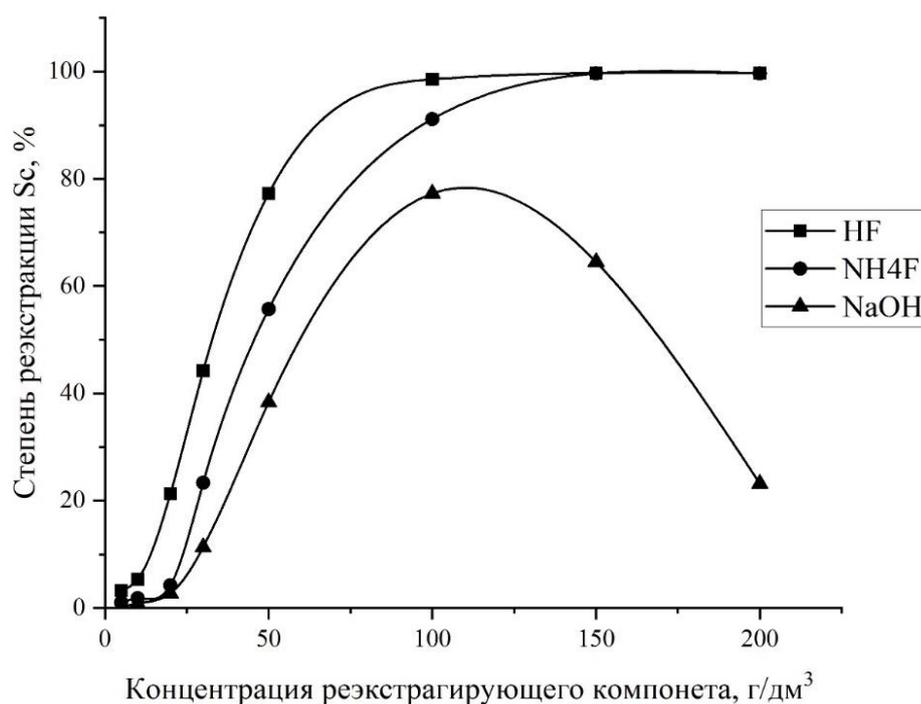


Рисунок 4.5 – Влияние концентрации реэкстрагирующего компонента на эффективность реэкстракции

Известно [138], что растворимость скандия в растворе карбоната натрия в присутствии гидроксида натрия резко снижается – с 5 г/дм³ до  $2 \cdot 10^{-3}$  г/дм³ при увеличении молярного соотношения  $\text{Na}^+:\text{CO}_3^{2-}$  от 1,5 к 3,0. Это делает возможным его количественное выделение в процессе реэкстракции. На рисунке 4.6 представлен график зависимости степени реэкстракции скандия от концентрации NaOH в растворе содержащем 100 г/дм³  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Полученные результаты исследований свидетельствуют о том, что использовании при реэкстракции раствора, содержащего 120 г/дм³  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 40 г/дм³ NaOH, удается извлечь скандий из органической фазы примерно на 80 %. Следует отметить, что при этом

происходит относительно быстрое расслаивание фаз. В отличие от процесса реэкстракции раствором, содержащим только NaOH, при использовании смеси карбоната натрия и гидроксида натрия осадок, получаемого гидрокарбоната скандия, образуется в водной фазе. Этот осадок плохо смачивается органической фазой и обладает низкой растворимостью. Благодаря этому становится возможным выделять скандий из водной фазы, а щелочной раствор доукреплять по гидроксиду и карбонату натрия и повторно использовать на стадии реэкстракции.

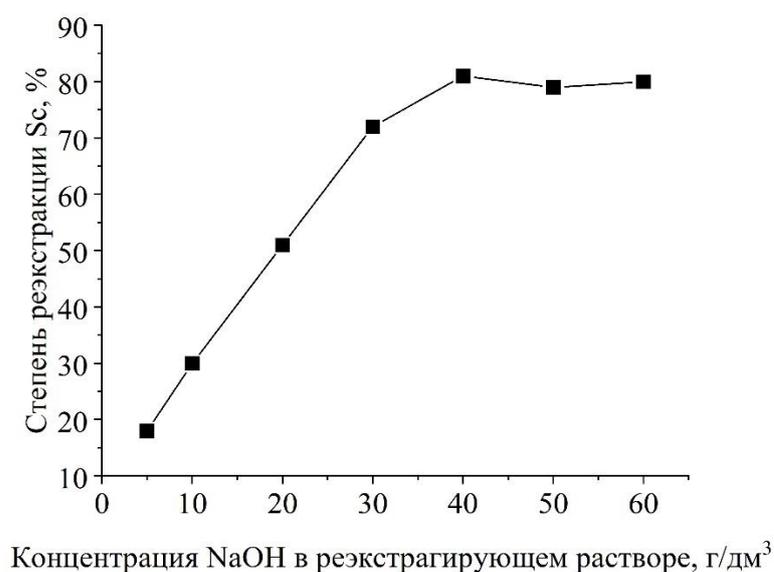


Рисунок 4.6 – Влияние концентрации NaOH в водном растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на извлечение скандия. Концентрация Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 120 г/дм<sup>3</sup>

## 4.2 Разработка и апробирование технологических схем экстракционного извлечения скандия из гидролизной серной кислоты.

### 4.2.1 Щелочная схема получения черного концентрата скандия (ЧСК) из гидролизной серной кислоты

На основании полученных результатов исследований, представленных в разделе 4.1, была разработана принципиальная технологическая блок-схема экстракционного концентрирования скандия из ГК с получением черного концентрата (рисунок 4.7).

В соответствии с представленной схемой на первом этапе проводится экстракционное концентрирование скандия из растворов ГК с использованием

экстрагента, состоящего из ТБФ, Ди2ЭГФК и Shellsol D60 с содержанием 15, 5 и 80 масс. % соответственно. Соотношение О:В на стадии экстракции составляет 1:20. Для более полного насыщения экстрагента по скандию экстракцию проводили в противоточном каскаде экстракторов типа смеситель-отстойник, состоящем из двух ступеней. После стадии экстракции насыщенная органическая фаза поступает на стадию промывки. Промывка, так же, как и экстракция, проводится в противоточном каскаде экстракторов типа смеситель-отстойник, состоящем из трех последовательных ступеней. Для промывки использовали раствор, содержащий 1,5 %  $H_2O_2$  и 200 г/дм<sup>3</sup> по  $H_2SO_4$ . Соотношение потоков фаз на промывки составляло О:В=1:3. Отмытый экстрагент направляли на стадию реэкстракции. Реэкстракцию проводили при температуре 50–70 °С, при соотношении О:В=1:1 раствором состоящем из смеси 120 г/дм<sup>3</sup> по  $Na_2CO_3$  и 40 г/дм<sup>3</sup>  $NaOH$ . В процессе реэкстракции в водной фазе образуется осадок гидрокарбоната скандия, который после разделения водной и органической фаз направляли на стадию фильтрации. Отфильтрованный осадок промывали методом репульпации в воде с последующей фильтрацией.

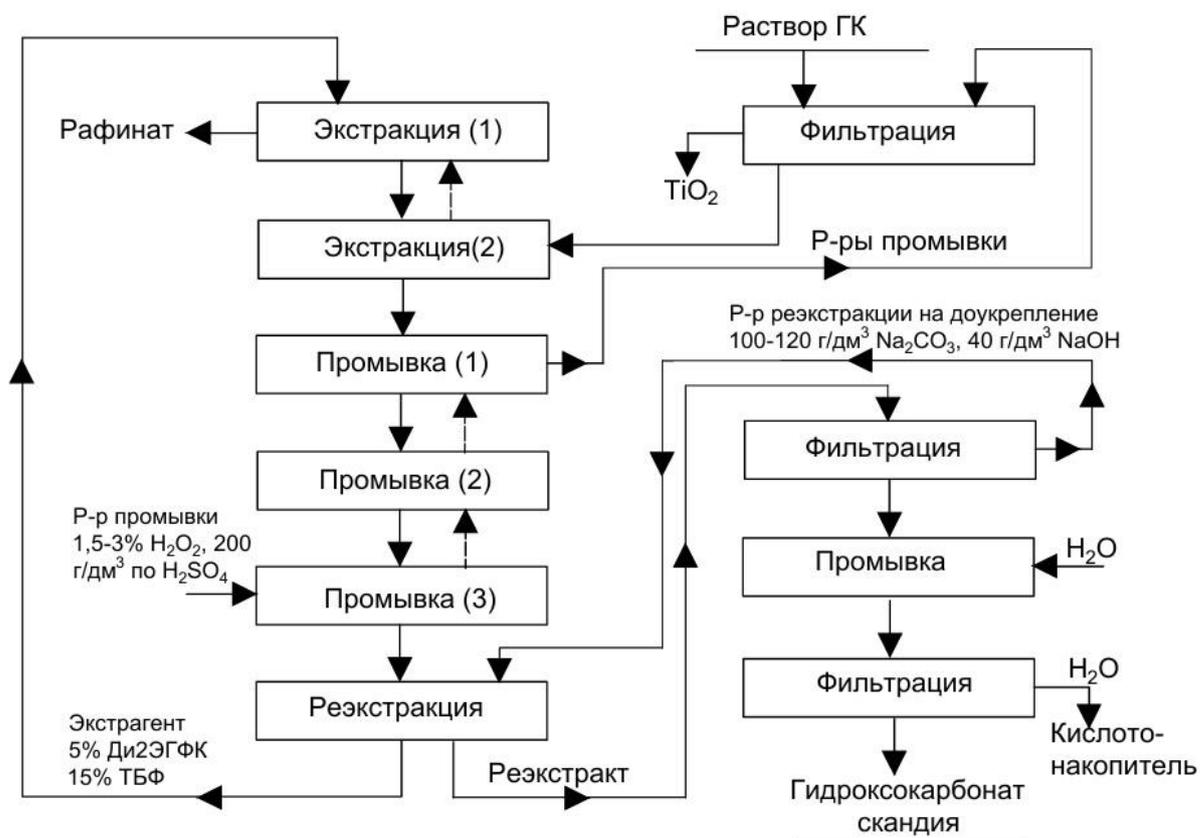


Рисунок 4.7 – Принципиальная щелочная технологическая блок-схема экстракционного концентрирования скандия из гидролизной серной кислоты

Разработанная технологическая схема была апробирована в укрупненных испытаниях с использованием реального раствора ГК. Испытания проводили на специально изготовленной для этой цели стендовой установке. Основные характеристики используемых экстракторов приведены в таблице 4.5. Установка работала в непрерывном режиме 120 ч. Скорость подачи водной и органической фаз на каскад составляла 40 дм<sup>3</sup>/ч и 2 дм<sup>3</sup>/ч соответственно. Результаты испытаний представлены в таблицах 4.6 и 4.7.

Для оценки возможности снижения содержания титана в ЧСК была увеличена концентрация перекиси водорода в промывном растворе до 3 %, а промывка проводилась при соотношении фаз О:В=1:(0,8–1). Остальные параметры остались прежними. Теперь на каждую ступень промывки поступало по 1,6 дм<sup>3</sup>/ч раствора. В таком режиме экстракционный каскад отработал 90 ч. Результаты исследований представлены в таблицах 4.8 и 4.9.

Таблица 4.5 – Характеристики экстрактора

Тип	Экстрактор смеситель-отстойник
Материал	Полипропилен
Объём	10 дм <sup>3</sup>
Перемешивание	Электрический двигатель DC 27V

Таблица 4.6 – Средний состав водных растворов экстракционного каскада

Растворы	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>					
	Fe	Ti	Zr	Sc	Al	Th
Исходный ГК	17243,80	7302,20	60,30	20,70	745,60	14,30
Рафинат	1785,50	7231,90	51,90	2,09	739,10	13,70
Промывка 1	3,80	440,61	0,40	0,15	10,57	0,71
Промывка 2	1,72	66,08	0,02	0,09	1,38	0,39
Промывка 3	0,78	31,08	0,01	0,05	0,55	0,29

Таблица 4.7 – Химический состав гидрокарбоната скандия (ЧСК)

Соединение	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,68	Sc	24,57
CO <sub>2</sub>	15,81	C	4,31
ZrO <sub>2</sub>	15,58	Zr	11,54
CaO	14,61	Ca	10,45
TiO <sub>2</sub>	6,38	Ti	3,82
Na <sub>2</sub> O	4,58	Na	3,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	P	0,05
SiO <sub>2</sub>	0,33	Si	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	Fe	0,19

Удельная активность концентрата составила –  $\alpha$  -  $3,2 \cdot 10^3$  Бк/кг,  $\beta$  -  $1,2 \cdot 10^3$  Бк/кг

Таблица 4.8 – Средний состав водных растворов экстракционного каскада

Растворы	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>					
	Fe	Ti	Zr	Sc	Al	Th
Исходный ГК	17341,00	7309,10	61,50	22,10	755,20	13,86
Рафинат	13310,00	7242,90	54,20	3,20	751,40	13,60
Промывка 1	15,52	991,61	0,17	0,12	1,92	0,19
Промывка 2	2,04	453,42	0,05	0,05	0,66	0,05
Промывка 3	0,62	163,91	0,02	0,02	0,18	0,01

Таблица 4.9 - Химический состав гидрокарбоната скандия (ЧСК)

Соединение	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Sc(OH) <sub>3</sub>	55,90	Sc	26,18
NaOH	7,55	Na	4,34
Zr(OH) <sub>4</sub>	18,95	Zr	10,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,88	P	0,29
Ca(OH) <sub>2</sub>	6,74	Ca	2,70

Продолжение таблицы 4.9

Соединение	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
TiO <sub>2</sub>	5,91	Ti	3,54
Fe(OH) <sub>3</sub>	0,52	Fe	0,27
SiO <sub>2</sub>	0,24	Si	0,11

Удельная активность полученного ЧСК практически не изменилась и составила –  $\alpha - 3,0 \cdot 10^3$  Бк/кг,  $\beta - 1,1 \cdot 10^3$  Бк/кг.

Суммарное время укрупненных испытаний на стендовой установке составило примерно 200 ч. В результате проведенных испытаний было наработано около 1,5 кг влажного осадка гидроксокарбонатов скандия.

#### **4.2.2 Фторидная схема получения черного концентрата скандия (ЧСК) из гидролизной серной кислоты**

Из результатов предыдущего раздела видно, что реализация технологической схемы, представленной на рисунке 4.5, не позволяет эффективно отделить от скандия цирконий и титан. Для высокой степени очистки насыщенной органической фазы от циркония и титана можно использовать данные раздела 4.1, в котором представлены исследования промывки насыщенного экстрагента раствором, содержащим 10–15 г/дм<sup>3</sup> HF. Для этой цели предложена новая технологическая блок-схема, представленная на рисунке 4.8.

Схема отличается от предыдущей тем, что на стадии промывки насыщенной органической фазы, первые две ступени промывки проводятся раствором, содержащим 10 г/дм<sup>3</sup> HF, при соотношении фаз O:B=1:1, а третья – раствором, содержащим 1,5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при соотношении фаз O:B=4:1. На стадии реэкстракции использовали раствор плавиковой кислоты с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>. Для того, чтобы получить более концентрированный по скандию раствор, процесс реэкстракции проводили при соотношении O:B=1:(4–5). Скандий из раствора реэкстракции осаждали в виде фторида скандия путем добавления в реэкстракт сухой Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до концентрации 20 г/дм<sup>3</sup> [92]. Полученный осадок NaF (ScF<sub>3</sub>), после фильтрации, представляет из себя черновой скандиевый концентрат.

В этих условиях экстракционный каскад непрерывно проработал в течение 180 ч. Результаты, полученные при испытаниях технологической схемы представлены в таблицах 4.10 и 4.11.

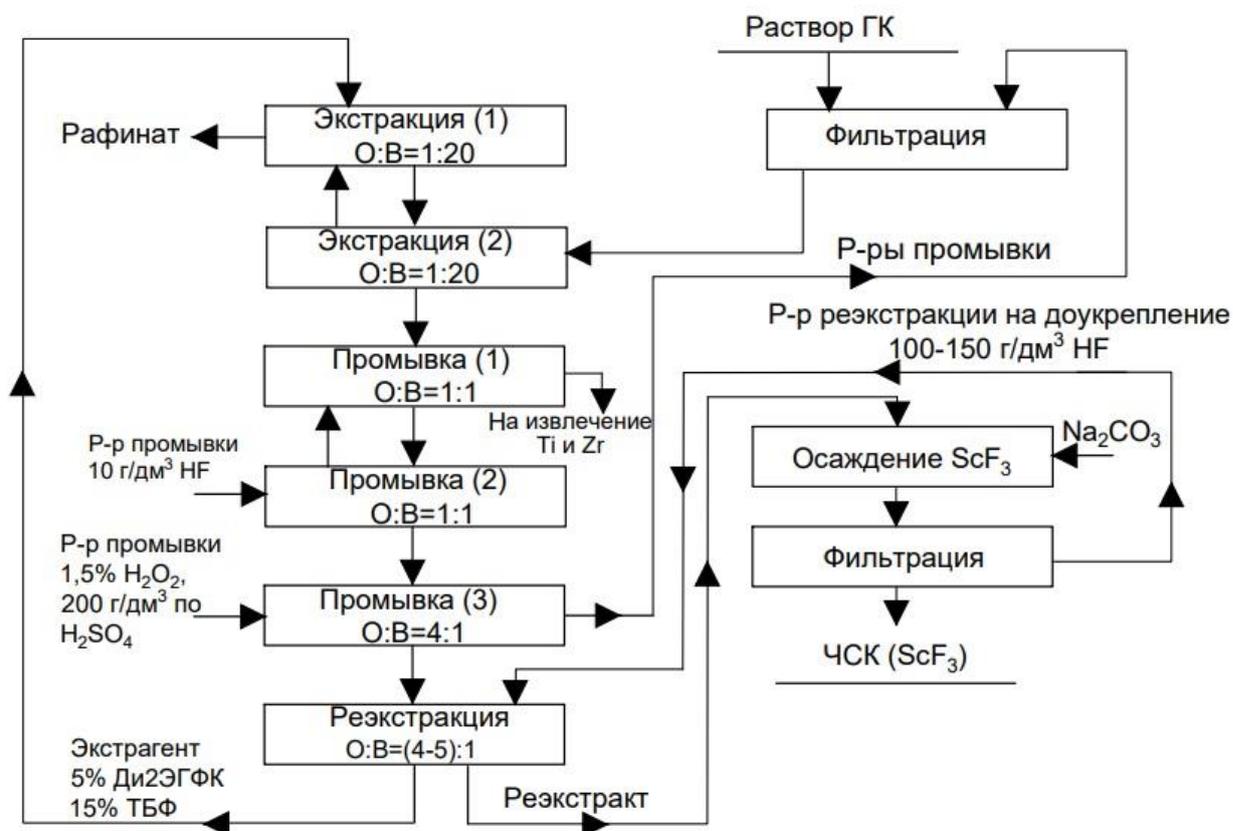


Рисунок 4.8 – Принципиальная фторидная технологическая блок-схема экстракционного концентрирования скандия из гидролизной серной кислоты

Таблица 4.10 – Средний состав водных растворов экстракционного каскада

Растворы	Концентрация элементов, мг/дм <sup>3</sup>					
	Fe	Ti	Zr	Sc	Al	Th
Исходный ГК	40104,75	1705,63	36,12	21,35	838,9	14,64
Рафинат	39980,13	1596,77	24,16	3,17	807,3	14,45
Промывка 1	21,13	1818,35	201,87	5,65	2,26	0,69
Промывка 2	28,16	2159,18	225,98	5,87	7,71	0,86
Промывка 3	7,13	33,44	0,01	0,20	1,60	0,07

Таблица 4.11 – Концентрации компонентов в резкстракте до и после осаждения фторида скандия

Растворы	Концентрация элементов, мг/дм <sup>3</sup>				
	Fe	Ti	Zr	Sc	Al
До осаждения ЧСК	102,1	86,5	14,5	1201,3	3,1
После осаждения ЧСК	67,2	85,4	13,8	252,1	0,6

Состав фторидного концентрата (ЧСК) приведен в таблице 4.12. В полученном результате анализа РФА фторидного ЧСК не обнаружено примеси титана, а содержание циркония составило 0,02 масс. %.

Таблица 4.12 – Результат анализа РФА фторидного концентрата

Элемент	Содержание, масс %	Элемент	Содержание, масс %
F	48,510	P	0,130
Na	28,360	Mg	0,060
Sc	17,590	Zr	0,020
Fe	0,550	S	0,014
Si	0,270	Sr	0,002
Ca	0,258	K	0,002

#### Выводы по главе 4

1. Исследовано влияние состава экстракционной смеси, отношения О:В на эффективность извлечения основных компонентов модельного раствора ГК. Установлено, что наиболее подходящим составом для селективного извлечения скандия из растворов ГК является экстрагент, состоящий из ТБФ, Ди2ЭГФК и Shellsol D60 с содержанием 15, 5 и 80 масс. % соответственно, при соотношении О:В равным 1: 20.

2. Изучена промывка насыщенного экстрагента от примесных ионов титана и циркония. Установлено, что для эффективной отмывки насыщенного экстрагента от ионов титана необходимо использовать раствор, содержащий 1,5–3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При использовании в качестве раствора промывки плавиковой кислоты с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> за одну ступень экстракционной промывки, удастся извлечь из органической фазы от 70 до 80 % ионов титана и от 60 до 75 % ионов циркония.

3. Изучена реэкстракция скандия из насыщенного экстрагента с помощью растворов NaOH, HF, NH<sub>4</sub>F и смеси NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Установлено, что при использовании фторсодержащих растворов (HF 100 г/дм<sup>3</sup>, NH<sub>4</sub>F 150 г/дм<sup>3</sup>) можно достичь степени реэкстракции скандия близкой к 100 %. Использование смеси 40 г/дм<sup>3</sup> NaOH и 120 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> позволяет реэкстрагировать около 80 % скандия.

4. Разработаны экстракционные схемы извлечения скандия из ГК с получением чернового концентрата в виде гидроксокарбоната и фторида скандия. Разработанные схемы опробованы на укрупненной испытательной установке с использованием реальных растворов гидролизной кислоты.

## 5. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ЧЕРНОВОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

### 5.1 Исследования комплексной переработки щелочного ЧСК с извлечением скандия, титана и циркония

В гидролизной кислоте помимо скандия содержится большое количество ценных элементов. Это оставшийся после операции гидролиза титан, цирконий и ряд других элементов. В связи с этим вопрос комплексной переработки является очень актуальным.

В настоящем разделе обсуждаются результаты исследований по сорбционному выделению скандия, титана и циркония, перешедших в черновой скандиевый концентрат в результате экстракционного их извлечения из гидролизной кислоты. При исследовании сорбционного разделения Sc, Zr, Ti при переработке чернового концентрата скандия использован ЧСК, полученный при концентрировании скандия из гидролизной кислоты титанового производства [139, 140], усредненный состав, которого приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Средний состав чернового скандиевого концентрата

Элемент	Na	Ca	Sc	Ti	Fe	Zr
Содержание, масс. %	3,40	10,45	24,57	3,82	0,19	11,54

В соответствии с диаграммой состояния, представленной на рисунке 3.1 в слабо сернокислых растворах титан может находиться в трех ионных формах:  $TiO^{2+}$ ,  $TiOSO_4$  и  $TiO(SO_4)_2^{2-}$ , что согласуется с расчетами, представленными в литературных источниках [141, 142]. Согласно рисунку 3.1, цирконий, в сернокислых растворах с большим содержанием  $SO_4^{2-}$  ионов, в основном находится в форме  $Zr(SO_4)_3^{2-}$ . Скандий в сернокислых растворах в зависимости от концентрации серной кислоты может находиться как в виде свободного иона  $Sc^{3+}$ , так и в виде комплексных ионов  $ScSO_4^+$  и  $Sc(SO_4)_2^-$ , что может определять возможность его сорбции анионитом [143].

В соответствии с данными о состоянии исследуемых ионов в растворе, для исследования сорбционного извлечения скандия из сернокислых растворов и отделения его от циркония и титана были использованы слабоосновные аниониты, характеристики которых представлены в таблице 2.3. На рисунке 5.1 представлены зависимости

статической емкости анионитов (СОЕ) по скандию, цирконию и титану от концентрации серной кислоты.

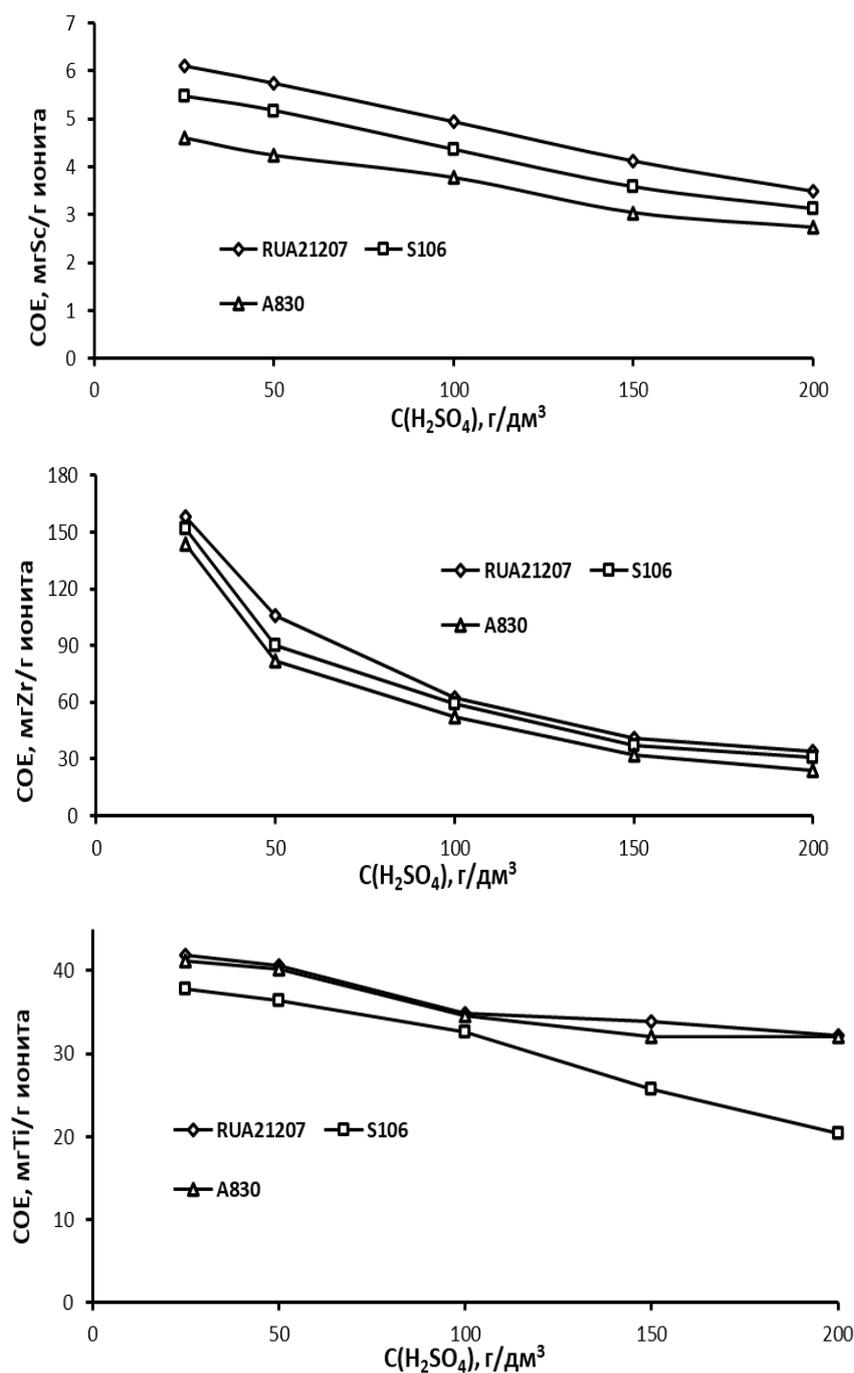


Рисунок 5.1 – Влияние концентрации серной кислоты на сорбционную емкость анионитов

Из данных рисунка 5.1 видно, что при извлечении скандия, циркония и титана из сернокислых растворов низкоосновными анионитами сорбционная емкость уменьшается с увеличением концентрации серной кислоты в растворе. Снижение сорбируемости с концентрацией серной кислоты связано с конкурентной сорбцией ионов

$\text{HSO}_4^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , что соответствуют литературным данным [144]. Видно, что все использованные аниониты обладают большей емкостью по отношению к цирконию и титану, чем к скандию и могут использоваться для их разделения. При концентрации серной кислоты  $25 \text{ г/см}^3$  анионит RUA21207, содержащий в своей структуре первичные аминогруппы, имеет самую высокую сорбционную емкость по отношению к цирконию, которая превышает емкость по скандию практически в 26 раз (емкость по цирконию и скандию составляет  $158,45 \text{ мг/г}$  иона и  $6,11 \text{ мг/г}$  иона соответственно). Наибольшей сорбируемостью по отношению к титану обладают аниониты RUA21207 и A830. Емкость по титану составляет  $41,95 \text{ мг/г}$  иона. Дальнейшие исследования проводили с использованием анионита RUA21207.

Механизм сорбции скандия, циркония и титана слабоосновным анионитом RUA21207 был исследован методом ИК-спектроскопии. На рисунке 5.2 представлены спектры поглощения образцов ионита в  $\text{SO}_4^{2-}$ -форме до и после сорбции элементов из сернокислых растворов.

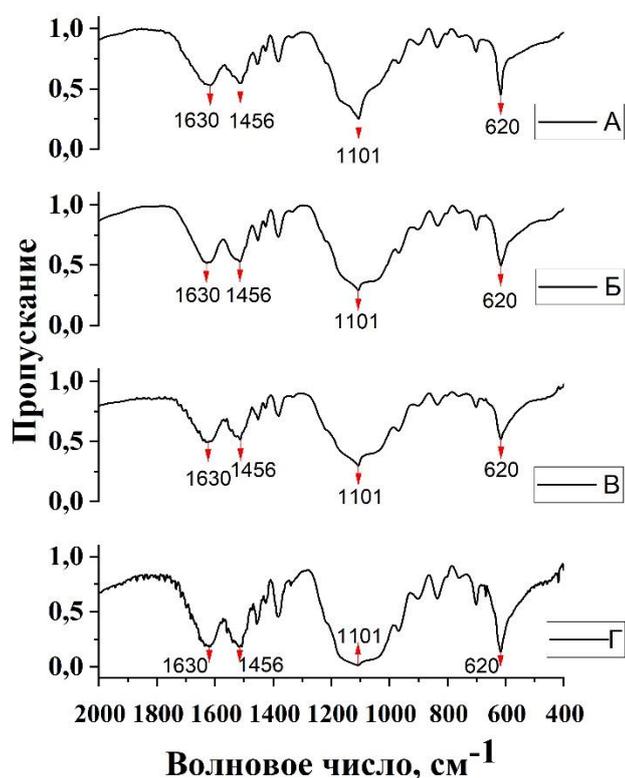


Рисунок 5.2 – ИК-спектры ионита RUA21207 в исходной форме (А) и после сорбции Zr (Б), Ti (В) и Sc (Г) из сернокислого раствора, содержащего  $25 \text{ г/дм}^3$  серной кислоты

В спектрах исследуемых образцов присутствуют пики поглощения в области 1630 и 1456  $\text{см}^{-1}$  обусловленные валентными колебаниями связей C=C и C=N бензольного кольца, соответственно [145]. Пики поглощения в области 620 и 1101  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям координированных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  [146]. В спектрах ионита, насыщенного изучаемыми элементами эти полосы несколько уширены. Это указывает на то, что цирконий, титан и скандий сорбируется из сернокислых растворов в виде сульфатных комплексов. Таким образом можно утверждать, что в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , где проявляется наибольшая емкость ионитов к цирконию и титану их сорбция протекает по анионообменному механизму, а снижение сорбируемости с ростом концентрации серной кислоты связано с конкурирующим влиянием  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов.

Выходные кривые сорбции ионов скандия, титана и циркония анионитом RUA21207 представлены на рисунке 5.3. Состав исходного и конечного растворов приведен в таблице 5.2.

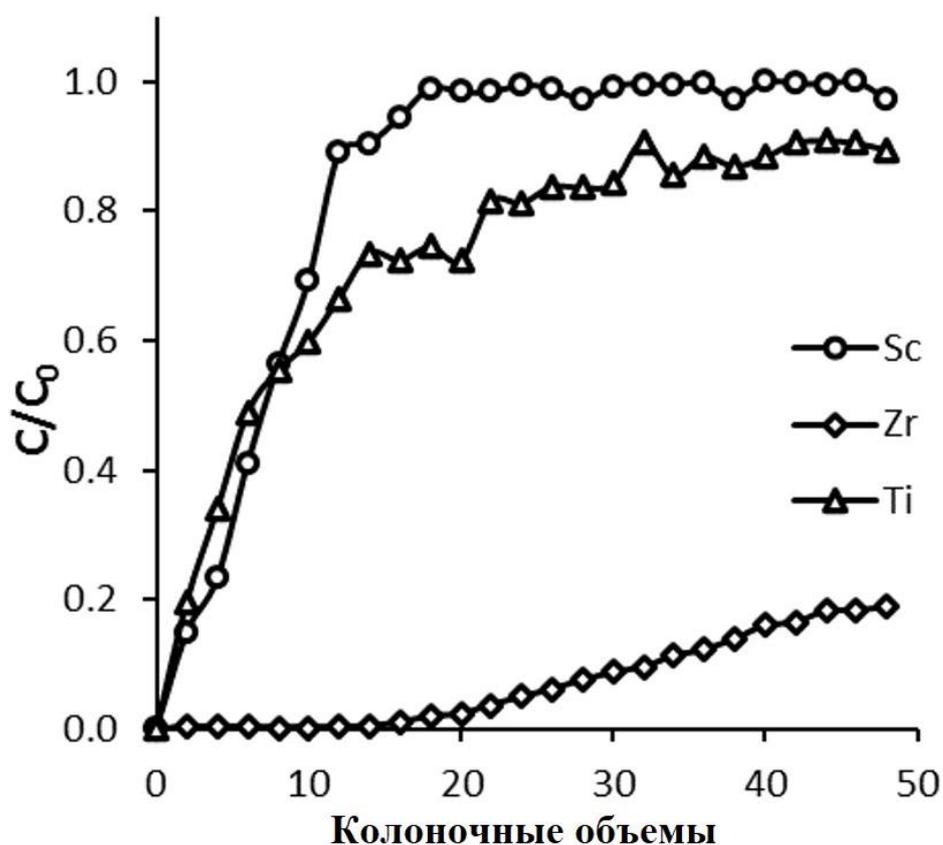


Рисунок 5.3 – Выходные кривые сорбции скандия, титана и циркония анионитом RUA 21207

Таблица 5.2 – Химический состав раствора до и после пропускания через анионит RUA21207 20 колоночных объемов

Элемент	Sc	Ti	Zr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Содержание до сорбции, г/дм <sup>3</sup>	873	82	301	25
Содержание после сорбции, г/дм <sup>3</sup>	855	38	2	25

Из рисунка видно, что возможно практически полное разделение скандия и циркония на начальном участке (при пропускании 15–20 удельных объемов раствора). Из таблицы 5.2 видно, что при пропускании 20 удельных объемов содержание Zr в растворе уменьшилось в 147 раз. Содержание титана в скандиевом растворе также уменьшилось более чем в два раза.

На рисунке 5.4 представлены изотермы сорбции скандия, циркония и титана анионитом RUA21207. Изотермы, полученные для титана и циркония, имеют выпуклый профиль с подъемом в области низких концентраций, что указывает на значительное сродство сорбируемых ионов циркония и титана к бензиламинным группам анионита.

Из графиков, приведенных на рисунке 5.4 видно, что при использовании ЧСК, получаемого по щелочной схеме, его необходимо растворять в серной кислоте так, чтобы поступающий на операцию сорбционной очистки раствор имел концентрацию скандия не более 0.9 г/дм<sup>3</sup>. При такой концентрации скандия будут достигаться наибольшие коэффициенты разделения Sc/Zr, Sc/Ti.

Полученные экспериментальные данные были обработаны в соответствии с уравнениями изотерм Ленгмюра (5.1) и Фрейндлиха (5.2):

$$q = \frac{c}{aC+b} \quad (5.1)$$

$$q = K_F C^{1/n} \quad (5.2)$$

где  $q$  – величина сорбции (сорбируемость), мг/г ионита;  $C$  – равновесная концентрация элемента в растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $a$  и  $b$  коэффициенты;  $n$  – степенной показатель, характеризующий интенсивность сорбции;  $K_F$  – константа Фрейндлиха, (мг/г)·(дм<sup>3</sup>/мг)<sup>1/n</sup>.

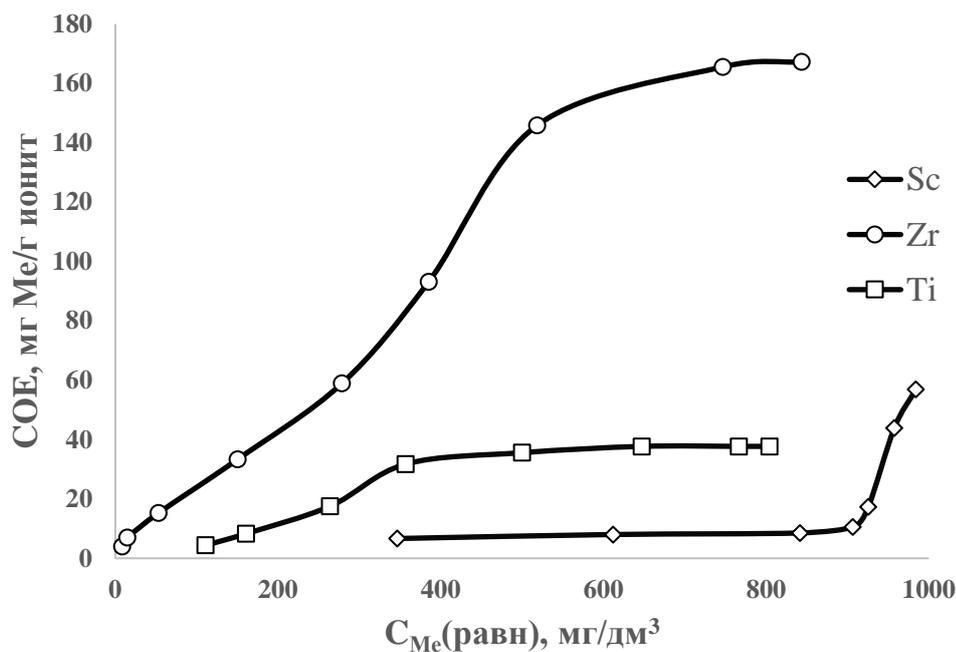


Рисунок 5.4 – Изотермы сорбции скандия, циркония и титана на анионите RUA21207 из сернокислых растворов

Изотермы сорбции циркония и титана из сернокислых растворов анионитом RUA21207 лучше описываются с помощью изотермы Фрейндлиха, что по всей видимости связано с возможной сорбцией этих металлов ионитом на энергетически неоднородных сорбционных центрах. Об адекватности использования модели Фрейндлиха для описания сорбции титана и циркония свидетельствуют высокие значения коэффициентов корреляции. Так, коэффициенты корреляции  $R^2$  линеаризованного уравнения модели Фрейндлиха для сорбции циркония и титана составили 0,985 и 0,918 соответственно, что значительно превышает значения  $R^2$  полученные для модели Ленгмюра, равные 0,811 и 0,645. Количественной мерой сродства сорбированного иона к поверхности ионита служит величина  $K_F$ , входящая в уравнение изотермы Фрейндлиха. Расчетные значения величины  $K_F$ , приведенные в таблице 5.3, подтверждают наибольшее сродство ионов циркония к иониту, по сравнению с ионами титана. Показателем интенсивности процесса сорбции служит параметр  $1/n$ . Если он находится в промежутке значений от 0 до 1, то это указывает на высокую сорбционную активность элемента. Из данных таблицы 5.3, видно, что значение интенсивности сорбции  $n$  для циркония составляет 1,220, а  $1/n$  соответственно – 0,820, что указывает на предпочтительную сорбцию циркония анионитом RUA21207 по сравнению с титаном.

Таблица 5.3 – Расчетные данные констант изотермы Фрейндлиха

Элемент	$K_F \text{ (мг/г)} \cdot (\text{дм}^3/\text{мг})^{1/n}$	n	$R^2$
Zr	0,667	1,220	0,985
Ti	0,025	0,872	0,918

Исследование кинетики ионного обмена имеет важное значение. На основании кинетических исследований делается заключение о механизме сорбции, устанавливается наиболее медленная и определяющая скорость стадия суммарного процесса. Установление лимитирующей стадии позволяет обосновано выбрать эффективный ионит, технологический режим сорбционного извлечения, тип и конструкцию аппаратов.

Кинетические кривые сорбции скандия, циркония и титана анионитом RUA21207 из модельных сернокислых растворов с концентрацией по металлу 1 г/дм<sup>3</sup> и по серной кислоте 25 г/дм<sup>3</sup>, снятые методом ограниченного объема представлены на рисунке 5.5. Кинетические исследования проводили при интенсивном перемешивании 700 об/мин.

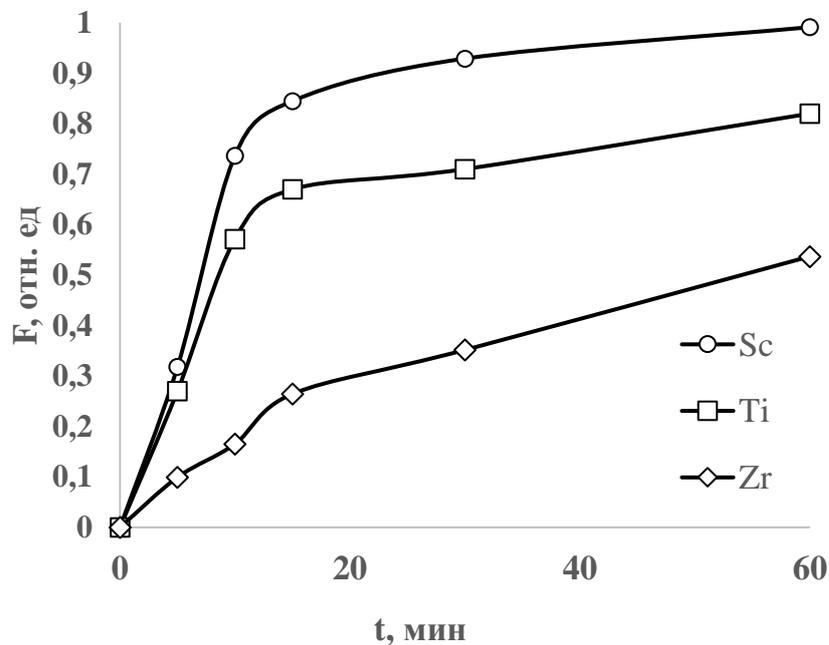


Рисунок 5.5 – Кинетические кривые сорбции скандия, титана и циркония из сернокислых растворов ионитом RUA21207

Кинетические кривые обрабатывали по уравнению для внешнедиффузионной (5.3) и внутридиффузионной кинетики (5.4) [147].

$$\ln(1 - F) = -\frac{3D}{\delta r \alpha} t \quad (5.3)$$

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2) \quad (5.4)$$

где  $F$  – степень достижения равновесия  $F = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_{\infty}}$ ;  $C_0$  – массовая концентрация исходного раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_t$  – массовая концентрация извлекаемого компонента в растворе через определенный промежуток времени, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\infty}$  – массовая концентрация извлекаемого компонента после полного насыщения сорбента, мг/дм<sup>3</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии иона в зерне ионита, см<sup>2</sup>/с;  $r$  – средний радиус набухшего зерна ионита, см;  $t$  – время сорбции, с;  $Bt = (D\pi^2 t)/r^2$  – безразмерный параметр или критерий гомохронности Фурье. Значения  $Bt$  от  $F$  табуированы [147].

Не линейный характер зависимости  $-\ln(1-F) = f(t)$  для титана и скандия (рисунок 5.6) указывает на то, что диффузия ионов через пленку раствора, окружающую зерно ионита, не является лимитирующей стадией. Это также подтверждается низкими значениями коэффициентов корреляции  $R^2$ . Для циркония полученный график зависимости является прямолинейным, что свидетельствует о возможном влиянии внешней диффузии ионов на кинетику сорбции.

Прямолинейная зависимость  $Bt - f(t)$  для циркония, титана и скандия (рисунок 5.7) и высокие значениями коэффициентов корреляции  $R^2$ . являются подтверждением внутридиффузионной (гелевой) кинетики гелевой сорбции ионов этих металлов анионом RUA21207. Так как сорбция ионов циркония лимитируется как пленочной, так и гелевой кинетикой, то можно предположить, что в данном случае реализуется смешанный механизм его сорбции.

Коэффициенты диффузии сорбции титана, циркония и скандия для ионита RUA21207 рассчитанные из уравнения  $Bt = (D\pi^2 t)/r^2$  и составили  $4,06 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с,  $1,01 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с и  $1,4 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с соответственно. Коэффициенты диффузии укладываются в интервале значений  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>, что характерно для органических ионитов.

Расчетные значения констант, полученные путем обработки экспериментальных данных по уравнениям моделей псевдо-первого порядка (5.5), псевдо-второго порядка (5.6) и Еловича (5.7), представлены в таблице 5.4.

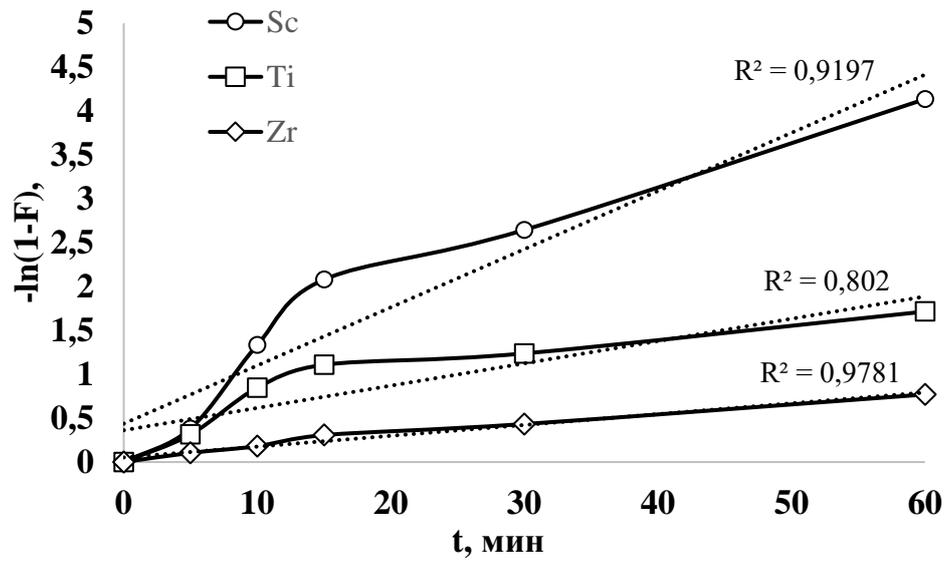


Рисунок 5.6 – Кинетика сорбции скандия, циркония и титана на анионите Purolite RUA21207

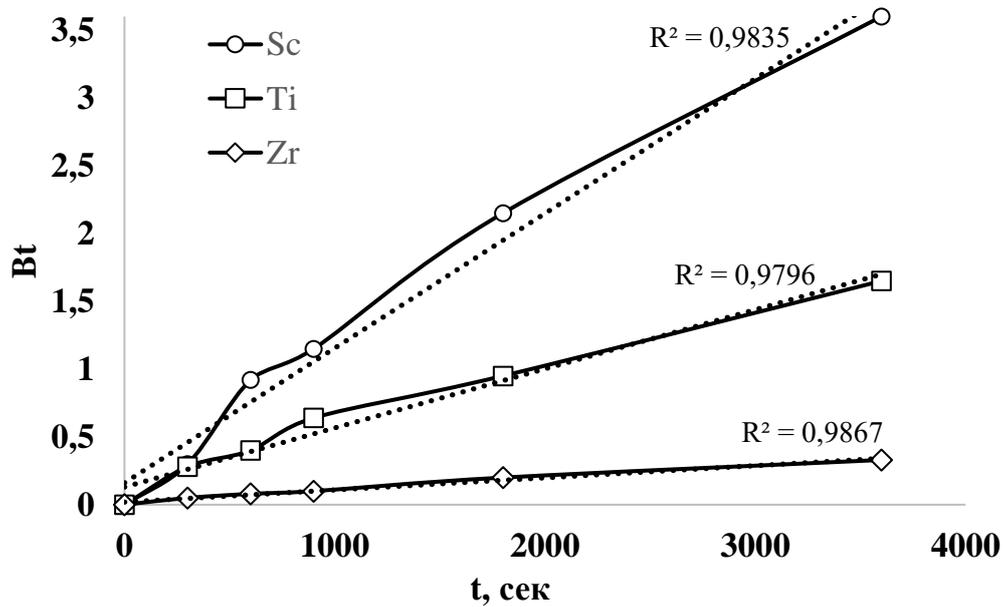


Рисунок 5.7 – Кинетические кривые сорбции скандия, циркония и титана на анионите Purolite RUA21207

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (5.5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5.6)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5.7)$$

Где  $q_e$  – величина равновесной сорбции (сорбируемость), мг/г;  $q_t$  – сорбируемость в момент времени  $t$ , мг/г;  $k_1$  – константа скорости псевдо-первого порядка, мин<sup>-1</sup>;  $k_2$  – константа скорости псевдо-второго порядка, г/(мг·мин);  $\alpha$  – константа скорости адсорбции, г/мин;  $\beta$  – константа скорости десорбции, г/мг.

Таблица 5.4 – Параметры кинетических моделей сорбции циркония, титана и скандия ионитом RUA21207

Модель псевдо первого порядка			
Элемент	$q_e$ (мг·г <sup>-1</sup> )	$k_1$ (мин <sup>-1</sup> )	$R^2$
Zr	8,548	0,012	0,9845
Ti	3,679	0,030	0,9173
Sc	2,096	0,073	0,9706
Модель псевдо второго порядка			
Элемент	$q_e$ (мг·г <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (г·мг <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup> )	$R^2$
Zr	135,135	0,018	0,9824
Ti	36,364	0,440	0,9862
Sc	9,756	1,288	0,9797
Модель Еловича			
Элемент	$\alpha$ (мг·г <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup> )	$\beta$ (г·мг <sup>-1</sup> )	$R^2$
Zr	88,246	0,038	0,9695
Ti	1,299	0,169	0,9238
Sc	1,719	0,467	0,8192

Сравнение констант скорости процесса ( $k_2$ , г·мг<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>) сорбции показывает, что для скандия и титана они выше, чем для циркония. Это согласуется с относительно малым временем установления равновесия сорбции скандия и титана (~60 мин) и более высокими значениями их коэффициентов диффузии.

С использованием энергодисперсионной спектроскопии получена многослойная карта, изображенная на рисунке 5.8. Для установления характера распределения элементов по диаметру насыщенного зерна ионита методом рентгеноспектрального микроанализа были сняты линейные спектры, которые представлены на рисунке 5.9. Полученные результаты указывают на повышенную концентрацию ионов циркония на поверхности зерна. При этом концентрация металла внутри зерна значительно ниже. Для титана градиент концентраций менее выражен, чем для циркония. Концентрация скандия

внутри зерна распределена более равномерно. Полученные данные являются еще одним подтверждением внутридиффузионного характера кинетики сорбции циркония и титана.

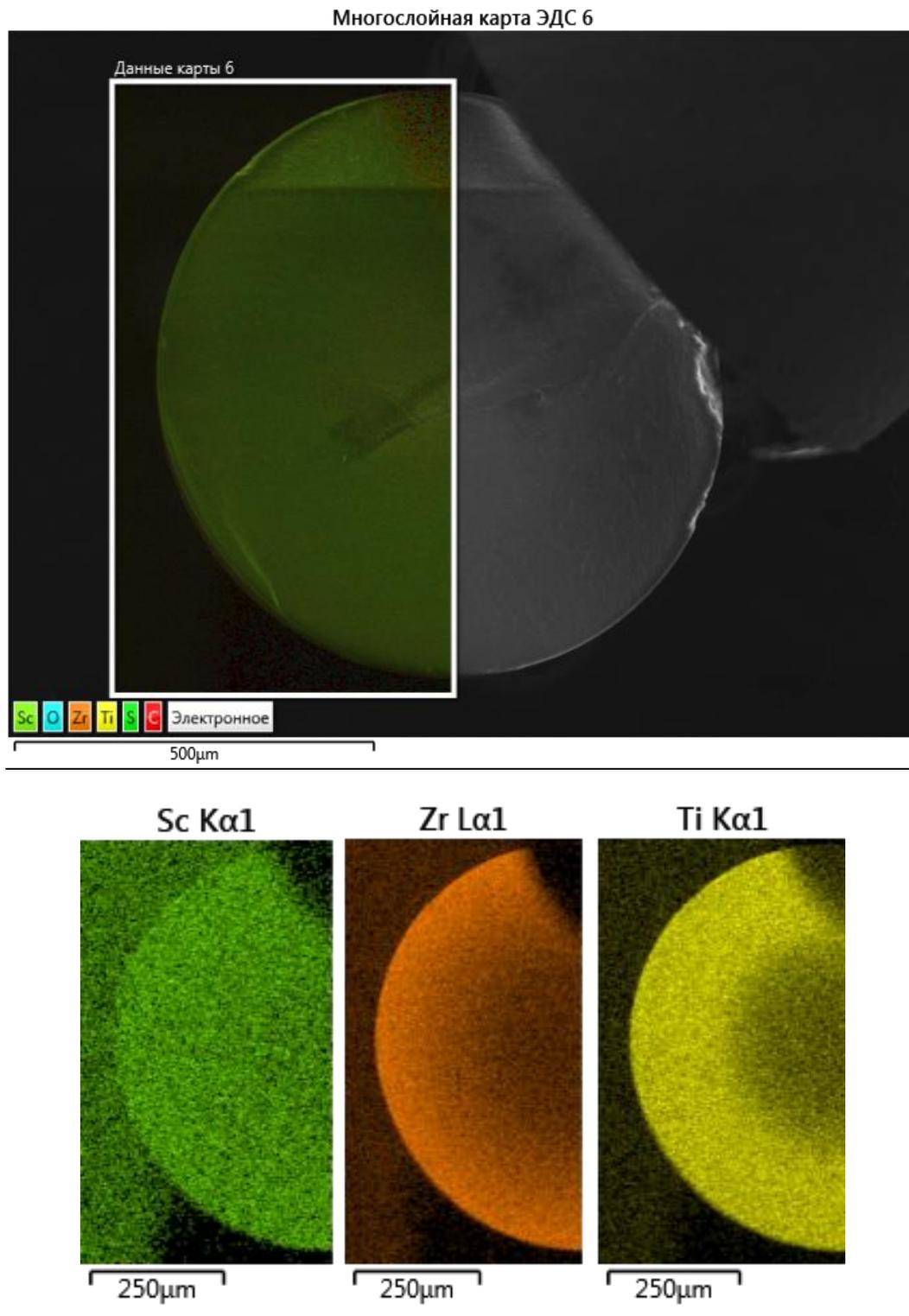


Рисунок 5.8 – Многослойная карта ЭДС насыщенного ионита RUA21207

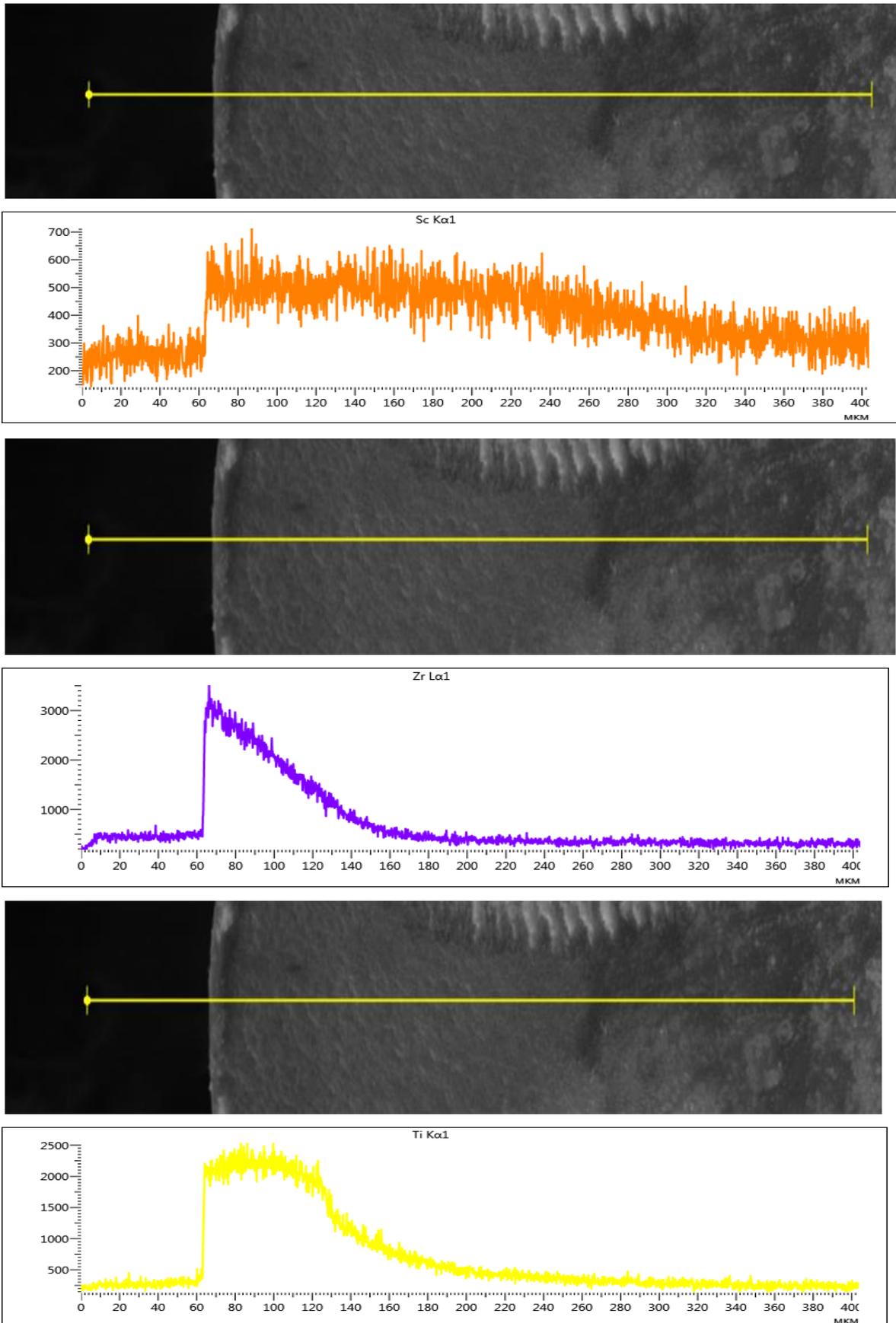


Рисунок 5.9 – Линейный спектр по диаметру зерна Sc, Zr и Ti, полученный методом РСМА насыщенного анионита RUA21207

Важнейшей операцией при концентрировании и очистке ионов металлов является процесс десорбции, который является обратным сорбции. Полнота и скорость его зависит как от характера ионита, так и от свойств элюирующего раствора.

В экспериментах по десорбции скандия, циркония и титана использовали насыщенный анионит RUA21207. Исследования по десорбции этих элементов проводили с использованием различных растворов кислот, карбонатов, фторидов щелочных металлов в качестве элюентов. Результаты по десорбции скандия, циркония и титана из фазы насыщенного анионита Purolite RUA21207 представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Степень десорбции элементов из фазы насыщенного ионита RUA21207 в статическом режиме (Т:Ж=1:10)

№ п/п	Элюент	Концентрация элюента, г/дм <sup>3</sup>	Степень десорбции, %		
			Sc	Zr	Ti
1	HF	20	1,82	0,68	2,91
2	HF	50	2,07	1,42	4,80
3	HF	100	2,80	1,97	4,87
4	NH <sub>4</sub> F·HF	20	3,36	2,97	2,92
5	NH <sub>4</sub> F·HF	50	12,88	23,48	20,24
6	NH <sub>4</sub> F·HF	200	28,28	36,75	34,50
7	KF·HF	20	7,33	13,24	5,43
8	KF·HF	50	11,35	25,31	14,05
9	KF·HF	100	29,52	40,24	27,23
10	KF·HF	150	31,40	80,12	28,14
11	HCl	36	54,67	1,43	62,52
12	HCl	110	56,70	6,02	61,93
13	HCl	220	56,45	6,10	59,04
14	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	0,2	0,3	0,5
15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	1,59	2,42	2,35
16	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	150	4,16	5,07	5,51
17	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	1,43	2,23	2,14
18	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	2,04	3,02	2,28
19	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	150	3,78	5,49	6,36

Несмотря на то, что титан, цирконий и скандий способны образовывать в растворе прочные карбонатные комплексные ионы, десорбция их из анионита растворами карбоната натрия и калия протекает не эффективно (5–6 %). По всей видимости в этих условиях происходит образованием карбонатов этих металлов в фазе смолы.

Из всех рассмотренных реагентов только растворы соляной кислоты вымывают титан из фазы слабоосновного анионита (степень десорбции около 60 %). Цирконий вымывается из фазы анионита раствором бифторида калия с концентрацией 150 г/дм<sup>3</sup> и практически не десорбируется растворами соляной кислоты. Этот факт можно использовать для разделения титана и циркония путем последовательной десорбции титана раствором соляной кислоты с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> с последующей десорбцией циркония раствором бифторида калия с концентрацией 150 г/дм<sup>3</sup>. Дальнейшая переработка данных растворов может быть связана с получением диоксида титана и фторцирконата калия известными способами [148-150].

На основании данных, полученных при исследовании поведения титана, циркония и скандия при сорбции и десорбции с использованием низкоосновных анионитов, предложена принципиальная схема переработки концентрата скандия с их разделением (рисунок 5.10).

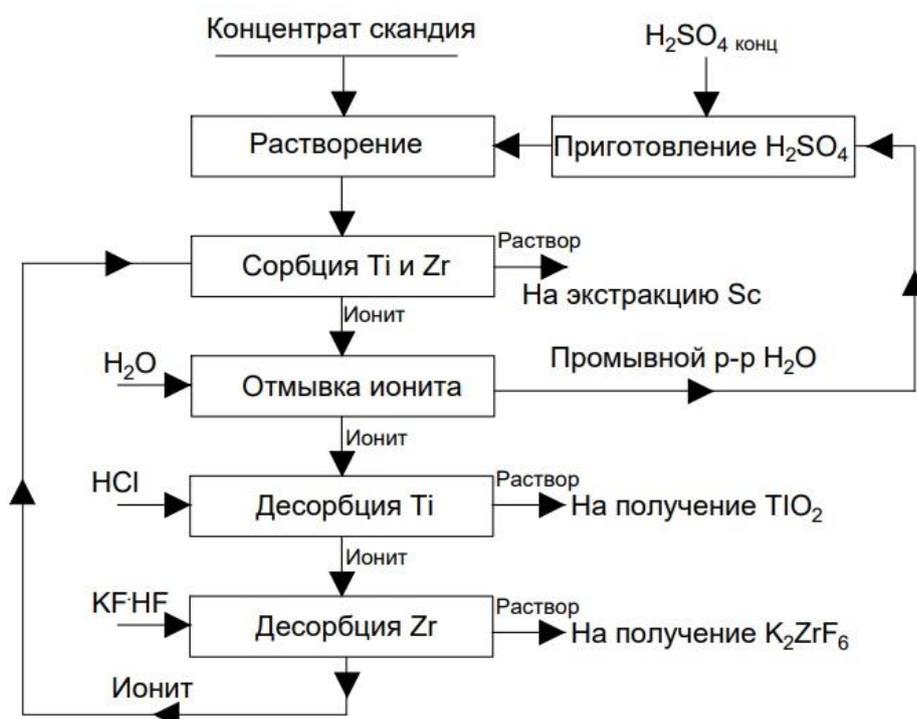


Рисунок 5.10 – Блок-схема комплексной переработки черного гидрокарбоната скандия

Согласно представленной на рисунке 5.10 схеме, черновой концентрат гидрокарбоната скандия растворяется в серной кислоте, после чего полученный раствор поступает на стадию сорбции. В качестве сорбента может использоваться макропористый анионит Purolite RUA21207. Первые 15–20 удельных объемов раствора после сорбции направляют на операцию экстракционной очистки скандия с получением оксида высокой чистоты. После промывки ионита водой проводят десорбцию титана раствором соляной кислоты, а затем десорбцию циркония раствором бифторида калия  $KF \cdot HF$ . Раствор после отмывки ионита может быть направлен на приготовление раствора серной кислоты для растворения концентрата скандия.

## **5.2 Извлечение скандия из фторидного черного концентрата**

### **5.2.1 Переработка фторидного ЧСК, полученного при сорбционном извлечении скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана**

В диссертации [92] представлена технология сорбционного извлечения скандия из возвратных растворов подземного скважинного выщелачивания урана. По результатам работы спроектирован и построен цех по сорбционному извлечению скандия из ВР СПВ урана с получением черного фторида скандия на предприятии АО «Далур». В таблице 5.6 представлен элементный состав получаемого по данной технологии ЧСК. Состав может варьироваться по фториду натрия в зависимости от степени отмывки, при этом может происходить дополнительное концентрирование по скандию.

Таблица 5.6 – Состав ЧСК, поступающего на экстракционную перечистку

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Sc	35,00–42,00	Fe	0,10–0,50
S	0,10–0,50	Ca	0,05–0,20
Na	0,50–5,00	Si	0,01–0,03
Mg	0,10–0,20	Y	0,02–0,06
Al	0,05–0,20	Th	0,02–0,05

Фторид скандия является трудно растворимым в минеральных кислотах продуктом. Для получения скандиевого концентрата растворимого в минеральных кислотах, фторидный ЧСК можно конвертировать в гидроксид. Сущность операции конверсии заключается в воздействии горячей щелочи (70–90 °С) на фторид скандия, при этом протекают следующие реакции (5.8–5.14) [1]:



На рисунках 5.11–5.13 представлены результаты исследований конверсии чернового концентрата фторида скандия в гидроксид. Исследования проводили с использованием ЧСК, усредненный состав которого представлен в таблице 5.6. Для определения концентрации NaOH, эксперименты выполняли при фиксированной температуре 70 °С и при неизменном соотношении массы навески фторида скандия к объему раствора щелочи Т:Ж=1:10. Исследования по влиянию соотношения Т:Ж на конверсию проводили при температуре процесса 70 °С и при концентрации NaOH – 200 г/дм<sup>3</sup>. Влияние температуры оценивали при соотношении Т:Ж=1:10 и при концентрации NaOH – 200 г/дм<sup>3</sup>.

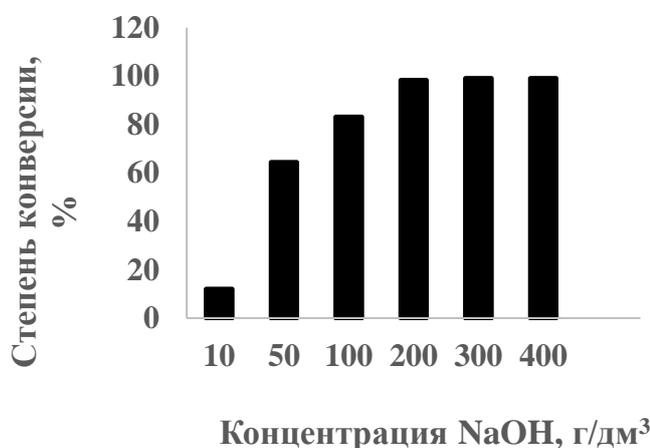


Рисунок 5.11 – Зависимость степени конверсии ScF<sub>3</sub> в Sc(OH)<sub>3</sub> от концентрации NaOH. Т=70 °С, Т:Ж=1:10

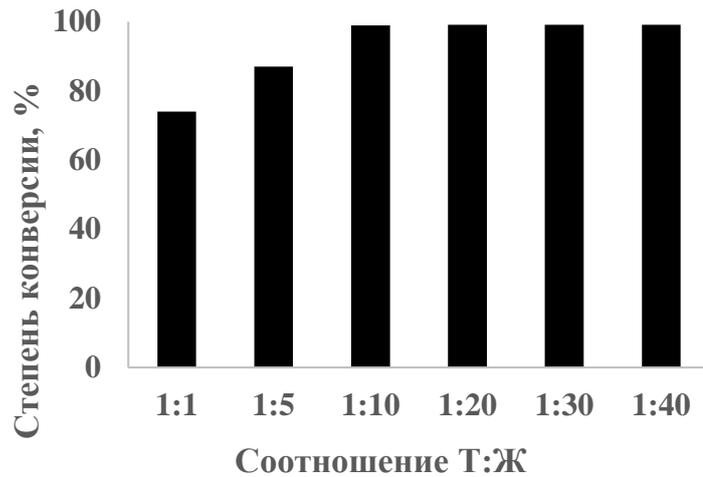


Рисунок 5.12 – Зависимость степени конверсии  $\text{ScF}_3$  в  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  от соотношения Т:Ж.

$T=70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{NaOH})=200\text{ г/дм}^3$

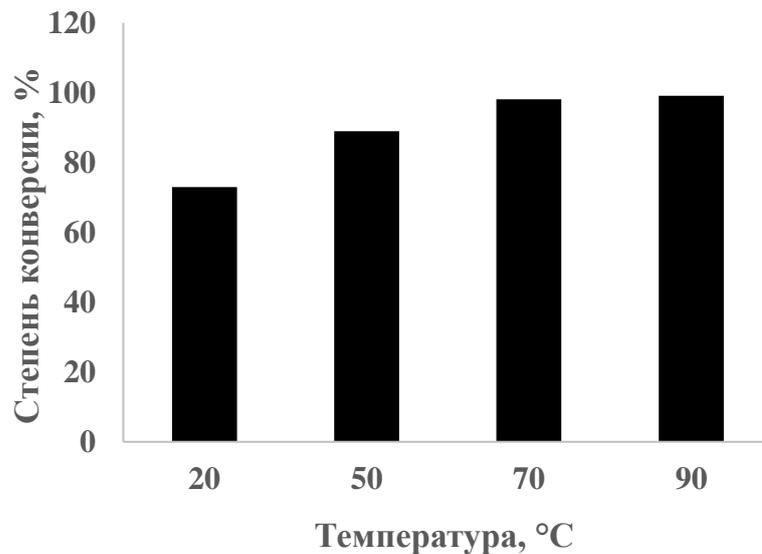


Рисунок 5.13 – Зависимость степени конверсии  $\text{ScF}_3$  в  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  от температуры.

$T:Ж=1:10$ ,  $C(\text{NaOH})=200\text{ г/дм}^3$

На основании результатов выполненных исследований процесс конверсии проводили с использованием раствора  $\text{NaOH}$  с концентрацией  $200\text{ г/дм}^3$ , при соотношением  $T:Ж=1:10$  и при температуре  $70\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Далее, полученные гидроксиды отфильтровывали от щелочи и промывали водой при соотношении  $T:Ж=1:50$ . Отмывку вели до концентрации фторид-ионов в промывной воде менее  $1\text{ г/дм}^3$ .

Полученный осадок затем растворяли в серной кислоте и отправляли на экстракционную перечистку.

Черновой скандиевый концентрат, полученный из ВР СПВ урана, содержит торий, который увеличивает радиоактивность конечного продукта. Поэтому были проведены дополнительные исследования по установлению технологических режимов, при которых можно эффективно разделять Th и Sc.

На основании данных, изложенных в предыдущих главах работы, извлечение скандия проводили с использованием смеси экстрагентов Ди2ЭГФК и ТБФ. В качестве разбавителя использовали растворитель Shellsol D60. Исследования по влиянию состава экстрагирующей смеси на степень извлечения основных элементов проведены при соотношении водной и органической фаз 1:1 и времени контакта фаз – 15 мин. После разделения фаз водную часть фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» для удаления следов органической фазы и анализировали. Состав используемого раствора приведён в таблице 5.7. Данный раствор был получен из реального ЧСК. Концентрация серной кислоты в модельном растворе составляла 200 г/дм<sup>3</sup>. В таблице 5.8 представлены результаты исследований по влиянию состава экстракционной смеси на эффективность извлечения основных компонентов из модельного раствора.

Таблица 5.7 – Состав использованного в исследованиях раствора

Элемент	Al	Na	Ca	Sc	Ti	Fe	Y	Zr	Th
Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	0,85	100,21	45,54	1003,83	1,31	8,54	2,97	0,29	54,53

Из данных, представленных в таблице 5.8 видно, что во всех случаях скандий экстрагируется практически полностью. Максимальное разделение скандия и тория достигается при использовании экстрагента, содержащего 15 % ТБФ и 5–7,5 % Ди2ЭГФК. В дальнейших исследованиях использовали экстрагент состоящий из 15 % ТБФ и 5 % Ди2ЭГФК и 80 % Shellsol D60.

Исследования по влиянию концентрации серной кислоты на экстракцию скандия и примесей проводили с использованием экстракционной смеси, содержащей 15 % ТБФ, 5 % Ди2ЭГФК и 80 % Shellsol D60 при соотношении фаз О:В=1:1. результаты полученных исследований представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.8 – Экстракция основных компонентов модельного раствора смесью Ди2ЭГФК - ТБФ

Ди2ЭГФК, %	ТБФ, %	Степень извлечения, %								
		Al	Na	Ca	Sc	Ti	Fe	Y	Zr	Th
5	0	33,27	12,76	37,24	99,87	1,85	70,08	1,12	58,16	24,51
5	5	41,76	11,43	45,72	99,91	0,76	65,06	0,34	62,58	20,43
7,5	5	38,82	9,19	28,63	99,97	1,53	61,17	1,01	65,07	55,28
10	5	55,76	13,71	35,13	99,98	2,76	67,92	2,02	79,31	83,93
12,5	5	30,53	12,14	15,26	99,98	3,82	67,45	1,67	64,72	91,36
15	5	43,18	15,43	10,39	99,98	3,29	69,20	2,69	75,86	93,83
7,5	10	49,06	13,80	45,92	99,97	4,11	69,09	1,35	67,59	28,72
10	10	54,41	14,35	43,39	99,98	3,16	69,79	2,34	72,76	60,21
12,5	10	38,88	9,40	38,89	99,99	3,82	64,64	1,67	68,76	75,98
15	10	37,65	13,71	27,14	99,94	5,11	70,73	2,77	82,76	90,81
5	15	37,59	13,41	43,92	99,52	0,68	63,42	0,67	86,21	10,03
7,5	15	39,29	11,00	31,14	99,42	1,65	70,96	1,01	82,76	18,63
10	15	57,65	15,32	34,67	99,94	2,51	63,93	2,36	86,21	36,26

Таблица 5.9 – Влияние концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на степень экстракции компонентов модельного раствора смесью Ди2ЭГФК - ТБФ

Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Степень экстракции, %								
	Al	Na	Ca	Sc	Ti	Fe	Y	Zr	Th
100	65,88	35,37	65,59	99,76	10,61	81,97	3,70	58,62	34,43
150	55,29	28,41	51,38	99,90	11,27	70,02	14,48	82,76	22,59
200	48,12	24,91	38,84	99,43	0,76	66,74	0,67	68,97	15,46
250	34,12	14,84	25,08	99,59	1,53	65,93	3,03	44,83	9,93
300	42,35	20,91	27,60	99,21	0,38	49,88	1,68	27,59	7,48

Видно, что при использовании в качестве экстрагента органической смеси, содержащей 15 % ТБФ, 5% Ди2ЭГФК и 80 % Shellsol D60, степень экстракции скандия превышает 99 % во всем исследуемом диапазоне концентраций серной кислоты.

Минимальное извлечение тория наблюдается при использовании раствора с концентрацией по серной кислоте более 200 г/дм<sup>3</sup>.

Для реэкстракции скандия из насыщенного экстрагента использовали раствор плавиковой кислоты. Выполнены исследования по реэкстракции скандия раствором 100 г/дм<sup>3</sup> HF при различных соотношениях О:В. Результаты исследований представлены в таблице 5.10. Из полученных результатов исследований видно, что при увеличении соотношения О:В наблюдается снижение степени реэкстракции скандия из насыщенного экстрагента.

Таблица 5.10 – Исследования реэкстракции скандия из насыщенного экстрагента

Соотношение О:В	Степень реэкстракции, %
1:1	99,1
2:1	98,3
3:1	94,6
4:1	91,3
5:1	85,1

Основываясь на результатах проведенных исследований разработана, технологическая схема переработки ЧСК, полученного из ВР СПВ урана. На рисунке 5.14 представлена фотография каскада экстракторов используемого для перечистки скандия, а на рисунке 5.15 изображена аппаратурно–технологическая схема. В таблице 5.11 приведены основные параметры используемого оборудования.



Рисунок 5.14 – Каскад полиэтиленовых экстракторов

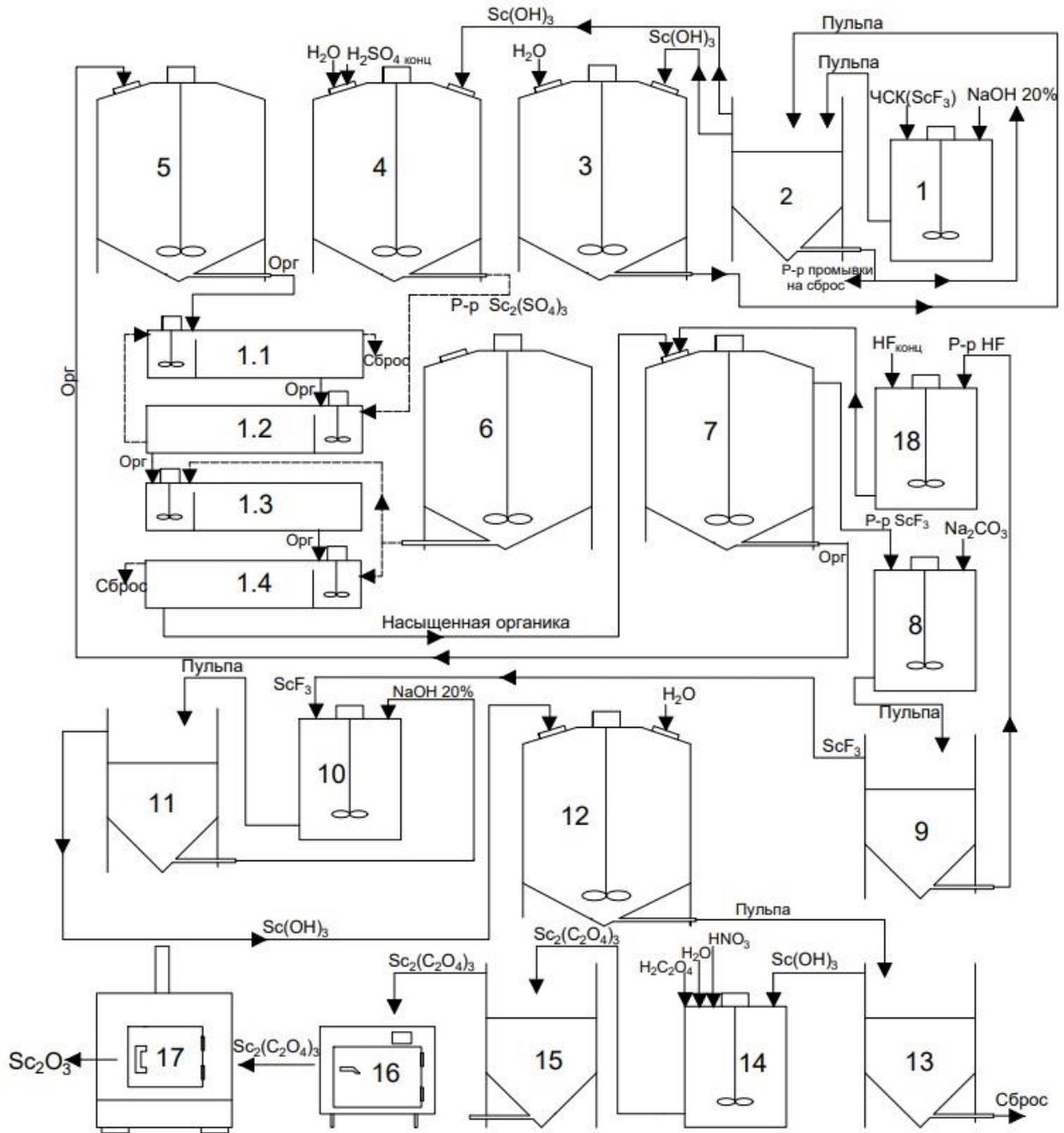


Рисунок 5.15 – Аппаратурно–технологическая схема переработки ЧСК полученного из ВР СПВ урана

Таблица 5.11 – Описание используемого в схеме оборудования

Номер позиции	Название оборудования
1, 10, 14	Реактор полипропиленовый с тэнами 200 дм <sup>3</sup>
2, 9, 11, 13, 15	Нутч-фильтр полипропиленовый 300 дм <sup>3</sup>
4, 5, 6, 12	Реактор полиэтиленовый 1500 дм <sup>3</sup>
3, 7	Реактор полипропиленовый 1100 дм <sup>3</sup>

Продолжение таблицы 5.11

Номер позиции	Название оборудования
1.1, 1.2, 1.3, 1.4	Экстрактор полиэтиленовый 200 дм <sup>3</sup>
8, 18	Реактор полипропиленовый 200 дм <sup>3</sup>
16	Шкаф сушильный
17	Муфельная печь

В соответствии с аппаратурно-технологической схемой, на первом этапе в реакторе (1) осуществляли конверсию фторидного ЧСК. Конверсию проводили при соотношении Т:Ж=1:10 раствором NaOH с концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup> при температуре 70 °С. После конверсии щелочную пульпу фильтровали на фильтре (2). Фильтрат перекачивали обратно в реактор (1) и доукрепляли NaOH до 200 г/дм<sup>3</sup>, а полученный осадок гидроксида скандия распульповывали в воде в реакторе (3), после чего его вновь фильтровали на фильтре (2). Промывку гидроксида скандия осуществляли при соотношении Т:Ж=1:50. Отмытый осадок растворяли в серной кислоте в реакторе (4). Туда же добавляли воду и концентрированную серную кислоту для приготовления раствора Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> с концентрацией по скандию 1 г/дм<sup>3</sup> и 200 г/дм<sup>3</sup> по серной кислоте.

Из реактора (4), приготовленный исходный раствор Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> подавали в экстрактор (1.2) со скоростью потока жидкости 200 дм<sup>3</sup>/час. В этот экстрактор самотеком перетекал экстрагент из экстрактора (1.1). Рафинат из экстрактора (1.2) перекачивали на вторую ступень каскада в экстрактор (1.1). Также в экстрактор (1.1) подавали регенерированный экстрагент из реактора (5) со скоростью потока 200 дм<sup>3</sup>/час. Насыщенный экстрагент из экстрактора (1.2) самотеком поступал в экстрактор (1.3), а затем и в экстрактор (1.4), в которых осуществляли операцию промывки. Также, в каждый из экстракторов промывки подавали раствор серной кислоты с концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup>. На каждую ступень промывки сернокислый раствор подавали со скоростью 100 дм<sup>3</sup>/час. После экстракционного каскада насыщенный экстрагент направляли в реактор (7) в который из реактора (18) подавали раствор, содержащий HF 100 г/дм<sup>3</sup>. В реакторе (7) осуществляли процесс реэкстракции скандия. Реэкстракцию проводили при соотношении О:В=(3–4):1. После реэкстракции и расслаивания водной и органической фаз, реэкстракт перекачивали в реактор (8), а регенерированный экстрагент в реактор (5). В реакторе (8) проводили осаждение фторида скандия путем добавления к реэкстракту сухой соли Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Сода добавляется в таком количестве, чтобы её концентрация в растворе

реэкстракции составила 20 г/дм<sup>3</sup>. Пульпу фторида скандия подавали на фильтр (9). Фильтрат отправляли обратно в реактор (18) для доукрепления реэкстракта по HF до концентрации 100 г/дм<sup>3</sup>. Очищенный концентрат фторида скандия направляли в реактор (10), где осуществляется его конверсия в гидроксид.

Конверсию проводили при соотношении Т:Ж=1:10 раствором NaOH с концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup> при температуре 70 °С. После конверсии щелочную пульпу направляли на фильтр (11). Щелочной фильтрат перекачивали обратно в реактор (10) и после доукрепления по NaOH до 200 г/дм<sup>3</sup> использовали повторно. Осадок гидроксида скандия после промывки в воде в реакторе (12) при соотношении Т:Ж=1:50 направляли на фильтр (13). Отфильтрованный гидроксид скандия растворяли в азотной кислоте с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> в реакторе (14), при соотношении Т:Ж=1:10. После этого в раствор добавляли сухую H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> для образования труднорастворимых оксалатов. Щавелевую кислоту добавляли в количестве 1,1 от стехиометрического соотношения к скандию. Осаждение проводили при 80 °С. Оксалаты скандия фильтровали на фильтре (15), сушили в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Высушенные оксалаты скандия прокачивали до оксидов в муфельной печи при температуре 600 °С.

Результаты проведенных в АО «Далур» промышленных испытаний представлены в таблицах 5.12–5.15. После операции сушки и прокачивания был получен оксид скандия. Анализ полученного Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлен в таблице 5.16. Всего за время испытаний было наработано 6 кг оксида скандия, чистота которого варьировалась от 99,0 до 99,91 %. Удельная активность наработанного оксида скандия составила 1,2·10<sup>3</sup> Бк/кг для α излучения и 1,1·10<sup>3</sup> Бк/кг для β.

Таблица 5.12 – Состав растворов до и после экстракционного каскада

Раствор	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>					
	Sc	Ti	Fe	Y	Zr	Th
Исходный раствор	905,00	3,46	157,35	1,45	1,78	0,91
Рафинат	7,10	1,45	122,37	1,33	0,06	0,54
Промывка №1	0,31	1,22	9,89	0,01	0,01	0,02
Промывка №2	0,05	0,04	9,58	0,01	0,01	0,01

Таблица 5.13 – Содержание компонентов в резкстракте до и после осаждения фторида скандия

Растворы	Концентрация элементов, мг/дм <sup>3</sup>					
	Sc	Ti	Fe	Y	Zr	Th
До осаждения Sc	2576,50	4,70	95,93	0,29	0,33	0,89
После осаждения Sc	190,10	1,73	66,34	0,06	0,12	0,08

Таблица 5.14 – Состав фторида скандия после операции экстракционной перечистки

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Sc	34,790	P	0,054
Na	10,800	Ca	0,040
S	0,198	Fe	0,029
Mg	0,094	Ce	0,008
Al	0,063	Pr	0,006
Si	0,040	Th	0,003

Таблица 5.15 – Состав азотнокислого раствора стадии осаждения оксалата скандия

Растворы	Концентрация элементов, мг/дм <sup>3</sup>					
	Sc	Ti	Fe	Y	Zr	Th
До осаждения Sc <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4953,43	0,50	24,08	0,16	0,48	1,56
После осаждения Sc <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	140,06	0,07	17,76	0,03	0,09	0,12

Таблица 5.16 – Состав оксида скандия после экстракционной очистки

Соединение	Содержание, масс. %	Соединение	Содержание, масс. %
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,910	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,013
MgO	0,033	ThO <sub>2</sub>	0,007
SiO <sub>2</sub>	0,015	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006

После выполненных испытаний в технологическую схему были внесены некоторые изменения. В измененной схеме из экстракционного каскада была убрана одна

ступень промывки насыщенного экстрагента раствором 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и теперь насыщение экстрагента осуществлялось в экстракторах 1.2 и 1.3, а промывка в 1.4. В экстракторе 1.1 начали осуществлять промывку оборотного экстрагента от включений ионов фтора после реэкстракции. Промывка экстрагента от фтора проводится раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 20 г/дм<sup>3</sup>, при соотношении О:В=1:10.

### 5.2.2 Переработка фторидного ЧСК, полученного при экстракционном извлечении скандия из растворов гидролизной кислоты

Фторидный концентрат скандия, состав которого представлен в таблице 4.14, конвертировали в гидроксид, таким же образом как это было описано в разделе 5.2.1. Далее гидроксиды растворяли в азотной кислоте, после чего проводили осаждение оксалатов скандия. После фильтрования осадок сушили и прокаливали при температуре 600 °С в течение 3 часов. Содержание компонентов в азотнокислом растворе до и после осаждения оксалатов скандия представлено в таблице 5.17. В таблице 5.18 приведен состав полученного оксида скандия. На рисунке 5.16 представлена общая принципиальная блок-схема фторидной технологии переработки ГК с получением оксида скандия.

Таблица 5.17 – Содержание компонентов в азотнокислом растворе до и после осаждения оксалатов скандия

Раствор	Na	Al	Ca	Sc	Ti	Fe	Zr
Раствор перед осаждением Sc, мг/дм <sup>3</sup>	473,1	2,93	257,1	12055,4	26,8	393,8	4,5
Раствор после осаждения Sc, мг/дм <sup>3</sup>	449,6	1,50	146,0	166,4	25,3	368,4	0,8
Степень осаждения, %:	5,0	49,0	43,2	98,6	5,6	6,5	82,7

Таблица 5.18 – Состав оксида скандия

Соединение	Содержание, масс. %	Соединение	Содержание, масс. %
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,75	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,012
CaO	0,177	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005
ZrO <sub>2</sub>	0,028	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0029
SO <sub>3</sub>	0,013	SiO <sub>2</sub>	0,0024

В результате проведенных укрупненных испытаний, по схеме изображенной на рисунке 5.16 было наработано примерно 100 г оксида скандия.

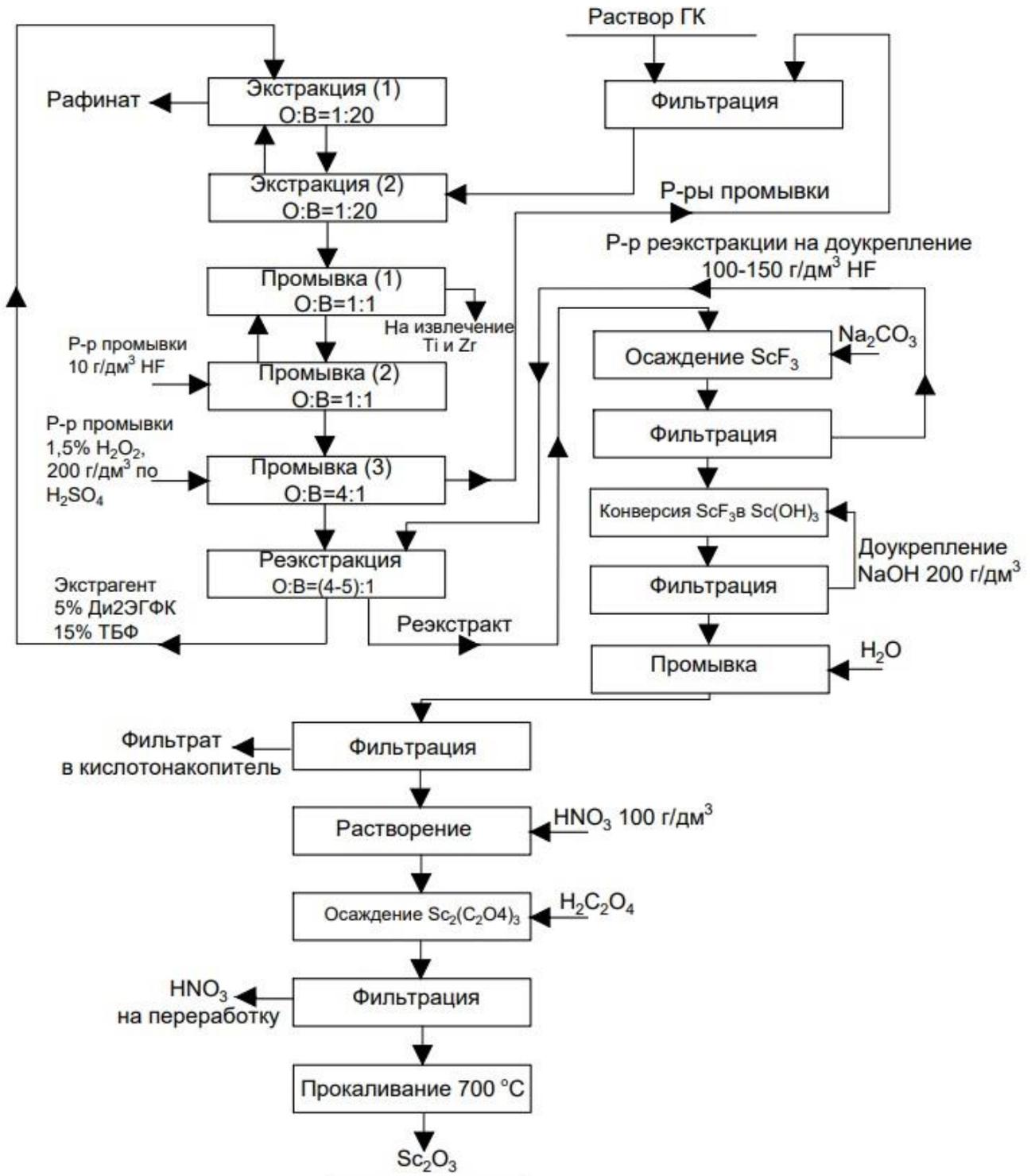


Рисунок 5.16 – Принципиальная блок-схема технологии переработки ГК с получением оксида скандия

## Выводы по главе 5

1. Изучено поведение ионов скандия, титана и циркония при сорбции из сернокислых растворов в статических и динамических условиях. Показано влияние концентрации серной кислоты и строения ионитов на сорбируемость ионов металлов. Изучено равновесие ионного обмена в сернокислых растворах. Показано, что изотермы сорбции титана и циркония удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха. По изотерме сорбции рассчитаны параметры, позволяющие определять эффективность процесса сорбции.

2. Исследована кинетика сорбции скандия, циркония и титана на низкоосновном анионите Purolite RUA21207. Установлено, что сорбция скандия и титана лимитируется внутренней диффузией ионов в гранулах ионообменной смолы. На кинетику сорбции ионов циркония возможно оказывает влияние диффузия в пленке, окружающей гранулу ионита. С использованием уравнений, описывающих внутридиффузионную кинетику рассчитаны коэффициенты диффузии. С использованием методов рентгеноспектрального микроанализа и энергодисперсионной спектроскопии установлен характер распределения элементов по диаметру насыщенного зерна. Повышенная концентрация циркония на границе раздела фаз является подтверждением влияния пленочной кинетики на скорость ионного обмена.

3. Исследовано поведение ионов скандия, циркония и титана в процессе десорбции растворами различных электролитов. Установлено, что титан может быть вымыт из ионита растворами соляной кислоты, а цирконий – бифторида калия. На основании полученных данных сделан вывод о возможности разделения титана и циркония на стадии десорбции.

4. Разработана принципиальная схема переработки, получаемого из ГК, гидроксокарбоната скандия, предполагающая сорбционное разделение скандия, титана и циркония.

5. Разработана и апробирована в промышленных условиях на АО «Далур» технологическая схема переработки фторидного ЧСК, полученного из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана. Предложена и опробована схема переработки фторидного ЧСК, полученного из ГК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные итоги исследований

На основании проведенного аналитического обзора научно-технической и патентной литературы установлено, что для эффективного извлечения скандия из сернокислых технологических растворов целесообразно применять экстракционные и сорбционные гидрометаллургические методы. Поскольку растворы гидролизной кислоты содержат значительные количества скандия, то извлечение и концентрирование его из этих растворов можно проводить с использованием экстракционного способа.

Определено, что в реакции экстракции скандия органическими фосфорсодержащими кислотами участвует две молекулы органической кислоты, образуя димер, и выделяется один катион водорода. Результаты исследований позволили сделать вывод о том, что скандий встраивается в структуру органической молекулы в виде катиона  $\text{ScSO}_4^+$  и при этом экстрагированный комплексный катион может координироваться с группой  $\text{P}=\text{O}$ , за счет чего образуются прочные хелатные комплексы. На основании рассчитанных коэффициентов распределения скандия установлен ряд селективности для фосфорсодержащих экстрагентов. Отрицательное влияние концентрации серной кислоты объяснено изменением состава комплексных ионов, образующихся в растворе. Сделанные выводы о характере селективности экстрагентов подтверждены расчетами термодинамических параметров  $\Delta\bar{G}^0$ ,  $\Delta\bar{H}^0$  и  $\Delta\bar{S}^0$ .

Установлено, что для селективного извлечения скандия из растворов ГК необходимо использовать органическую смесь, состоящую из ТБФ, Ди2ЭГФК и Shellsol D60 с содержанием 15, 5 и 80 масс. % соответственно. Для отмывки насыщенного экстрагента от ионов титана предложено использовать раствор, содержащий 1,5–3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 200 г/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Обнаружено, что для отмывки насыщенного экстрагента как от ионов титана так и от ионов циркония можно использовать раствор плавиковой кислоты с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>. Изучена реэкстракция скандия различными реагентами. Показано, что высокие степени реэкстракции скандия можно достичь, используя фторсодержащие ( $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ) и щелочные растворы (смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Изучено поведение ионов скандия, титана и циркония при сорбции из сернокислых растворов в статических и динамических условиях на низкоосновных анионитах. Поведение элементов при сорбции этими ионитами определяется концентрацией ионов металлов, серной кислоты и строением ионитов. Равновесие ионного обмена

удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха. Рассчитанные из изотерм сорбции параметры позволяют прогнозировать эффективность процесса сорбции. Исследование кинетики позволило установить скоростьопределяющую стадию сорбции титана, циркония и скандия низкоосновным анионитом Purolite RUA21207. Использование методов рентгеноспектрального микроанализа и энергодисперсионной спектроскопии позволило установить характер распределения элементов по диаметру насыщенного зерна. При исследовании процесса десорбции растворами различных электролитов установлено, что титан может быть вымыт из ионита растворами соляной кислоты, а цирконий – раствором бифторида калия. Показано, что анионит Purolite RUA21207 может быть успешно использован для разделения скандия, титана и циркония.

Разработаны и апробированы на укрупненной испытательной установке экстракционные схемы извлечения скандия из гидролизной серной кислоты с получением черного концентрата в виде гидроксокарбоната и фторида скандия. Разработана принципиальная схема переработки щелочного ЧСК, предполагающая комплексное разделение скандия, титана и циркония.

Разработаны технологические схемы переработки фторидного ЧСК, полученного из растворов гидролизной серной кислоты и возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана. Технологическая схема экстракционной переработки черного скандиевого концентрата, полученного из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана, прошла стадию промышленных испытаний и внедрена на АО «Далур».

### **Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы**

Перспективы связаны с разработкой и апробированием высокоэффективной экономически целесообразной технологии комплексной переработки гидролизной серной кислоты, включающей выделение в отдельный товарный продукт всех ценных компонентов (титан, цирконий, РЗЭ, серная кислота и ряда других), которая позволит свести к минимуму экологический ущерб от наличия кислотонакопителей.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

В настоящей диссертационной работе применяются следующие сокращения и обозначения:

ГК	Гидролизная серная кислота
ЧСК	Черновой скандиевый концентрат
ВР СПВ	Возвратные растворы скважинного подземного выщелачивания
РЗЭ	Редкоземельные элементы
КШ	Красный шлам
ММС	Мокрое магнитне обогащене (сепарации)
Ди2ЭГФК	Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота
P507	Моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты
Суанех 272	Бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота
Суанех 301	Бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислотой
Суанех 302	Бис(2,4,4-триметилпентил)монодиофосфиновой кислотой
VA10	Версатиковая кислота
ТБФ	Трибутилфосфат
СА–100	Нонилфеноксиуксусная кислота
Primene JMT	Соединение первичного амина
N1923	Соединение первичного амина
P350	Ди-(1-метилгептил) метилфосфат
Суанех 923	Смесь алкилированных фосфиноксидов с прямой цепью
Суанех 925	Смесь алкилированных фосфиноксидов с разветвленной цепью
ТиАФ	Триизоамилфосфата
ФОР	Разнорадикальные фосфиноксиды
ФОК	Фосфор содержащая органическая кислота

ТОДГА	Тетраоктилдигликольамиде
ТТФА	Теноилтрифторацетон
ФМБП	1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон
ИЖ	Ионная жидкость
КМФО	Карбамоилметилфосфиноксидов
ДОДГА	Диоктилдигликольаминовая кислота
КФП	Катионит фосфорсодержащий на полистирольной основе
АН	Анионит низкоосновный
КУ	Катионит универсальный
ТВЭКС	Твердый экстрагент
ТОФО	Триоктилфосфиноксид
ЭДС	Энергодисперсионная спектрометрия
СЭМ РСМА	Сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом
РФА	Рентгенофлуоресцентный анализ
О:В	Объемное отношение органической фазы к водной

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршунов, Б. Г. Скандий / Б. Г. Коршунов, А. М. Резник, С. А. Семенов. – Москва: Металлургия, 1987. – 183 с.
2. Наркевич, И. П. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И. П. Наркевич, В. В. Печковский. – Москва: Химия, 1984. – 239 с.
3. Tongwen, X. Sulfuric acid recovery from titanium white (pigment) waste liquor using diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes - Static runs / X. Tongwen, Y. Weihua // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 183. – No 2. – P. 193-200. – DOI 10.1016/S0376-7388(00)00590-1.
4. Ritcey, G.M. Extractants. in *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy* / G.M. Ritcey // – Ottawa. – 2006. – Vol. 1 – 2. – P. 69–184.
5. Weiwei, W. Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: a review / W. Weiwei, Y.C. Chu // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2011. – Vol. 86. – No 10. – P. 1237-1246. – DOI 10.1002/jctb.2655.
6. Qureshi, I.H. Extraction studies of the Group IIIB-VIIB elements and the lanthanides utilizing Bis(2-Ethyl-Hexyl) Oryhosphoric acid / I.H. Qureshi, L.T. McClendon, P.D. LaFleur // – *Radiochimica Acta*. – 1969. – Vol. 12. – P. 107-111.
7. Extraction separation of rare earth elements, scandium and thorium with mono(2-ethyl hexyl)2-ethyl hexyl phosponate (HEH(EHP)) / D. Li, X. Wan, D. Lin [et al] // In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'80, Belgium, Liege, 1980.* – Vol. 3. – P. 80–202.
8. Separation of scandium(III), yttrium(III), lanthanides(III) and iron(III) with organophosphinic mono-acidic ester as extractants / D. Li, G. Ma, X. Zhang [et al] // In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'93, York, UK, 1993.* – Vol. 1. –P. 384–393.
9. 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, DQ. Li // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1994. – Vol. 12. – P. 615-631. – DOI 10.1080/07366299408918228.
10. Wang, C. Solvent extraction of Sc(III), Zr(IV), Th(IV), Fe(III), and Lu(III) with

thiosubstituted organophosphinic acid extractants / C. Wang, DQ. Li // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1995. – Vol. 13. – P. 503-523.

11. Ma, GX. Extraction separation of scandium (III) and iron(III) from hydrochloric acid solutions with bis(2,4,4- trimethylpentyl)phosphinic acid / GX Ma., DQ Li.// Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 1992. – Vol. 20. – P. 1113-1116.

12. Haslam, M. An investigation into the feasibility of extracting scandium from nickel laterite ores / M. Haslam, B. Arnall // In Proceeding of ALTA 1999 Nickel/Cobalt Pressure Leaching & Hydrometallurgy Forum, Perth, Australia. –1999.

13. Singh, RK. Extraction and separation of scandium (III) from perchlorate media, by D2EHPA and PC-88A/ RK. Singh, PM. Dhadke // Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia. – 2003. – Vol. 22. – P. 1-11.

14. Extraction of scandium (III) from acidic solutions using organo-phosphoric acid reagents: A comparative study / S. Dasa, S.S. Beheraa [et al] // Separation and Purification Technology. – 2018. – Vol. 202. – P. 248-258.

15. Bauer, DJ. Naphthenic Acid Solvent Extraction of Rare Earth Sulphate / DJ. Bauer, RE. Lindstrom // Washington. Department of the Interior. – 1964.

16. Shibata, J. Solvent Extraction of Scandium from the Waste Solution of TiO<sub>2</sub> Production / J. Shibata, N. Murayama // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2017. – Vol. 70. – P. 471–477. – DOI 10.1007/s12666-016-1008-3.

17. Патент № 2081831 С1 Российская Федерация, МПК С01F 17/00, С01D 15/00. Способ извлечения скандия из растворов хлорида алюминия : № 93053335/25 : заявл. 29.11.1993 : опубл. 20.06.1997 / Ю. М. Самойлов, В. П. Исупов ; заявитель Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО РАН.

18. Extraction of scandium from ion-adsorptive rare earth deposit by naphthenic acid / C. Liao, J. Jia, Y. Zhang [et al] // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 323. – No 10. – P. 833-837. – DOI 10.1016/S0925-8388(01)01155-0.

19. Solvent extraction of scandium(III), yttrium(III), lanthanides(III) and divalent metal ions with sec-nonylphenoxy acetic acid / YG. Wang, ST. Yue, DQ. Li, MJ. Jin, CZ. Li // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2002. – Vol. 20. – P. 701-716. – DOI 10.1081/SEI-120016074.

20. Li, D.Q. Enrichment and preparation of high purity scandium with alkyl-phenoxy acetic acid / D.Q. Li, Y.G. Wang, S.L. Meng // Chinese Patent № CN1397653A. – 2003.

21. Ross, JR. Reconnaissance of scandium sources and recovery of scandium from uranium mill solutions / JR. Ross, JB. Rosenbaum // US Department of the Interior, Bureau of Mines. – 1962.
22. Le, S.M. Extraction mechanism of Sc(III) from sulphuric acid solution by primary amine N1923 / S.M. Le, D.Q. Li, J.Z. Ni // Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences. 1987. – Vol. 9. – P. 163-167.
23. Ma, G.X. Extraction of scandium(III) from nitrate-thiocyanate solutions with primary amine N1923 / G.X. Ma, D.Q. Li // In Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'90, Kyoto, Japan. – 1990. – P. 1051-1056.
24. Dalvi, M.B. Solvent extraction of scandium from malonic acid with high molecular-weight amines / M.B. Dalvi, S.M. Khopkar // Talanta. – 1979. – Vol. 26. – P. 892-894.
25. Flett, D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy : the role of organophosphorus extractants / D.S. Flett // Journal of Organometallic Chemistry. – 2005. – Vol. 69. – P.2426–2438. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2004.11.037.
26. Peppard, D.F. Interrelationships in the solvent extraction behaviour of scandium, thorium, and zirconium / D.F. Peppard, G.W. Mason, J.L. Maier // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1956. – Vol. 3. – P.215–228. – DOI 10.1016/0022-1902(56)80022-5.
27. Лебедев, В. Н. Выделение и очистка скандия при переработке бадделеитового концентрата / В. Н. Лебедев // Химическая технология. – 2007. – Т. 8, № 1. – С. 33-37.
28. Кузьмина, А. А. Экстракционное извлечение скандия из хлоридных растворов смесями трибутилфосфата с молекулярным йодом / А. А. Кузьмина, В. И. Кузьмин // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2017. – № 3-1. – С. 38-42.
29. Zhao, YL. Study on mechanism of scandium(III) extraction with di(1-methyl heptyl) methyl phosphate / YL. Zhao, DQ. Li // Chinese Journal of Applied Chemistry. – 1990. – Vol. 7. – P.1–5.
30. A solvent extraction process for the preparation of ultrahigh purity scandium oxide / P. Zhang, S. You, L. Zhang, S. Feng, S.Hou // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol. 47. . – No 1. – P.47–56. – DOI 10.1016/S0304-386X(97)00033-9.
31. Deqian, L. Solvent extraction of Scandium III by Cyanex 923 and Cyanex 925 / L. Deqian, W. Chun // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol. 48. – P. 301-312. – DOI 10.1016/S0304-

386X(97)00080-7.

32. Экстракция Sc триизоамилфосфатом из различных сред. 1. Экстракция Sc из азотнокислых растворов / Г. В. Костикова, Н. А. Данилов, Ю. С. Крылов [и др.] // Радиохимия. – 2005. – Т. 47. – № 2. – С. 162-166.

33. Экстракция Sc триизоамилфосфатом из различных сред. 2. Экстракция Sc из хлорнокислых и солянокислых растворов / Г. В. Костикова, Н. А. Данилов, Ю. С. Крылов [и др.] // Радиохимия. – 2006. – Т. 48. – № 2. – С. 164-167.

34. Экстракционное рафинирование скандия / А.А. Листопадов, М.Ю. Киришин, Г.П. Никитина [и др.] // Радиохимия. – 1996. – Т. 38. – № 3. – С. 234-237.

35. Исследование экстракции скандия триизоамилфосфатом из различных сред. 3. Разработка процесса экстракционного рафинирования скандия / Г. В. Костикова, Н. А. Данилов, Ю. С. Крылов [и др.] // Радиохимия. – 2006. – Т. 48. – № 5. – С. 417-420. – EDN HVXGRZ.

36. Сендел, Е. Колориметрические методы определения следов металлов / Е. Сендел. Москва: Мир, 1964. – 901 с.

37. Костикова, Г. В. Экстракция Sc и сопутствующих элементов триизоамилфосфатом из водных растворов, содержащих  $\text{HNO}_3$  и  $\text{LiCl}$  / Г. В. Костикова, О. А. Кутепова, А. М. Резник // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63. – № 2. – С. 265-270. – DOI 10.7868/S0044457X18020216.

38. Лысенко, О. А. Экстракционное рафинирование скандия нейтральными фосфорорганическими соединениями из хлоридно-нитратных растворов / О. А. Лысенко, Г. В. Костикова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2022. – № 61(87). – С. 27–32. – DOI 10.36807/1998-9849-2022-61-87-27-32.

39. Использование фор в процессах экстракционного извлечения скандия из сернокислых растворов / Г. В. Костикова, И. Е. Мальцева, А. Ю. Цивадзе, Е. В. Сальникова // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : Тезисы докладов в 5 томах, Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 года / Уральское отделение Российской академии наук. Том 3. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – С. 169.

40. Kostikova, G. V. Extraction Recovery of Scandium and Concomitant Elements with Isoamyldialkylphosphine Oxide from Different Media / G. V. Kostikova, I. E. Mal'tseva, V. I. Zhilov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 64, No. 2. – P. 277-282. –

DOI 10.1134/S0036023619020128.

41. Мальцева, И. Е. Экстракция скандия тетраоктилдигликольамидом из азотнокислых растворов / И. Е. Мальцева, Д. М. Горшков, Г. В. Костикова // Физикохимия - 2017 : Сборник тезисов докладов XII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва, 05–07 декабря 2017 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2017. – С. 190-192.

42. Мальцева, И. Е. Изучение возможности экстракционного извлечения скандия ТОДГА из красных шламов / И. Е. Мальцева, А. А. Наумова, Г. В. Костикова // Физикохимия – 2018 : Сборник тезисов докладов XIII КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН, Москва, 04–06 декабря 2018 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, 2018. – С. 221-223.

43. Исследование комплексообразования  $Sc^{3+}$  с тетраоктилдигликольамидом / В. Э. Шаров, Г. В. Костикова, Л. И. Демина [и др.] // Физикохимия - 2020 : Сборник тезисов докладов XV конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва, 04–11 декабря 2020 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2020. – С. 139-141.

44. Poskanzer, A.M. A summary of TTA extraction coefficients / A.M. Poskanzer, B.M. Foreman // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1961. – Vol. 16. – No 3 – 4. – P. 323-336. – DOI 10.1016/0022-1902(61)80507-1.

45. Roy, A. Solvent extraction behavior of rare earth ions with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone–II / A. Roy, K. Nag // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1978. – Vol. 40. – No 2. – P. 331-334. – DOI 10.1016/0022-1902(78)80133-X.

46. Sekine, T. Solvent extraction of metal ions with mixed ligands-III / T. Sekine, D. Dyrssen // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1967. – Vol. 29. – No 6. – P. 1457–1473. – DOI 10.1016/0022-1902(67)80246-X.

47. Jordanov, V.M. Solvent extraction of lanthanides with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 / V.M. Jordanov, M. Atanassova, I.L. Dukov // Separation Science and Technology. – 2001. – Vol. 37. – No 14. – P. 3349-3356. – DOI 10.1081/SS-120006166.

48. 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. – Vol. 52. – No 6. – P. 979-982. – DOI 10.1134/S0036023607060265.
49. Separation of Sc(III) from ZrO(II) by solvent extraction using oxidized Phoslex DT-8 / F. Kaoru, Y. Motoki, N. Yasushi [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2013. – Vol. 133. – P. 33-36. – DOI 10.1016/j.hydromet.2012.11.014.
50. The extraction separation of Sc(III) from a simulated solution of waste water by using O,O-bis(2-ethylhexyl) hydrogen thiophosphate / K. Fujinaga, Y. Nakai, S. Oshima [et al.] // *Solvent Extraction Research and Development*. – 2018. – Vol. 25. – No 1. – P. 1-10. – DOI 10.15261/serdj.25.1.
51. Rourke, W.J. Recovery of scandium and uranium / W.J. Rourke // *United States Patent №4968504* – 1990.
52. Патент № 2049728 С1 Российская Федерация, МПК С01F 17/00, В01D 11/04. Способ выделения скандия: № 93008188/26: заявл. 11.02.1993: опубл. 10.12.1995 / М. И. Дегтев, П. В. Мельников, Л. И. Торопов; заявитель Пермский государственный университет им.А.М.Горького.
53. 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. – Vol. 38. – No 6. – P. 1199-1202. – DOI 10.1016/0022-1902(76)80249-7.
54. Synergistic extraction of trivalent lanthanides and actinides by mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazalone5 and neutral oxo-donors / P.B. Santhi, M.L.P. Reddy, T.R. Ramamohan [et al] // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1994. – Vol. 12. – No 3. – P. 633-650. – DOI 10.1080/07366299408918229.
55. Synergistic extraction of lanthanum (III) from chloride medium by mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4- benzoyl-pyrazalone-5 and triisobutylphosphine sulphide / Q. Jia, W. Liao, D.Q. Li, C. Niu // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – Vol. 477. – No 2. – P. 251-256. – DOI 10.1016/S0003-2670(02)01430-7.
56. Khopkar, P.K. Synergistic extraction of some trivalent actinides and lanthanides by thenoyltrifluoroacetone and aliquat chloride / P.K. Khopkar, J.N. Mathur // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1977. – Vol. 39. – No 11. – P. 2063-2067. – DOI 10.1016/0022-1902(77)80548-4.

57. Atanassova, M. Synergistic solvent extraction and separation of trivalent lanthanide metals with mixtures of 4- benzoyl-3-methyl-1-phenyl- 2-pyrazolin-5-one and Aliquat 336 / M. Atanassova, I. Dukov // *Separation and Purification Technology* – 2004. – Vol. 40. – No 2. – P. 171-176. – DOI 10.1016/j.seppur.2004.02.007.
58. Koel, M. Ionic liquids in chemical analysis / M. Koel // *Critical reviews in analytical chemistry* – 2005. – Vol. 35. – No. 3. – P. 177-192.
59. Ping, S. Ionic liquids in analytical chemistry / S. Ping, W. Daniel // *Analytica Chimica Acta* – 2010. – Vol. 661. – P. 1 – 16. – DOI 10.1016/j.aca.2009.12.007.
60. Sun, W. Research and application of ionic liquids in analytical chemistry / W. Sun, R. F. Gao, K. Jiao // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. – 2007. – Vol. 35, No. 12. – P. 1813-1819.
61. Advances of Ionic Liquids in Analytical Chemistry / M. J. Trujillo-Rodríguez, H. Nan, M. Varona [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 91, No. 1. – P. 505-531. – DOI 10.1021/acs.analchem.8b04710.
62. Белова, В. В. Тенденции применения ионных жидкостей и бинарных экстрагентов в процессах извлечения и разделения лантанидов и актинидов / В. В. Белова // *Радиохимия*. – 2021. – Т. 63, № 1. – С. 3-12. – DOI 10.31857/S0033831121010019.
63. Xiaoqi, S. Mechanistic investigation of solvent extraction based on anion-functionalized ionic liquids for selective separation of rare-earth ions / S. Xiaoqi, L. Huimin, D. Sheng // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42.– P. 8270-8275. – DOI 10.1039/c3dt50148e.
64. Bieke, O. Recovery of Scandium(III) from Aqueous Solutions by Solvent Extraction with the Functionalized Ionic Liquid Betainium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / O. Bieke, B. Koen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54.– P. 1887-1898. – DOI 10.1021/ie504765v.
65. Экстракция редкоземельных элементов и скандия амидами 2-фосфорилфеноксисукусных кислот в присутствии ионной жидкости / А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, В. Е. Баулин [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61, № 3. – С. 396-402. – DOI 10.7868/S0044457X16030247.
66. Туранов, А. Н. Экстракция редкоземельных элементов из солянокислых растворов карбамоилметилфосфиноксидами в присутствии ионной жидкости / А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, А. Н. Яркевич // *Журнал неорганической химии*. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 382-388. – DOI 10.7868/S0044457X18030200.

67. Application of Ionic Liquids to Extraction Separation of Rare Earth Metals with an Effective Diglycol Amic Acid Extractant / K. Fukiko, S. Yousuke, B. Yuzo [et al.] // Journal of chemical engineering of Japan. – 2011. – Vol. 44.– No. 5. – P. 307-312. – 10.1252/jcej.11we005.

68. Смирнов, А. Л. Технология сорбционного извлечения редких (Sc, Ga, Zr, Hf) и сопутствующих (Al, Ti, Cu, Zn, Pb) металлов из сернокислых и щелочных растворов: специальность 05.17.02 "Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Смирнов Алексей Леонидович. – Екатеринбург, 1998. – 430 с.

69. Кудрявский, Ю. П. Особенности взаимодействия ионов скандия с фосфорнокислыми катионитами в кислых растворах / Ю. П. Кудрявский, Е. А. Казанцев // Известие ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1994. – Т. 37, № 10 – 12. – С. 29-35.

70. Кудрявский, Ю. П. Особенности поведения тория на фосфорнокислых катионитах при сорбции из солянокислых растворов / Ю. П. Кудрявский, В. В. Волков, А. В. Белкин // Радиохимия. – 1994. – Т. 35, № 5. – С. 86-90.

71. Патент № 2207393 С1 Российская Федерация, МПК С22В 60/02, С22В 3/24. Способ извлечения и концентрирования тория из технологических растворов : № 2001129456/02 : заявл. 31.10.2001 : опубл. 27.06.2003 / Ю. П. Кудрявский, В. В. Стрелков, Ю. Ф. Трапезников, В. П. Казанцев ; заявитель ООО Научно-производственная экологическая фирма "ЭКО-технология".

72. LIN W. Separation of Sc with Ca, Mg, Fe, Ti, Al and Mn by ion exchange / W. LIN, J. ZENG // Metallurgical Analysis. – 1989. – Vol. 9. – No 2. – P. 1.

73. Removal of impurities from scandium chloride solution using 732-type resin / G. Zhou, Q. Li, P. Sun [et al.] // Journal of Rare Earths. – 2018. – Vol. 36. – No 3. – P. 311-316. – DOI 10.1016/j.jre.2017.09.009.

74. Ochsenkühn, P. M. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method / P. M. Ochsenkühn, T. H. Lyberopulu, G. Parissakis // Analytica Chimica Acta. – 1995. – Vol. 315. – No 1 – 2. – P. 231-237. – DOI 10.1016/0003-2670(95)00309-N.

75. Mehta, V. P. Cation Exchange Chromatographic Separation of Scandium from Other Elements on Dowex 50W-X8 / V. P. Mehta, S. M. Khopkar // Separation Science and Technology. – 1978. – Vol. 13. – No 10. – P. 933-939. – DOI 10.1080/01496397808057139.

76. Removal of impurities from scandium solutions by ion exchange / Z. Peng, Q. G. Li, Z. Y. Li [et al.] // *Journal of Central South University*. – 2018. – Vol. 25. – No 12. – P. 2953-2961. – DOI 10.1007/s11771-018-3965-7.
77. Sokolova, Y.V. Sorption Purification of Scandium(III) To Remove Zirconium(IV) Impurity in Hydrochloric Acid Solutions / Y.V. Sokolova // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2001. – Vol. 74. – No 3. – P. 406-408.
78. Соколова, Ю. В. Некоторые закономерности извлечения Sc(III) фосфорсодержащими ионитами / Ю. В. Соколова // *Журнал прикладной химии*. – 2006. – Т. 79, № 4. – С. 583-588.
79. Synthesis of functional silica composite resin for the selective separation of zirconium from scandium / W. Zhang, S. Ning, S. Zhang [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – Vol. 288. – P. 109602. – DOI 10.1016/j.micromeso.2019.109602.
80. Recovery of scandium from sulfuric acid solution with a macro porous TRPO/SiO<sub>2</sub>-P adsorbent / Q. Yu, S. Ning, W. Zhang [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 181. – P. 74-81. – DOI 10.1016/j.hydromet.2018.07.025.
81. Smirnov, D. I. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production / D. I. Smirnov, T. V. Molchanova // *Hydrometallurgy*. – 1997. – Vol. 45. – No 3. – P. 249-259. – DOI 10.1016/s0304-386x(96)00070-9.
82. Нестеров, Ю. В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добычи урана и других металлов методом подземного выщелачивания / Ю. В. Нестеров. – Москва: Атомредметзолото, 2007. – 480 с.
83. Соколова, Ю. В. Сорбция скандия из серноокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок / Ю. В. Соколова, К. Ю. Пироженко // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 563-570.
84. Борбат, В. Ф. Изучение сорбции скандия из солянокислых растворов хелатной смолой Purolite S-957 / В. Ф. Борбат, Л. Н. Адеева, Т. В. Лукиша // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2010. – Т. 53, № 9. – С. 99-101.
85. Соколова, Ю. В. Исследование сорбции скандия на волокнистом азотфосфорсодержащем ионите / Ю. В. Соколова, К. Ю. Пироженко // *Сорбционные и*

хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18, № 3. – С. 373–380.

86. 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.

87. Solid polymeric extractant (TVEX): synthesis, extraction characterization, and applications for metal extraction processes / J.L. Cortina [et al.]. – CRC Press, 2008. – 279-318 с.

88. Kim, T.K. Process for recovering scandium from waste material / United States Patent №4751061 - 1988.

89. Патент № 2417267 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00, С22В 3/24, С22В 3/26. Способ извлечения скандия из скандийсодержащих растворов, твердый экстрагент (ТВЭКС) для его извлечения и способ получения ТВЭКСа : № 2009134931/02 : заявл. 17.09.2009 : опубл. 27.04.2011 / Д. С. Горохов, Н. А. Попонин, Ю. М. Кукушкин, В. П. Казанцев ; заявитель Закрытое акционерное общество "Далур".

90. Оценка возможности использования твердых экстрагентов на основе Д2ЭГФК/ТБФ в процессах извлечения скандия из сернокислотных растворов переработки диопсида / Е. Н. Кузин, Н. Е. Кручинина, А. Д. Зайцева [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23. – № 1. – С. 64-67.

91. Scandium extraction by phosphorus-containing sorbents / N. S. Ivanov, A. Z. Abilmagzhanov, N. M. Shokobayev [et al.] // Series of geology and technical sciences. – 2020. – Vol. 4. – No 442. – P. 156-165. – DOI 10.32014/2020.2518-170X.96.

92. Буньков, Г. М. Разработка технологии извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана: специальность 05.17.02 "Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Буньков Григорий Михайлович. – Екатеринбург, 2019. – 162 с.

93. Korovin, V. Scandium extraction from hydrochloric acid media by Levextrel-type resins containing di-isooctyl methyl phosphonate / V. Korovin, Y. Shestak // Hydrometallurgy. –

2009. – Vol. 95, No. 3-4. – P. 346-349. – DOI 10.1016/j.hydromet.2008.05.011.

94. Hedrick, J.B. Mineral Commodity Summaries 2010. U.S. Geological Survey. / J.B. Hedrick // U.S. Geological Survey. – 2010.

95. Chen, Z. The determination of microamounts of scandium in Vandous-titanom-magnetite / Z. Chen // Mining and Metallurgy Engineering. – 1990. – Vol. 10. – No. 8. – P. 54-56.

96. Mao, J.Z. Scandium extraction from Panzhihua titanium tailing / J.Z. Mao, J.Q. Fan, Z.H. Yu // Mining and Metallurgy Engineering. – 1996. – Vol. 16. – No. 4. – P. 48-52.

97. Feuling, R.J. Recovery of scandium, yttrium and lanthanides from titanium ore / R.J. Feuling // United States Patent № US5049363. – 1991.

98. From trace to pure: Recovery of scandium from the waste acid of titanium pigment production by solvent extraction / Q. Hongbin, W. Mengliang, X. Yingming [et al.] // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – Vol. 121. No. – P. 118-124. – DOI 10.1016/j.psep.2018.10.027.

99. Wang, X.Q. The separation and enrichment of Sc by P204 solvent extraction / X.Q. Wang // Liaoning Chemical Industry. – 1998. – Vol. 27. – P. 320–322.

100. Получение концентрата скандия методом жидкостной экстракции из стоков гидролизной серной кислоты производства диоксида титана / И. Д. Акимова, Г. М. Чумакова, Т. В. Молчанова, В. В. Головки // Цветные металлы. – 2017. – № 3. – С. 63-68. – DOI 10.17580/tsm.2017.03.10.

101. Separation and recovery of scandium and titanium from spent sulfuric acid solution from the titanium dioxide production process / Y. Li, Q. Li, G. Zhang [et al.] // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 178. – P. 1-6. – DOI 10.1016/j.hydromet.2018.01.019.

102. Recovery of scandium from spent sulfuric acid solution in titanium dioxide production using synergistic solvent extraction with D2EHPA and primary amine N1923 / D. Zou, H. Li, J. Chen, D. Li // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 197. – P. 1-10. – DOI 10.1016/j.hydromet.2020.105463.

103. Purification of scandium from concentrate generated from titanium pigments production waste / J. Zhou, S. Ning, J. Meng [et al.] // Journal of Rare Earths. – 2020. – Vol. 39. – No. 4. – P. 320–322. – DOI 10.1016/j.jre.2020.02.008.

104. Recovery of scandium from white waste acid generated from the titanium sulphate process using solvent extraction with TRPO / J. Zhou, Y. Huang, J. Meng [et al.] //

Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 195. – P. 105398. – DOI 10.1016/j.hydromet.2020.105398.

105. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) / C. R. Borra, T. Van Gerven, Y. Pontikes, K. Binnemans // Minerals Engineering. – 2015. – Vol. 76. – P. 20-27. – DOI 10.1016/j.mineng.2015.01.005.

106. Klauber, C. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization / C. Klauber, M. Gräfe, G. Power // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol. 108, No. 1-2. – P. 11-32. – DOI 10.1016/j.hydromet.2011.02.007.

107. Zhang, N. Recovery of scandium from bauxite residue-red mud: a review / N. Zhang, H. X. Li, X. M. Liu // Rare Metals. – 2016. – Vol. 35, No. 12. – P. 887-900. – DOI 10.1007/s12598-016-0805-5.

108. Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud / M. Ochsenkühn-Petropoulou, K. S. Hatzilyberis, L. Mendrinou, C. Salmas // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2002. – Vol. 41, No. 23. – P. 5794-5801. – DOI 10.1021/ie011047b.

109. Xue, A. The technological study and leaching kinetics of scandium from red mud / A. Xue, X. Chen, X. T. Tang // Nonferrous Metal Extract Metall. – 2010. – Vol. 2. – P. 51.

110. Wang, W. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA / W. Wang, Y. Pranolo, CY. Cheng // Separation and Purification Technology. . – 2013. – Vol. 108. – P. 96 –102. – DOI 10.1016/j.seppur.2013.02.001.

111. Selective extraction and recovery of scandium from sulfate medium by Cextrans 230 / W. Le, C. Liao, S. Kuang [et al.] // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 178. – P. 54-59. – DOI 10.1016/j.hydromet.2018.04.005.

112. High purity scandium extraction from red mud by novel simple technology / L. A. Pasechnik, V. M. Skachkov, A. Y. Chufarov [et al.] // Hydrometallurgy. – 2021. – Vol. 202. – P. 105597. – DOI 10.1016/j.hydromet.2021.105597.

113. О комплексной переработке техногенных отходов, содержащих скандий и РЗЭ / С. И. Степанов, А. М. Чекмарев, А. В. Бояринцев [и др.] // V Международная конференция-школа по химической технологии : сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, 16–20 мая 2016 года. Том 1. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2016. – С. 290–292.

114. Тарханов, А.В. Современное состояние проблемы хранения и переработки

техногенных отходов / А.В. Тарханов, Е.П. Бугриева // Разведка и охрана недр. – 2017. – № 11. – С. 71–78.

115. Извлечение скандия из красных шламов и отходов мокрой магнитной сепарации титано-железо-ванадиевых руд / С. И. Степанов, А. В. Бояринцев, Й. А. Хтет, А. М. Чекмарев // Разведка и охрана недр. – 2020. – № 10. – С. 40–45.

116. Бибикова, К. А. Исследование возможности растворения силикатной матрицы при переработке отходов ММС / К. А. Бибикова, А. В. Бояринцев, С. И. Степанов // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27, № 6(146). – С. 16–19.

117. Шаталов В.В., Никонов В.И., Смирнов И.П., Смирнов К.М и др. Разработка технологии получения оксидов скандия высокой степени чистоты из отходов магнитного обогащения руд Качканарского ГОКа / Отчет о НИР. Шифр темы: 666-С2. М.: 1992. 73 с.

118. Сухомлин В.В., Кучин В.И., Киселева О.В., Соколова И.Н., Федосеева Н.В. Получение оксида скандия из хвостов мокрой магнитной сепарации по технологии, предложенной ВНИИХТ, в условиях ЦКЛ Качканарского ГОКа // Отчет о НИР. 1994. 22 с.

119. Степанов С.И., Чижевская С.В., Поветкина М.В., Клименко О.М., Харчев А.Е. Разработка технологии комплексной переработки отходов мокрой магнитной сепарации титано-магнетитов Качканарского ГОКа серноокислотным методом и ТЭО опытно-промышленного участка вскрытия отходов ММС производительностью 150000 тонн/год с извлечением скандия, титана и ванадия в раствор и получением кондиционного кремниевого остатка // Отчет о НИР. М.: 1996. 71 с.

120. Хейн, П. Извлечение скандия из отходов ММС железо-титано-магнетитов : специальность 05.17.02 "Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Хейн Пьей, 2018. – 157 с.

121. Переработка руд редких металлов / О.К. Комаров, Л.Б. Чистов, Н.А. Доронин, Е.К. Сафронов // Москва: Недра, 1977. – 120 с.

122. Доклад о состоянии и охране окружающей среды на территории Республики Крым в 2019 году. – Симферополь: Министерство экологии и природных ресурсов Республики Крым, 2020. – 360 с.

123. Доклад о состоянии и охране окружающей среды на территории Республики Крым в 2015 году. – Симферополь: Министерство экологии и природных ресурсов Республики Крым, 2016. – 293 с.

124. ForPost [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.news2.ru/story/552632/>(дата обращения: 20.02.2024).
125. Соловкин, А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат. 1969. 289 с.
126. Березкин, В.И. Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных адсорбентов / В.И. Березкин //СПб: Виктория плюс. – 2013. – 409 с.
127. Tarr, M. A. Characterization and optimization of sample introduction systems for ICP-AES, ICP-MS, and LC-MS / M. A. Tarr, 1994. – 1 p.
128. Саркисова, А. С. Разработка стандартных образцов состава скандиевого концентрата / А. С. Саркисова, А. О. Шибитко, А. В. Абрамов // Актуальные проблемы развития технических наук : Сборник статей участников XX Областного конкурса научно-исследовательских работ "Научный Олимп" по направлению "Технические науки". – Москва : Общество с ограниченной ответственностью "Эдитус", 2018. – С. 21-26.
129. Иканина, Е. В. Математическое моделирование ионных равновесий железа(III) для извлечения из сульфатных растворов тяжелых цветных металлов / Е. В. Иканина, В. Ф. Марков // Теоретические основы химической технологии. – 2017. – Т. 51, № 1. – С. 51-57. – DOI 10.7868/S0040357117010080.
130. Меретуков, М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии / М.А. Меретуков // Москва: Металлургия. – 1985. – 222 с.
131. Смирнов, Г.И. Термодинамика экстракции скандия Ди(2-этилгексил) фосфорной кислотой из солянокислых растворов / Г.И. Смирнов, А.С. Черняк, О.Н. Костромина // Журнал неорганической химии. – 1978. – Т. 23, № 12. – С. 3384-3386.
132. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы М.: МГУ, 2012. — 54 с.
133. Molecular modelling and design of phosphoric acid esters having bulky substituents for extraction of rare earth elements / K. Yoshizuka, T. Shinohara, K. Ohto [et al.] // International Solvent Extraction Conference – ISEC96. – 1996. – Vol. 1. – P. 317-322.
134. Степановских, Е. И. Ионные системы: решение задач : учебно-методическое пособие: Рекомендовано методическим советом Уральского федерального университета в качестве учебно-методического пособия для студентов вуза, обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология», 19.03.01 «Биотехнология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,

нефтехимии и биотехнологии» / Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2018. – 220 с. – ISBN 978-5-7996-2316-6.

135. Литвинова, Т. Е. Получение соединений индивидуальных РЗМ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометального сырья : специальность 05.16.02 "Металлургия черных, цветных и редких металлов" : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Литвинова Татьяна Евгеньевна, 2015. – 318 с.

136. Краснов, К.С. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев // Москва: Высшая школа. – 1995. – 512 с.

137. Ласкорин, Б.Н. Экстракционные свойства алкилфосфорных кислот / Б.Н. Ласкорин, В.С. Ульянов, Р.А. Свиридова // Экстракция. Теория, применение, аппаратура.: сб. статей. – М. 1962. – Вып. 1. – с. 171-188.

138. Комиссарова, Л.Н. Поведение скандия в растворах, содержащих карбонаты / Л.Н. Комиссарова, В.М. Шадский, В.А. Жоров // Журнал неорганической химии. – 1971. – Т. 16, №9. – С. 2347-2351.

139. Патент № 2651019 С2 Российская Федерация, МПК С01В 17/90, В01J 41/04, В01J 49/00. Способ переработки жидких отходов производства диоксида титана : № 2016137413 : заявл. 19.09.2016 : опубл. 18.04.2018 / В. Н. Рычков, Е. В. Кириллов, С. В. Кириллов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина".

140. Патент № 2716693 С1 Российская Федерация, МПК С01В 17/90, В01J 41/04, С22В 3/38. Способ переработки гидролизной кислоты : № 2018141717 : заявл. 27.11.2018 : опубл. 13.03.2020 / В. Н. Рычков, Е. В. Кириллов, С. В. Кириллов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина".

141. Годнева, М. М. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред / М. М. Годнева, Д. Л. Мотов ; М. М. Годнева, Д. Л. Мотов

; Российская акад. наук, Кольский научный центр, Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева. – Москва : Наука, 2006. – ISBN 5-02-034051-0.

142. Sole, K. C. Recovery of titanium from the leach liquors of titaniferous magnetites by solvent extraction - Part 1. Review of the literature and aqueous thermodynamics / K. C. Sole // *Hydrometallurgy*. – 1999. – Vol. 51, No. 2. – P. 239-253.

143. Соединения редкоземельных элементов : Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы / Л. Н. Комиссарова, Г. Я. Пушкина, В. М. Шацкий [и др.] // ; Отв. ред. Л. Н. Комиссарова ; АН СССР, Ин-т общ. и неорган. химии им. Н. С. Курнакова. - Москва : Наука, 1986. – 365 с.

144. Selective recovery and separation of Zr and Hf from sulfuric acid leach solution using anion exchange resin / Y. Ma, S. Stopic, Z. Huang, B. Friedrich // *Hydrometallurgy*. – 2019. – Vol. 189. – P. 105143. – DOI 10.1016/j.hydromet.2019.105143.

145. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry: Sixth Edition / K. Nakamoto. – New York : John Wiley & Sons, 2008. – 419 p. – ISBN 978-0-471-74339-2. – DOI 10.1002/9780470405840.

146. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил // Под. ред. д-ра хим. наук А.А. Мальцева. - Москва : Мир, 1977. – 590 с.

147. Вольдман, Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н.Зеликман. –М. :Интермет инжиниринг, 2003. – 462 с.

148. Zhang, W. A literature review of titanium metallurgical processes / W. Zhang, Z. Zhu, C.Y. Cheng // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol. – 108. – P. 177–188. – DOI 10.1016/j.hydromet.2011.04.005.

149. Billik, P. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> from liquid TiCl<sub>4</sub> / P. Billik, G. Plesch // *Scripta Materialia*. – 2007. – Vol. 56. – P. 979–982. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.048>.

150. Патент № 2623978 С Российская Федерация, МПК С22В 34/14, С22В 3/44. Способ извлечения циркония из кислых водных растворов : № 2016105491 : заявл. 17.02.2016 : опубл. 29.06.2017 / В. М. Скачков, Л. А. Пасечник, И. Н. Пягай [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт химии

твёрдого тела Уральского Отделения Российской Академии наук".

## Приложение

Утверждаю  
 Генеральный директор АО «Далур»  
 \_\_\_\_\_ Ежуров Д.О.  
 «21» ноября 2024 г.



### АКТ

#### внедрения технологии экстракционной переработки черного скандиевого концентрата с получением оксида скандия

Настоящий акт составлен в том, что в АО «Далур» в 2019 году внедрена разработанная в Уральском федеральном университете и апробированная в опытно-промышленных условиях в 2017 году экстракционная технология получения оксида скандия из черного фторидного концентрата, основные положения которой изложены в диссертации Смышляева Дениса Валерьевича «Разработка технологии извлечения скандия из сернокислых растворов». Действующее промышленное производство оксида является единственным в Российской Федерации.

Внедренная на предприятии технология получения оксида скандия из фторидного черного концентрата скандия, используемая в настоящее время, позволяет получать оксид скандия, отвечающий по элементному составу требованиям ТУ 95.148-77, который пользуется спросом у российских потребителей.

От АО «Далур»:

Начальник производственного  
 отдела



Лавров А.С.

От УрФУ:

Руководитель проекта  
 Ведущий инженер



Рычков В.Н.  
 Смышляев Д.В.