

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



**Смышляев Денис Валерьевич**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ  
ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,  
**Рычков Владимир Николаевич**

Официальные оппоненты:

**Литвинова Татьяна Евгеньевна,**  
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», профессор кафедры общей и физической химии факультета переработки минерального сырья;

**Мальцев Геннадий Иванович,**  
доктор технических наук, профессор, АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма Свердловской обл., главный специалист Исследовательского центра;

**Сабирзянов Наиль Аделевич,**  
доктор технических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов

Защита состоится 16 апреля 2025 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=6957>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Семенищев Владимир Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **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 (ГК) и возвратные растворы скважинного подземного выщелачивания (ВР СПВ) 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 серноокислотной 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. 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 жидким отходом 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 чернового скандиевого концентрата (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  $ScSO_4HR_2$ .

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 гидрокарбоната 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 гидрокарбоната 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).

### **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 в изданиях, входящих в международные базы цитирования WoS и Scopus; 3 патента РФ на изобретение; 4 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях.

### **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.

### **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).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** приведены основные области применения скандия и его соединений, перспективы его использования в различных материалах, раскрыта актуальность и степень разработанности темы диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен литературный обзор экстракционных и сорбционных методов извлечения и концентрирования скандия из кислых растворов, а также рассмотрены технологические схемы извлечения скандия из наиболее перспективных техногенных месторождений. Сделан вывод, что для эффективного извлечения скандия из кислых технологических растворов целесообразно применять экстракционные и сорбционные гидрометаллургические методы. Для извлечения скандия из ВР СПВ урана более предпочтительно использование сорбционных схем концентрирования как на классических ионообменных смолах, так и на ТВЭКСах. Из растворов ГК извлечение и концентрирование скандия целесообразней проводить с использованием экстракционного способа.

Во **второй главе** представлены сведения о реактивах, материалах, методологической и инструментальной базе диссертационного исследования.

В **третьей главе** представлены результаты исследований по селективному извлечению скандия из сернокислых растворов фосфорсодержащими кислотными

экстрагентами: ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Ди2ЭГФК), моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновая кислота (P507), бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Суапех 272) и ди(толил)фосфиновая кислота (ДТФК). С использованием выбранных экстрагентов изучено влияние pH сернокислой среды на коэффициенты распределения скандия. Для экстрагентов Ди2ЭГФК, P507 и Суапех 272 в качестве разбавителя использовали растворитель Shellsol D60, а для ДТФК – кумол. На рисунке 1 представлены зависимости логарифмов коэффициентов распределения Sc от pH среды для 0,2 М экстрагентов, при экстракции из модельных сернокислых растворов.

Видно, что зависимость  $\text{Log}(D)$  – pH для всех исследуемых экстрагентов имеет прямолинейный характер с тангенсом угла наклона близким к единице. Это говорит о том, что скандий экстрагируется указанными экстрагентами преимущественно в виде однозарядного катиона. Таким ионом по всей видимости является катион  $\text{ScSO}_4^+$ .

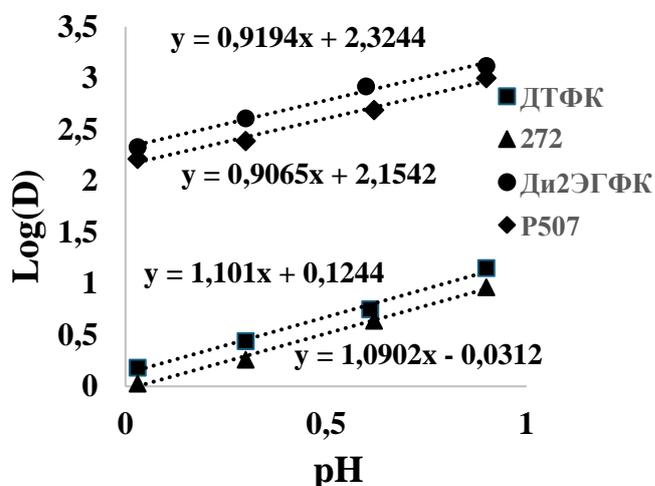
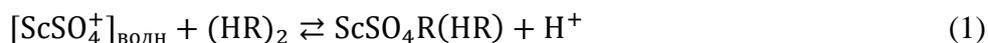


Рисунок 1 – Влияние pH среды на коэффициент распределения Sc при экстракции его из сернокислой растворов (концентрация скандия в растворе 1 г/дм<sup>3</sup>)

Для установления количества участвующих в экстракции молекул фосфорорганической кислоты (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 -РО и -ОН связываются между собой при взаимодействии кислорода и водорода. На рисунке 2 представлены логарифмические зависимости коэффициентов распределения скандия от концентрации исследуемых экстрагентов.

Видно, что все зависимости  $\text{Log}(D)$  –  $\text{Log}(C(\text{ФОК}))$  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. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что скандий из растворов, содержащих 200 г/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , экстрагируется в виде комплексного сульфатного катиона димеризованными молекулами фосфорорганических кислот по реакции (1):



где  $(\text{HR})_2$  – димеризованная молекула ФОК.

Для получения дополнительной информации о характере экстракции скандия ФОК, сняты ИК-спектры всех исследуемых экстрагентов до и после насыщения скандием, которые приведены на рисунке 3.

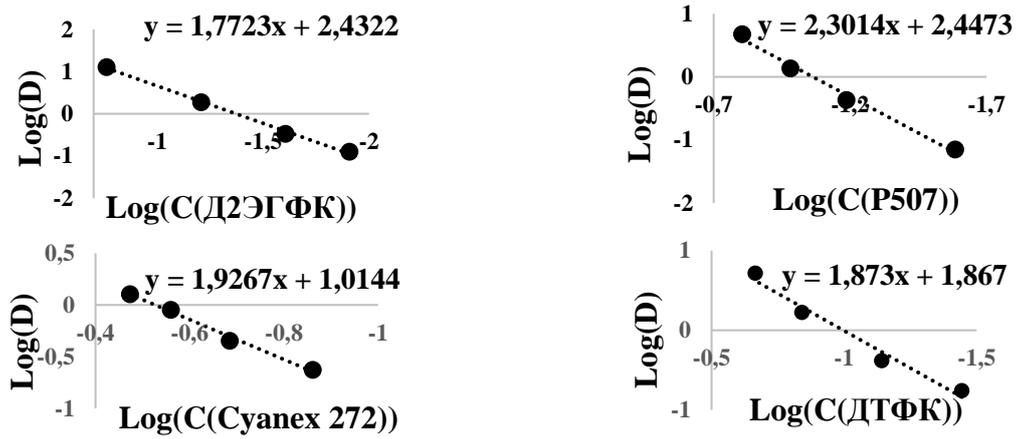


Рисунок 2 – Влияние концентрации экстрагента на коэффициент распределения скандия при экстракции его из сернокислой среды ( $200 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  и  $1 \text{ г/дм}^3 \text{ Sc}$ )

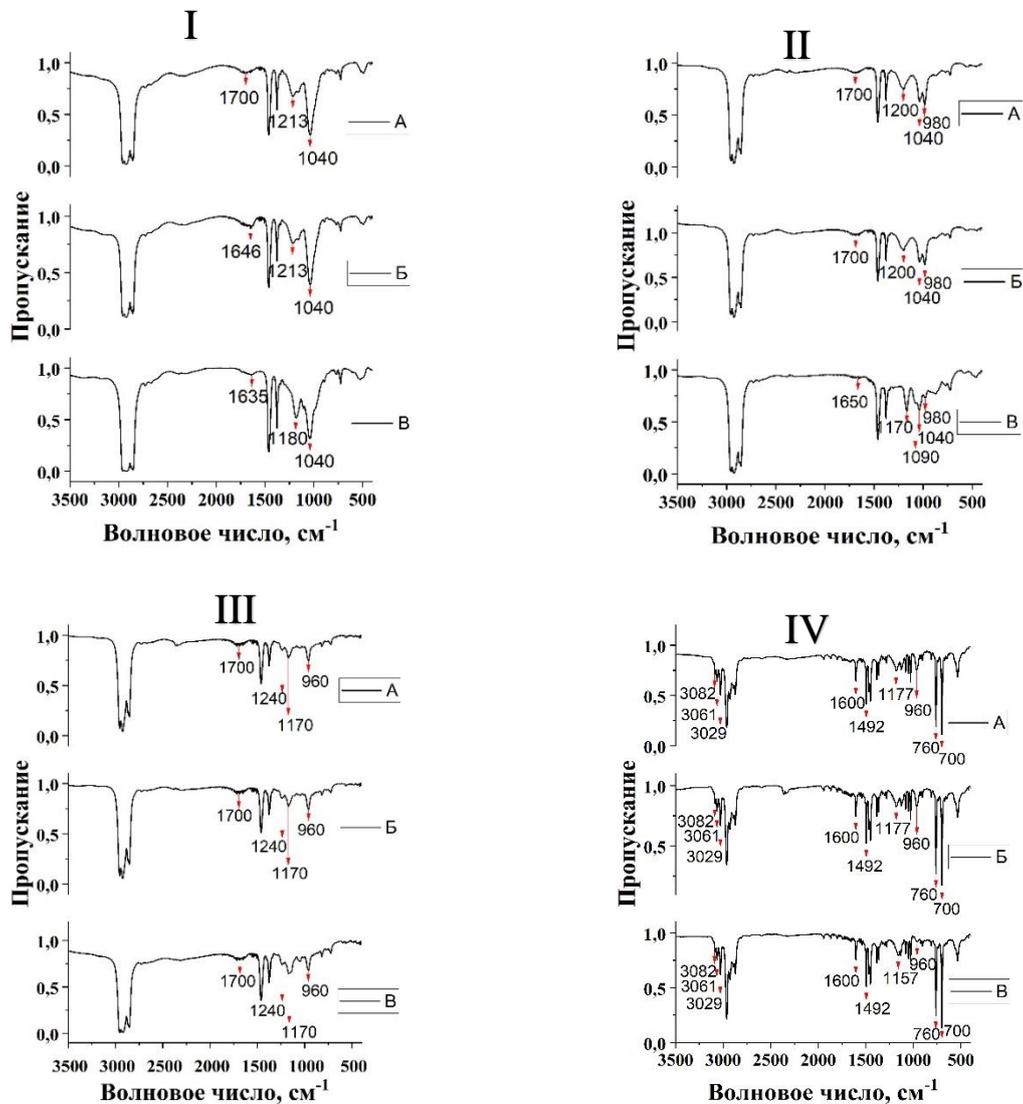


Рисунок 3 – ИК спектры 0,2 М ДиЭГФК (I), P507 (II), Суанех 272 (III) и ДТФК (IV): исходных (A); после обработки раствором  $200 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  при соотношении О:В=1:1 (Б); после обработки модельным раствором, содержащим  $1 \text{ г/дм}^3 \text{ Sc}$  и  $200 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  при соотношении О:В=1:5 (В)

Согласно полученным ИК-спектрам, экстракция скандия на экстрагентах Ди2ЭГФК и P507 протекает как по катионообменному механизму, так и по донорно-акцепторному с образованием прочных хелатных комплексов, что подтверждается изменениями интенсивности пиков характерных для валентных колебаний P–ОН групп (1700 и 960 см<sup>-1</sup>) и смещением в область более низких частот пика характерного для валентных колебаний P=O группы. Для экстрагента ДТФК, после насыщения скандием, в ИК-спектрах также наблюдаются характерные изменения свидетельствующие о смешанном механизме экстракции скандия. В ИК-спектре фосфиновой кислоты Суапех 272 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 Суапех 272 скандий не координируется с группой P=O, о чем свидетельствует отсутствие изменений частоты пика 1240 см<sup>-1</sup> до и после экстракции. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что экстракция скандия на экстрагенте Суапех 272 протекает только по катионообменному механизму. В соответствии с результатами проведенных исследований по определению коэффициентов уравнения реакции экстракции, а также, согласно полученным ИК-спектрам предложена возможная структурная формула хелата Ди2ЭГФК со скандием (рисунок 4).

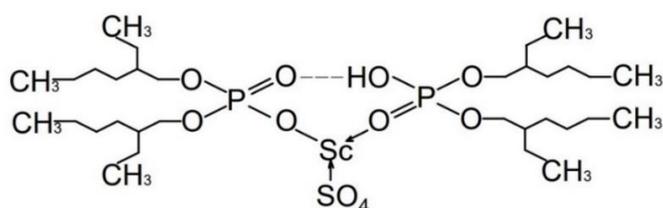


Рисунок 4 – Структурная формула комплексного соединения Sc и Ди2ЭГФК

Поскольку в реальных скандийсодержащих сернокислотных растворах всегда присутствуют различные примесные элементы, концентрация которых, как правило, значительно превышает концентрацию скандия, выполнены исследования по изучению экстракции скандия, железа, титана и циркония экстрагентами Ди2ЭГФК, P507, Суапех 272 и ДТФК. Концентрация экстрагентов в этой серии экспериментов составляла 0,2 моль/дм<sup>3</sup>. Исследования проводили с использованием модельных растворов, содержащих 1 г/дм<sup>3</sup> по исследуемому металлу. В таблице 1 представлены коэффициенты распределения скандия, железа, титана и циркония при различных концентрациях серной кислоты.

Видно, что для всех исследуемых экстрагентов наблюдается снижение коэффициентов распределения и соответственно степеней экстракции ионов металла с увеличением концентрации кислоты. 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 не значительно. 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 Суапех 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. Эффективность экстракции всех исследуемых металлов экстрагентом ДТФК выше, чем Суапех 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 группы ОН, что в свою очередь приводит к увеличению экстракционной способности фосфиновой кислоты. Исходя из полученных результатов следует, что наиболее эффективными для извлечения скандия из сульфатных сернокислых растворов являются ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота и моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислотой.

Таблица 1 – Значения коэффициентов распределения железа, титана, циркония, скандия при экстракции из сернокислых растворов

Экстрагент	Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 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
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
	150	0,23	1,95	1,79	80,73
	200	0,08	1,81	1,49	72,53
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
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

На следующем этапе, были рассчитаны термодинамические параметры экстракции скандия из сернокислого раствора на исследуемых ФОК (таблица 2). Видно, что во всех случаях рассчитанные константы равновесия больше 1, а изменение энергии Гиббса 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 этом 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. Также из полученных термодинамических параметров можно сделать вывод, что при экстракции скандия из сернокислых растворов замена алифатических разветвленных заместителей в фосфиновой органической кислоте на толильные группы приводит к росту изменения энтропии примерно в 20 раз. 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

Таблица 2 – Термодинамические параметры экстракции скандия 0,2 М ФОК из модельных растворов, содержащих 1 г/дм<sup>3</sup> Sc и 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

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

В четвертой главе представлены результаты исследований по экстракционному извлечению и концентрированию скандия из растворов гидролизной кислоты. Исследования проводили с использованием экстрагентов Ди2ЭГФК и P507. Дополнительно в органическую смесь в качестве модификатора вводили фосфорорганический нейтральный экстрагент трибутилфосфат (ТБФ), снижающий время разделения фаз после экстракции. Состав модельного раствора гидролизной кислоты, использованной при исследованиях приведен в таблице 3.

Таблица 3 – 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	27261,2	33,4	2145,5	4,2	200

Результаты исследований по влиянию состава экстракционной смеси на эффективность извлечения основных компонентов модельного раствора ГК представлены в таблице 4.

Влияние содержания ТБФ на времени расслаивания водной и органической фаз приведено на рисунке 5. Из результатов, представленных в таблице 3 и на рисунке 4 можно сделать вывод о том, что для экстракции скандия из гидролизной серной кислоты предпочтительнее использовать смесь, состоящую из 15 масс. % ТБФ и 5 масс. % Ди2ЭГФК. 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.

Таблица 4 – Извлечение основных компонентов ГК в органическую смесь Ди2ЭГФК – ТБФ. Соотношение органической фазы к водной О:В=1:20

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
10	5	94,76	0,40	24,83	8,34	3,00
15	5	98,74	0,05	38,01	20,22	5,11
5	10	90,14	0,01	17,90	4,24	2,00
10	10	94,89	0,03	23,05	10,22	1,66
15	10	98,37	0,02	31,02	15,15	1,31
5	15	90,39	0,20	13,38	4,45	1,66
10	15	94,21	0,01	21,94	8,89	1,00
15	15	98,54	0,06	28,25	14,24	1,45

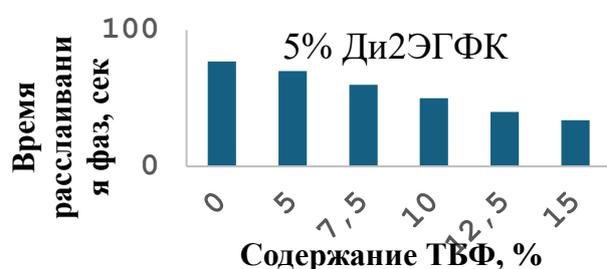


Рисунок 5 – Зависимость времени расслаивания водной и органической фаз от количества ТБФ в Ди2ЭГФК

Чтобы увеличить концентрацию скандия в экстрагенте и снизить расход экстрагента, изучено влияние соотношения органической фазы к водной (О:В) на эффективность экстракции ионов металлов. Экстрагент с содержанием 15 масс. % ТБФ, 5 масс. % Ди2ЭГФК и 80 масс. % Shellsol D60 приводился в контакт с различными объемами модельного раствора гидролизной кислоты. Результаты экспериментов приведены в таблице 5. Установлено, что с увеличением соотношения водной фазы к органической доля экстрагируемых ионов скандия уменьшается. Оптимальным условием селективного извлечения скандия является соотношение О:В равное 1:20. Изменение этого параметра по сравнению с соотношением О:В=1:10 приводит к незначительному понижению степени извлечения скандия, в то время как степень извлечения основных примесей циркония и титана уменьшается в два раза.

Таблица 5 – Влияние соотношения О:В на экстракцию основных компонентов гидролизной кислоты

Соотношение О:В	Степень экстракции, %				
	Sc	Fe	Zr	Ti	Th
1:10	97,0	0,3	42,0	20,7	1,9
1:20	94,6	0,2	15,0	7,4	1,6
1:30	85,0	0,4	11,5	5,1	1,6
1:40	80,5	0,3	7,6	3,6	1,4

Из-за большого количества титана в гидролизной кислоте и высокой степени его извлечения при экстракции фосфорсодержащими органическими кислотами требуется операция очистки скандия от него. Это можно осуществить путем многоступенчатой

противоточной промывки насыщенной органической смеси серноокислым раствором с добавлением перекиси водорода. Титан в серноокислом растворе присутствует в виде гидратированного иона  $(\text{TiO})^{2+}$ , который с  $\text{H}_2\text{O}_2$  образует плохо экстрагируемые комплексные катионы  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ . Для отмывки насыщенной органической фазы от ионов титана проведено несколько серий экспериментов. В промывных растворах варьировалась концентрация серной кислоты и перекиси водорода. Промывку проводили при соотношении водной и органической фаз 1:1. Согласно полученным результатам для эффективной отмывки насыщенного экстрагента от ионов титана необходимо использовать раствор, содержащий 1,5–3 % 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). Промывку проводили также при соотношении О:В=1:1. Данные по влиянию концентрации HF на степень отмывки от металла приведены на рисунке 6.

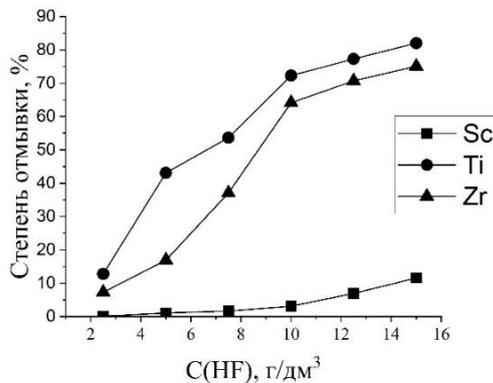


Рисунок 6 – Влияние концентрации HF на эффективность операции отмывки

Из рисунка 6 видно, что при использовании в качестве раствора промывки плавиковой кислоты с концентрацией 10–15 г/дм<sup>3</sup>, за одну ступень промывки удается извлечь из экстрагента 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 реэкстракции скандия проводили с использованием насыщенной по скандию органической фазы состава 15 масс. % -ТБФ, 5 масс. % -Ди2ЭГФК и 80 масс. % -Shellsol D60. 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 было равным 1:1. Опыты по реэкстракции щелочными растворами проводили при 70 °С. На рисунке 7 представлены графики зависимостей степени реэкстракции скандия от концентрации реагентов. 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 раствора NaOH приводит к образованию трудно расслаиваемой, густой эмульсии. Этого удастся избежать при использовании смеси, содержащей 40 г/дм<sup>3</sup> NaOH и 120 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В отличие от

процесса реэкстракции раствором, содержащим только NaOH, при использовании смеси карбоната натрия и гидроксида натрия осадок гидрокарбоната скандия образуется в водной фазе. Этот осадок плохо смачивается органической фазой и обладает низкой растворимостью. При этом удается реэкстрагировать около 80 % скандия.

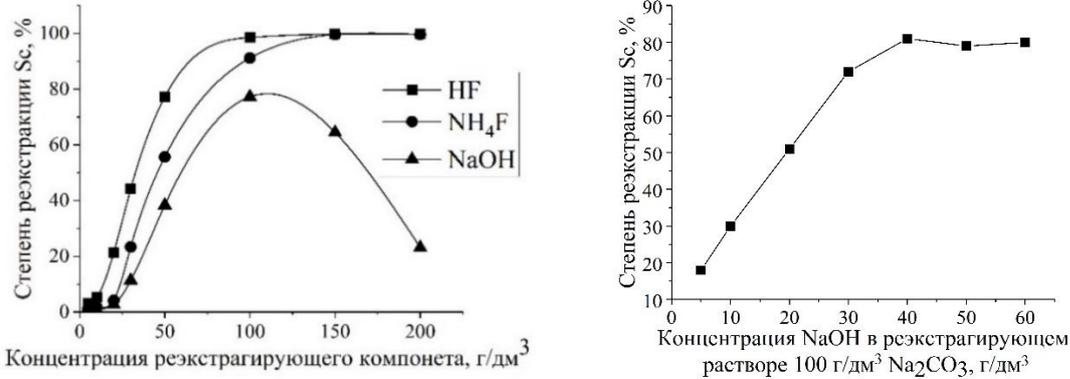


Рисунок 7 – Влияние концентрации реэкстрагирующего компонента на эффективность реэкстракции

На основании полученных результатов исследований, была разработана щелочная принципиальная технологическая блок-схема экстракционного концентрирования скандия из гидролизной кислоты с получением черного концентрата. Схема представлена на рисунке 8.

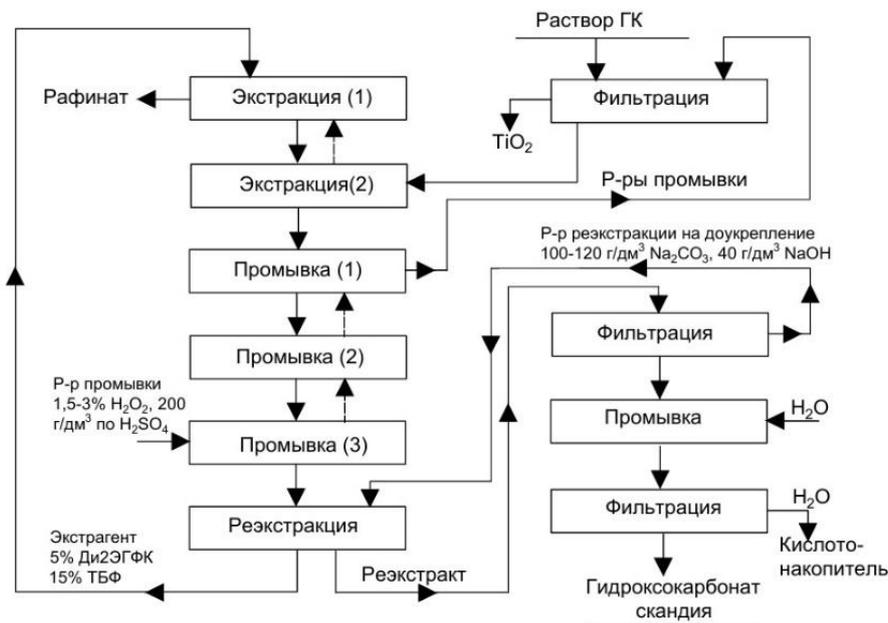


Рисунок 8 – Принципиальная щелочная технологическая блок-схема экстракционного концентрирования скандия из гидролизной серной кислоты

Разработанная технологическая схема апробирована в укрупненных испытаниях с использованием реального раствора ГК. Испытания проводили на специально изготовленной для этой цели стендовой установке. Состав наработанного гидрокарбоната скандия представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав гидроксокарбоната скандия (ЧСК)

Соединение	% масс.	Элемент	% масс.
Sc(OH) <sub>3</sub>	55,9	Sc	26,2
NaOH	7,5	Na	4,3
Zr(OH) <sub>4</sub>	18,9	Zr	10,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,9	P	0,3
Ca(OH) <sub>2</sub>	6,7	Ca	2,7
TiO <sub>2</sub>	5,9	Ti	3,5
Fe(OH) <sub>3</sub>	0,5	Fe	0,3

В пятой главе представлены исследования по переработке щелочного и фторидного черновых скандиевых концентратов, полученных при извлечении скандия из ГК и из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана.

Поскольку щелочная экстракционная схема переработки ГК не позволяет отделить скандий от циркония, то были выполнены исследования по сорбционному разделению Sc, Zr, Ti. При этом использовали слабоосновные аниониты фирмы Purolite S106, A830 и RUA21207 и модельные растворы, содержащие 1 г/дм<sup>3</sup> исследуемых металлов. На рисунке 9 представлены зависимости статической обменной емкости анионитов (СОЕ) по скандию, цирконию и титану от концентрации серной кислоты.

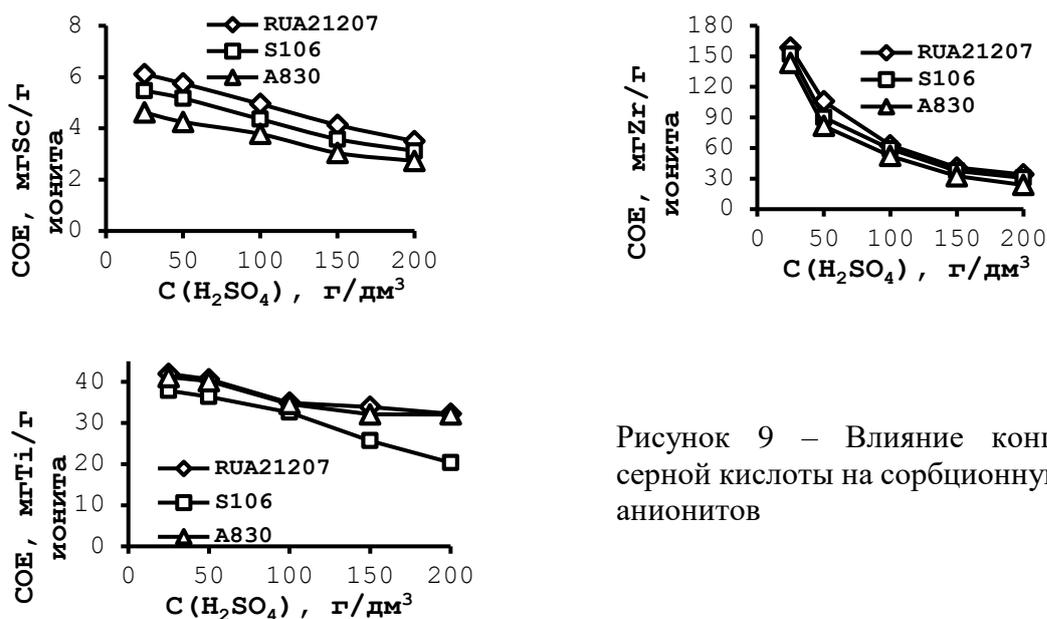


Рисунок 9 – Влияние концентрации серной кислоты на сорбционную емкость анионитов

Видно, что все исследуемые аниониты обладают большей емкостью по отношению к цирконию и титану, чем к скандию и могут использоваться для их разделения. При концентрации серной кислоты 25 г/см<sup>3</sup> анионит RUA21207, содержащий в своей структуре первичные аминогруппы, имеет самую высокую сорбционную емкость по отношению к цирконию. Поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием анионита RUA21207.

На рисунке 10 представлены изотермы сорбции скандия, циркония и титана анионитом RUA21207. Изотермы сорбции 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 9 видно, что при использовании ЧСК, полученного по щелочной схеме эффективность очистки скандия от титана и циркония будет зависеть

от его концентрации в исходном растворе. Наибольшие коэффициенты разделения Sc/Zr, Sc/Ti будут достигнуты при концентрации скандия не более 0,9 г/дм<sup>3</sup>.

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.

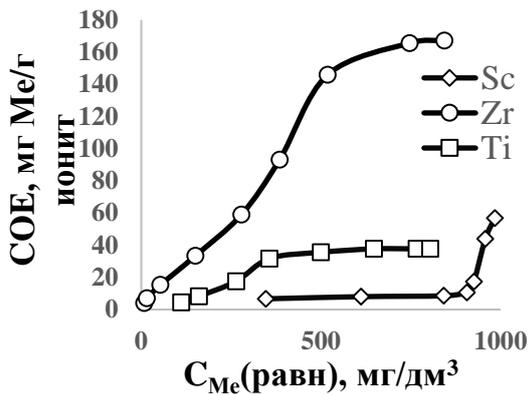


Рисунок 10 – Изотермы сорбции скандия, циркония и титана анионитом RUA21207 из сернокислых растворов

Кинетические кривые сорбции скандия, циркония и титана низкоосновным анионитом Purolite RUA21207 представлены на рисунке 11. Обработка этих кривых с использованием имеющихся кинетических моделей позволила констатировать, что скоростьопределяющей стадией сорбции ионов титана и скандия является внутренняя диффузия. Сорбция ионов циркония лимитируется смешанно-диффузионной кинетикой.

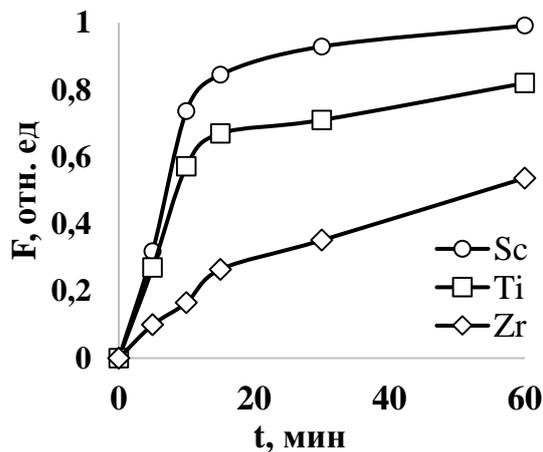


Рисунок 11 – Кинетические кривые сорбции скандия, титана и циркония из сернокислых растворов ионитом RUA21207

С использованием моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка и Еловича рассчитаны значения констант скоростей, представленные таблице 7. Высокие значения коэффициентов корреляции, рассчитанных по модели псевдо-второго порядка, позволяют утверждать о возможном влиянии на кинетику сорбции взаимодействия сорбированных молекул. 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.

Таблица 7 – 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

Из выходных кривых сорбции ионов скандия, титана и циркония анионитом RUA21207 (рисунок 12) видно, что можно достичь практически полного разделения скандия и циркония на начальном участке (при пропускании 15–20 удельных объемов раствора). Исходный раствор, состав которого приведен в таблице 8, готовили путем растворения гидрокарбоната скандия, полученного из растворов ГК по схеме, представленной на рисунке 8. При этом скорость пропускания раствора через ионообменную смолу составляла 2 удельных объема сорбента в час. Из таблицы 8 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.

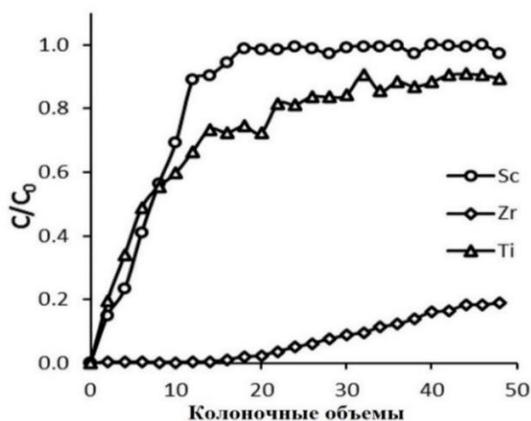


Рисунок 12 – Выходные кривые сорбции скандия, титана и циркония анионитом RUA 21207

Таблица 8 – 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

Десорбцию скандия, циркония и титана проводили с использованием различных растворов кислот, карбонатов, фторидов щелочных металлов. Результаты по вымыванию скандия, циркония и титана из фазы насыщенного анионита Purolite RUA21207

представлены в таблице 9. 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 образование карбонатов этих металлов в фазе смолы.

Таблица 9 – Степень десорбции элементов из фазы насыщенного ионита RUA21207 в статическом режиме (Т:Ж=1:10)

№ п/п	Состав элюента	Степень десорбции, %		
		Sc	Zr	Ti
1	HF 100 г/дм <sup>3</sup>	2,8	2	4,9
2	NH <sub>4</sub> F·HF 200 г/дм <sup>3</sup>	28,3	36,7	34,5
3	KF·HF 150 г/дм <sup>3</sup>	31,4	80,1	28,1
4	HCl 1 моль/ дм <sup>3</sup>	54,7	1,4	62,5
5	HCl 3 моль/ дм <sup>3</sup>	56,7	6,0	61,9
6	HCl 6 моль/ дм <sup>3</sup>	56,4	6,1	59,0
7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 150 г/дм <sup>3</sup>	4,2	5,1	5,5
8	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 150 г/дм <sup>3</sup>	3,8	5,5	6,4

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>.

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, приведенная на рисунке 13.

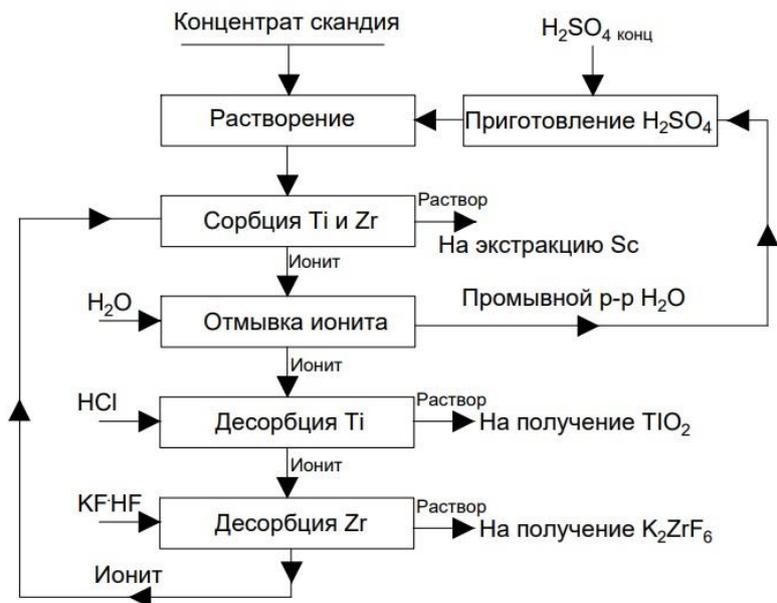


Рисунок 13 – Блок-схема комплексной переработки черного гидроксокарбоната скандия

Раствор, полученный путем растворения гидроксокарбоната скандия в серной кислоте, 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 его оксида высокой чистоты. После промывки ионита водой проводят десорбцию титана раствором соляной кислоты, а затем десорбцию циркония раствором бифторида калия. Раствор отмывки ионита может быть направлен на приготовление раствора серной кислоты для растворения концентрата скандия.

Используя результаты исследований промывки насыщенного экстрагента низкоконцентрированными растворами плавиковой кислоты, а также результаты исследований реэкстракции скандия плавиковой кислотой разработана фторидная принципиальная технологическая блок-схема экстракционного извлечения скандия из гидролизной кислоты с получением оксида скандия, представленная на рисунке 14.

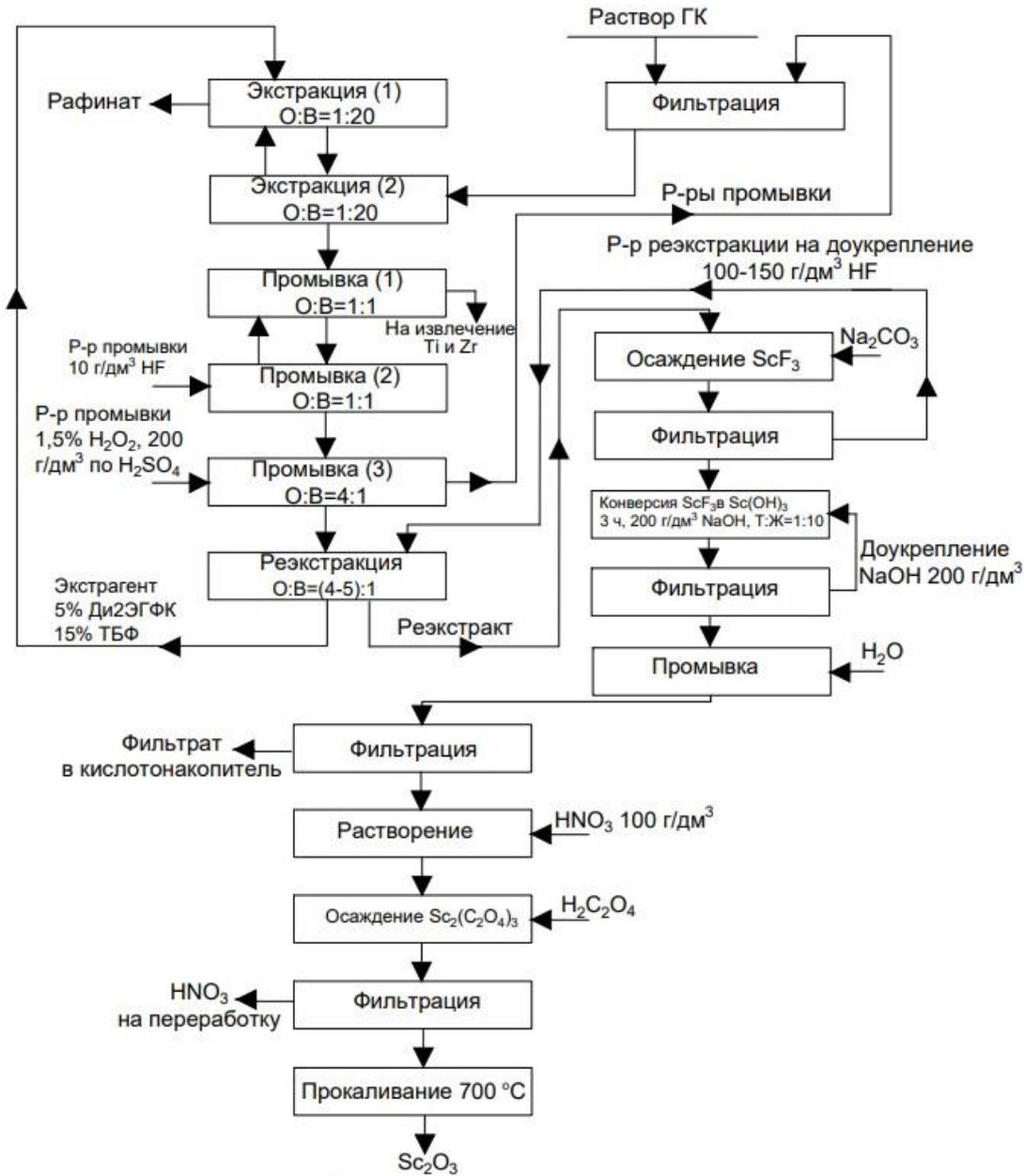


Рисунок 14 – Технологическая блок-схема получения оксида скандия при переработке гидролизной кислоты

От щелочной, данная схема отличается тем, что на стадии промывки насыщенной органической фазы, первые две ступени промывки проводятся раствором, содержащим  $10 \text{ г/дм}^3 \text{ HF}$ , а третья – раствором, содержащим  $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$  и  $200 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ . На стадии реэкстракции использовали раствор плавиковой кислоты с концентрацией  $100 \text{ г/дм}^3$ .

Скандий из раствора реэкстракции осаждали в виде фторида скандия путем добавления в реэкстракт  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до концентрации  $20 \text{ г/дм}^3$ . Полученный осадок  $\text{NaF} (\text{ScF}_3)$ , после фильтрации, представляет из себя черновой скандиевый концентрат. По данной схеме были выполнены стендовые испытания с использованием реальных растворов гидролизной кислоты. Экстракционный каскад непрерывно проработал в течение 180 ч и в результате было наработано примерно 1,2 кг чернового фторидного концентрата состав которого представлен в таблице 10. Далее черновой фторидный скандиевый концентрат подвергался щелочной конверсии с последующим растворением гидроксида в азотной кислоте, осаждением оксалатов скандия и прокаливанием. Состав, полученного в результате испытаний оксида скандия, представлен в таблице 11.

Таблица 10 – Состав фторидного скандиевого 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	Ca	0,258

Таблица 11 – Состав оксида скандия, полученного из ГК

Соединение	Содержание, масс. %	Соединение	Содержание, масс. %
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	99,75	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,012
CaO	0,177	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,005
$\text{ZrO}_2$	0,028	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,0029
$\text{SO}_3$	0,013	$\text{SiO}_2$	0,0024

В 2017 году на предприятии АО «Далур» была внедрена технология извлечения скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана с получение чернового фторидного скандиевого концентрата. В таблице 12 представлен элементный состав получаемого по данной технологии ЧСК.

Таблица 12 – 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

Для очистки фторидного концентрата от тория с получением кондиционного оксида скандия выполнены исследования по установлению оптимальных параметров экстракционной перечистки скандия из сернокислых растворов. Для этого фторид скандия перед растворением в серной кислоте конвертировали в его гидроксид.

Исследования по экстракционной перечистке сернокислого раствора сульфата скандия проводили с использованием модельного раствора, состав которого представлен в таблице 13. В качестве экстрагента использовали смесь Ди2ЭГФК, ТБФ и Shellsol D60. По результатам выполненных исследований установили, что максимальное разделение скандия и тория достигается при использовании экстрагента, содержащего 15 % ТБФ и 5–7,5 % Ди2ЭГФК. Установлено, что минимальное извлечение тория этой смесью наблюдается при использовании раствора с концентрацией по серной кислоте не менее

200 г/дм<sup>3</sup>. При этом степень экстракции скандия превышает 99 % во всем исследуемом диапазоне концентраций серной кислоты.

Таблица 13 – Состав использованного в исследованиях модельного 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

Результаты проведенных исследований позволили разработать технологическую схему переработки фторидного ЧСК, получаемого из ВР СПВ урана (рисунок 15). Технологическая блок-схема была испытана и успешно внедрена на АО «Далур». В таблице 14 представлен состав, получаемого по этой схеме, оксида скандия.

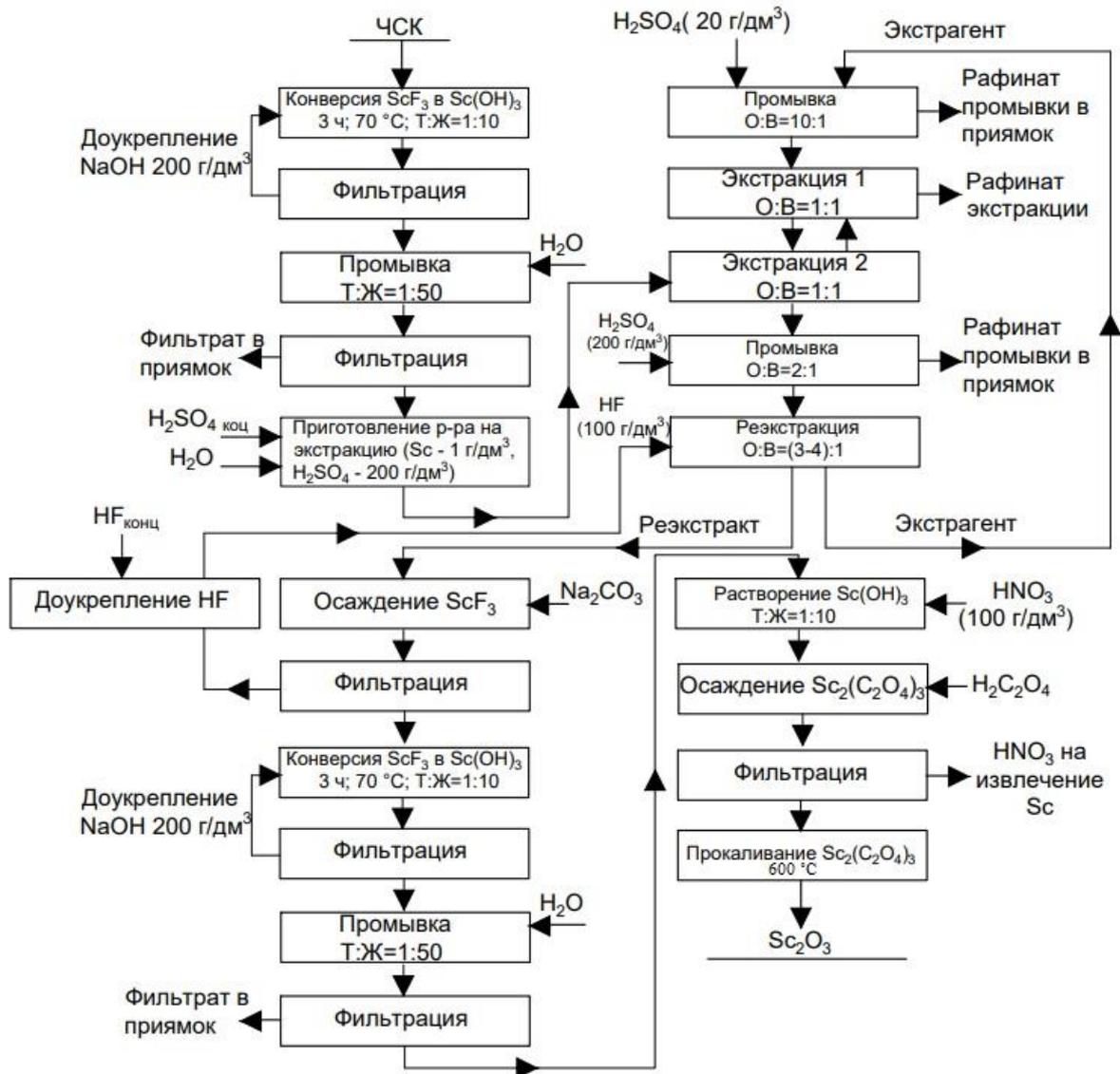


Рисунок 15 – Технологическая блок-схема переработки ЧСК, полученного из ВР СПВ урана, с получением оксида скандия

Таблица 14 – Состав оксида скандия после экстракционной очистки ЧСК

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

Удельная активность –  $1,2 \cdot 10^3$  Бк/кг для  $\alpha$  излучения и  $1,1 \cdot 10^3$  Бк/кг для  $\beta$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные итоги исследований

1. 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.

2. Проведенные в работе исследования позволили определить, что в реакции экстракции скандия органическими фосфорсодержащими кислотами участвует две молекулы органической кислоты, образуя димер, и выделяется один катион водорода. Установлено, что скандий экстрагируется органической молекулой в виде катиона ScSO<sub>4</sub><sup>+</sup> за счет образования прочных ионно-координационных связей с фосфорильными группировками. 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.

3. Установлено, что селективная экстракция скандия из растворов гидролизной кислоты, содержащей 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> возможна с использованием органической смеси, состоящей из 15 ТБФ, 5 Ди2ЭГФК и 80 масс. % Shellsol D60. Для отмывки насыщенного экстрагента от экстрагированных ионов титана предложено использовать раствор, содержащий 1,5–3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и не менее 200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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 (HF, NH<sub>4</sub>F) и щелочные растворы (смесь NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

4. 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. 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.

5. 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.

6. 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:*

1. Yuldashbaeva, A. Sorption Separation of Scandium and Zirconium by Weakly Basic Anion Exchangers / A. Yuldashbaeva, E. Kirillov, S. Kirillov, G. Bunkov, V. Rychkov, M. Botalov, **D. Smyshlyaev** // AIP Conference Proceedings. – 2018. – 02011. (0,312 п.л./0,0445 п.л.) (Scopus, WoS).

2. **Smyshlyaev, D.** Recovery and separation of Sc, Zr and Ti from acidic sulfate solutions for high purity scandium oxide production: Laboratory and pilot study / **D. Smyshlyaev**, E. Kirillov, S. Kirillov, G. Bunkov, V. Rychkov, M. Botalov, A. Taukin, A. Yuldashbaeva, A. Malyshev // Hydrometallurgy. – 2022. – V. 211. – № 1 – 105889. (0,625 п.л./0,0694 п.л.) (Scopus, WoS).

3. Rychkov, V.N. Extraction of rare earth elements from phosphogypsum and uranium in situ leaching solutions / V.N. Rychkov, E.V. Kirillov, S.V. Kirillov, G.M. Bunkov, M.S. Botalov, **D.V. Smyshlyaev** // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2024. – V. 30. – №3. – P. 57-72 (0,937 п.л./0,156 п.л.).

#### **Патенты РФ на изобретение:**

4. 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, Г.М. Буньков, М.С. Боталов, А.Л. Смирнов, М.А. Машковцев, **Д.В. Смышляев**; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина".

5. Патент № 2647047 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00, С22В 3/38, С01F 17/00. Способ получения оксида скандия из концентрата скандия: № 2017115397 : заявл. 02.05.2017: опубл. 13.03.2018 / В. Н. Рычков, Е. В. Кириллов, С. В. Кириллов, Г.М. Буньков, М.С. Боталов, А.Л. Смирнов, Н.А. Попонин, **Д.В. Смышляев**; заявитель Акционерное общество "Далур".

6. 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, Г.М.

Буньков, М.С. Боталов, А.Л. Смирнов, **Д.В. Смышляев**; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина".

*Другие публикации:*

7. Mashkovtsev, M. Pilot-scale recovery of rare earths and scandium from phosphogypsum and uranium / M. Mashkovtsev, M. Botalov, **D. Smyshlyayev**, R. Pajarre, P. Kangas, V. Rychkov, P. Koukkari // Mineral Engineering Conference MEC2016. 25-27 September, Swieradow-Zdroj, Poland: Wroclaw University of Science and Technology, 2016. – С. 10. (0,0625 п.л. / 0,0089 п.л.).

8. Rychkov, V. Recovery of rare earth elements and scandium as side products of uranium and phosphates / V. Rychkov, E. Kirillov, S. Kirillov, M. Botalov, G. Bunkov, **D. Smyshlyayev**, P. Koukkari // 2nd conference on european rare earth resources ERES2017. 28-31 May, Santorini, Greece: European Rare Earth Magnet Recycling Network, EURARE, 2017. (0,0625 п.л. / 0,0089 п.л.).

9. Kirillov, S. Application of Solvent Impregnated Resin for Rare-Earth Elements Extraction from Sulfuric Acid Multicomponent Technological Solutions / S. Kirillov, V. Rychkov, E. Kirillov, G. Bunkov, M. Botalov, **D. Smyshlyayev** // The 21st International Solvent Extraction Conference ISES2017. 5-9 November, Miyazaki, Japan: International Solvent Extraction Committee, 2017 (0,0625 п.л. / 0,0089 п.л.).

10. Юлдашбаева, А.Р. Сорбционное разделение скандия и циркония на слабоосновном анионите / А.Р. Юлдашбаева, **Д.В. Смышляев**, М.С. Боталов, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов, Г.М. Буньков, В.Н. Рычков // V Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова. Тезисы докладов. (14–18 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2018. – С. 56–57. (0,125 п.л. / 0,0178 п.л.).