Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Акционерное общество «Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии»

На правах рукописи

Андреева Софья Иннокентьевна

СОРБЦИЯ СКАНДИЯ ИЗ ПЛАВИКОВОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОВЫХ РУД МЕТОДОМ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Трошкина Ирина Дмитриевна,
Научный консультант:
кандидат технических наук
Соловьев Алексей Александрович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12
1.1.Свойства и области применения скандия 12
1.2 Добыча скандия при переработке минерального сырья 13
1.2.1 Экстракционные методы извлечения скандия 18
1.2.2 Сорбционные методы извлечения скандия 26
1.2.3 Технологические решения при промышленном получении скандия 32
1.3 Заключение к литературному обзору 41
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 45
2.1 Исходные вещества и реактивы 45
2.1.1 Химические вещества 45
2.1.2 Характеристики ионитов 45
2.1.3 Характеристика плавиковокислого скандийсодержащего раствора комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания 47
2.2 Методика анализов и экспериментов 48
2.2.1 Анализ растворов на содержание скандия и других элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой 48
2.2.2 Методика проведения сорбции элементов в статических условиях 49
2.2.3 Методика проведения экспериментов по получению изотермы сорбции элементов 49
2.2.4 Методика проведения экспериментов по кинетике сорбции элементов 50
2.2.5 Методика изучения динамики сорбции 50
2.2.6 Методика изучения динамики промывки и десорбции 50
2.2.7 Методика ИК-спектроскопических исследований 51
2.3 Обработка экспериментальных данных 51
2.3.1 Математическая обработка изотермы сорбции 52
2.3.2 Математическая обработка кинетики сорбции 52
2.3.3 Математическая обработка данных по сорбции в динамическом режиме 53

ГЛАВА 3. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ПЛАВИКОВОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОВЫХ РУД МЕТОДОМ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ АМИННЫМИ АНИОНИТАМИ 55
3.1 Характеристика объекта исследования 55
3.2 Изучение характеристик сорбции скандия слабоосновными аминными анионитами 56
3.3 Изучение равновесных характеристик сорбции скандия анионитом с первичными аминогруппами 61
3.3.1 Получение изотерм сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами 61
3.3.2 Кинетика сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами из фтористоводородных растворов 64
3.3.3 Динамика сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами из фтористоводородных растворов 68
3.3.4 ИК-спектроскопические исследования слабоосновного анионита с первичными аминогруппами Seplite CT20 72
3.3.5 Выводы к главе 3 78
ГЛАВА 4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ФАЗЫ НАСЫЩЕННОГО АНИОНИТА 80
4.1 Изучение динамических характеристик кислотной промывки насыщенного слабоосновного анионита с первичными аминогруппами 81
4.2 Изучение динамических характеристик десорбции скандия из фазы насыщенного слабоосновного анионита с первичными аминогруппами 85
4.3 Выводы к главе 4 92
ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ КОНДИЦИОННЫХ СКАНДИЕВЫХ ПРОДУКТОВ 94
5.1 Получение фторида скандия из карбонатно-аммонийного десорбата 94
5.2 Получение оксида скандия из карбонатно-калийного десорбата 97
5.3 Выводы к главе 5 103

ГЛАВА 6. ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФТОРИСТОВОДОРОДНЫХ РАСТВОРОВ ОПЫТНОГО УЧАСТКА ДОБЫЧИ СКАНДИЯ АО «ДАЛУР» 105
6.1. Полупромышленные циклические испытания извлечения скандия из насыщенного ТВЭКС и сорбционной переработки полученного плавиковокислого десорбата с получением оборотного десорбирующего раствора и кондиционных соединений скандия 105
6.2. Разработка блок-схемы сорбционного извлечения скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания 109
6.3. Технико-экономическая оценка предлагаемой технологии сорбционного извлечения скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания 114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 122
Приложение 1 141
Приложение 2 143
Приложение 3 145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена необходимостью повышения степени комплексности переработки российского уранового сырья, добываемого с применением метода скважинного подземного выщелачивания (СПВ), поскольку растворы СПВ характеризуются наличием сопутствующих ценных компонентов. К числу таких элементов относятся редкие, рассеянные и редкоземельные металлы – скандий, рений и другие элементы, представляющие значительный промышленный и стратегический интерес. Их совместное извлечение в рамках существующих технологических схем переработки уранового сырья существенно повышает эффективность использования минерально-сырьевой базы, что особенно актуально в условиях перехода к ресурсосберегающим технологиям.

Экономическая целесообразность вовлечения этих ценных компонентов в переработку обеспечивается тем, что основная часть производственных затрат уже покрывается за счет извлечения из недр основного целевого продукта – урана. В результате, получение редких и дорогостоящих элементов становится рентабельным при относительно небольших дополнительных инвестициях в технологическое оборудование и химические реагенты. Такой подход формирует предпосылки для создания производств комплексной переработки, способных максимально полно использовать потенциал природных ресурсов.

Особое внимание уделяется скандию – одному из сопутствующих ценных элементов, присутствующих в урановых рудах. Он используется для получения алюмо-скандиевых лигатур, которые значительно улучшают механические, коррозионные и эксплуатационные свойства алюминиевых сплавов. Эти сплавы применяются в авиационной, космической, автомобильной промышленности, а также в производстве высокотехнологичного оборудования.

Однако, попутная добыча скандия из продуктов переработки продуктивных растворов выщелачивания урана, отличающихся его низким содержанием и наличием депрессирующих сорбцию примесей, представляет собой многостадийный технологический процесс по его очистке и доведению качества до

товарных продуктов – оксида или фторида скандия – до требуемых кондиций. Альтернативный существующим осадительным методам – способ очистки скандия сорбцией с прямым осаждением целевого продукта из полученного десорбата может быть использован для этой цели.

Развитие технологий комплексного освоения уранового сырья с одновременным извлечением урана и сопутствующих редких элементов, в том числе скандия, соответствует приоритетному направлению современной минерально-сырьевой политики России. Это не только способствует повышению экономической эффективности отрасли, но и способствует рациональному природопользованию, укреплению ресурсной независимости страны и расширению её экспортного потенциала на мировом рынке редких металлов.

Степень разработанности темы.

Действующая в настоящее время на одном из российских предприятий подземного выщелачивания урановых руд, разработанная в УРФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, технология получения скандия из возвратных растворов сорбции урана включает сорбцию скандия ТВЭКС, десорбцию скандия из ТВЭКС раствором плавиковой кислоты и ряд гидрометаллургических операций осаждения и растворения чернового скандиевого концентрата, сопровождающихся безвозвратными потерями скандия с фильтрационными и промывными растворами, нерастворимыми остатками и при последующей экстракции.

В открытых источниках отсутствуют сведения о разработке альтернативных эффективных сорбционных технологий извлечения скандия из плавиковокислых десорбатов, получаемых при десорбции насыщенного скандием ТВЭКС. В связи с этим разработка альтернативных подходов к извлечению скандия из указанных растворов является актуальной научно-технической задачей.

Цель работы – разработка эффективной сорбционной технологии извлечения скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания.

Задачи работы:

1. Определение сорбционных характеристик слабоосновных анионообменных ионитов при извлечении скандия из плавиковокислых растворов (фтористоводородных десорбатов) комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания.

2. Установление основных закономерностей сорбции скандия и примесных элементов из плавиковокислых растворов на слабоосновном аниоките с первичными аминогруппами.

3. Определение условий промывки насыщенного анионита для очистки от примесных элементов и условий десорбции скандия из фазы насыщенного анионита с первичными аминогруппами.

4. Определение условий выделения скандия из фазы товарного десорбата, полученного при десорбции насыщенного скандием слабоосновного анионита;

5. На основании установленных закономерностей разработать блок-схему сорбционного извлечения скандия из плавиковокислых растворов с получением оксида и фторида скандия.

6. Проведение полупромышленных испытаний по извлечению скандия из плавиковокислых растворов, получаемых при его извлечении из растворов скважинного подземного выщелачивания урана с получением кондиционных оксида и фторида скандия.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Впервые изучены сорбционно–десорбционные характеристики слабоосновного анионита, содержащего первичные функциональные аминогруппы при извлечении скандия из плавиковокислых растворов, получаемых при извлечении скандия из растворов скважинного подземного выщелачивания урана.

2. Определены кинетические характеристики сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами из плавиковокислых растворов, получаемых при извлечении скандия из растворов скважинного подземного выщелачивания урана: время полусорбции – 62,3 мин, константа скорости – $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ г·мг$^{-1}$·мин$^{-1}$.

3. Определены динамические характеристики сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами из плавиковокислых растворов, получаемых при извлечении скандия из растворов скважинного подземного выщелачивания урана: кинетический коэффициент сорбции – 0,14 ч, коэффициент концентрирования – 70,3, полная динамическая обменная емкость – 34,7 г/дм^3.

4. Определены оптимальные параметры кислотной промывки (4 н. р-р серной кислоты при пропускании 3-4 колоночных объемов со скоростью – 1 К.О./ч) и карбонатной десорбции (для получения ScF_3 – раствор карбонат аммония 150 г/дм^3, соотношение 3–4:1; для получения Sc_2O_3 – раствор карбонат калия 300 г/дм^3, соотношение 5–6:1, при скорости – 1 К.О./ч), обеспечивающие высокую очистку от примесей и прямое получение кондиционных продуктов.

Теоретическая и практическая значимость.

1. Установлены закономерности и определены параметры сорбции скандия и примесных элементов из плавиковокислых растворов на слабоосновном анионите с первичными аминогруппами.

2. Установлены закономерности и определены параметры десорбции скандия и примесных элементов из фазы насыщенного анионита с первичными аминогруппами.

3. Определены условия выделения скандия из карбонатного десорбата, полученного при десорбции насыщенного слабоосновного анионита.

4. Предложена блок-схема сорбционного извлечения скандия из плавиковокислых растворов с получением оксида и фторида скандия.

5. Проведены полупромышленные испытания по извлечению скандия из плавиковокислых растворов, получаемых при извлечении скандия из растворов скважинного подземного выщелачивания урана с получением кондиционных оксида и фторида скандия. Показана возможность многократного оборота плавиковокислого раствора без критического накопления примесей.

Новизна технического решения по выбору сорбционного материала с определенными функциональными аминогруппами подтверждена выдачей патента

РФ № 2854951 с приоритетом от 26 июня 2024 г.

Методология и методы исследований.

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы и общепринятыми методами проведения лабораторных экспериментов. В работе для анализа растворов применяли методы титриметрии, атомно-эмиссионной спектрометрии; для изучения свойств сорбентов – ИК-Фурье спектрометрию.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сорбционные характеристики ионитов при извлечении скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки растворов скважинного подземного выщелачивания урана, содержащих примесные элементы.

2. Результаты математической обработки равновесных, кинетических и динамических данных по сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами из плавиковокислых растворов, полученных при комплексной переработке урановых руд методом подземного выщелачивания.

3. Результаты полупромышленных испытаний и блок-схем по извлечению скандия из плавиковокислых растворов с получением кондиционных оксида и фторида скандия.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены на 9 международных и всероссийских конференциях, в том числе: на III Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение (РЕДМЕТ-2024)» (Москва, 2024 г.); XXIX Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», проводимой в рамках XXII Уральской горнопромышленной декады (Екатеринбург, 2024 г.); XI Международной научно-практической конференции «Развитие урановой и редкометалльной промышленности» (Алматы, 2024); XII Международном конгрессе «Цветные металлы и минералы – 2024» (Красноярск, 2024 г.); VI Международном симпозиуме «Фундаментальные вопросы геологии, добычи, разделения редких, редкоземельных, благородных металлов и создания современных материалов на их

основе» (Якутск, 2024); в Открытом конкурсе на лучший научно-технический доклад среди молодых работников и студентов ключевых вузов Росатома (Москва, 2024); на XXX Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», проводимой в рамках XXIII Уральской горнопромышленной декады (Екатеринбург, 2025 г.); VI Международном симпозиуме материалам и технологиям здравоохранения, энерго- и биобезопасности, рациональному природопользованию (Южно-Сахалинск, 2025); Международном конгрессе по редким металлам, материалам и технологиям «РЕДМЕТ-2026» (Москва, 2026 г.).

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, постановке методик эксперимента, аналитическом контроле содержания скандия и сопутствующих примесных элементов, выборе ионообменных материалов, изучении их характеристик и проведении лабораторных и полупромышленных испытаний сорбционного извлечения скандия, определении условий осаждения из получаемых десорбатов кондиционных трифторида и оксида скандия, подготовке и оформлении материалов исследований для публикации в научных изданиях и представлении результатов исследований в виде докладов на конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе в изданиях из перечня ВАК – 1 статья, в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Scopus – 2 статьи, в материалах и тезисах конференций – 9. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 45 таблиц, 30 рисунков, три приложения. Список литературы включает 172 работы отечественных и зарубежных авторов.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных методов исследований (масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектрометрии и др.), результаты

которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с результатами других авторов.

Автор выражает благодарность сотрудникам Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева», сотрудникам Акционерного общества «Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии» и работникам Акционерного общества «Далур» за помощь в организации и проведении испытаний по сорбции скандия из скандийсодержащих растворов (фтористоводородных десорбатов) участка комплексной переработки растворов подземного выщелачивания урана.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Свойства и области применения скандия

Свойства типично рассеянного литофильного скандия имеют некоторое сродство с элементами III группы периодической системы им. Д.И. Менделеева, такими как In, Ga, Al и другими. Геохимическими аналогами скандия могут считаться элементы иттриевой группы, а также Zr, Ti, Mg и Al [1, 2].

При содержании скандия в земной коре на уровне $6 \cdot 10^{-4}$ вес. %, его нахождение в горных породах считается рассеянной формой при образовании преимущественно в минералах-носителях скандия. Содержание скандия в рудах изредка достигает содержания в несколько десятков грамм на тонну, при этом собственные промышленные месторождения скандий не образует [3].

Форму нахождения скандия в породообразующих минералах, а именно его рассеянность, определяет его относительно небольшое значение электроотрицательности, а также потенциала ионизации [4–7]. Это обуславливает его сродство с кислородом, что приводит к образованию скандиевых минералов в виде кислородных соединений, таких как тортвейтит ($Sc_2[Si_2O_7]$) кольбекит ($Sc(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) и др [4,8]. Существуют и минералы, где скандий способен заменить двухвалентное железо и некоторые редкоземельные элементы. А основными наиболее распространенными минералами скандия принято считать силикаты и оксиды [9].

Чрезвычайная рассеянность скандия определяет достаточно высокую цену его чистых соединений. Так, например, оксид скандия с чистотой 99,99 % оценивается в 254,20 тыс.руб./кг, а скандий более высокой степени чистоты (99,999 %) оценивается в 422,16 тыс.руб./кг по курсу центрального банка (ЦБ) на 30 апреля 2025 г. Применение же дорогостоящего скандия довольно разнообразно и включает множество областей науки и техники. Так, например, добавка скандия к материалам алюминиевого производства позволяет не только повысить прочность, но и придать пластичность, повысить сопротивление к коррозии конструкциям на основе алюминиевых сплавов, легированных скандием [10]. Одним из основных

направлений применения скандия в виде оксида являются твердооксидные топливные элементы [11]. Существует и информация, связанная с использованием скандия при производстве сплавов со сверхтвердыми характеристиками [12]. Так, например, использование оксида скандия в составе соединений, обладающих ферромагнитными свойствами, при производстве суперкомпьютеров дает возможность в несколько раз нарастить скорость обмена данными [13].

Наиболее перспективными областями использования и применения скандия считается производство твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), а также производства люминофоров и огнеупорных материалов. Изотопы скандия представляют значительный интерес в области медицины, поскольку за последние два десятилетия в клиническую практику было успешно внедрено несколько новых радионуклидов для диагностической визуализации и терапии [14, 15].

Несмотря на обширное использование скандия в различных областях науки и техники, производство этого металла в мире находится на уровне 20–25 тонн в год. Малый объем и высокая стоимость производства скандия являются сдерживающими факторами для распространенности использования различных свойств скандия [16].

1.2 Добыча скандия при переработке минерального сырья

Некоторые мировые источники скандия представляют собой техногенные отходы различных производств. Так, например, скандий аккумулируется в отходах алюминиевых производств – красных шламах, в расплавах титановых хлораторов, золах угольных производств, отвалах вольфрамового производства и др. (Таблица 1). Содержание скандия в отмеченных источниках невелики, однако общее содержание скандия в земной коре соизмеримо с такими элементами, как германий, молибден, олово и др [17].

В настоящее время для получения скандиевых продуктов применяются известные методы выделения скандия, которые основаны на использовании процессов выщелачивания, сорбции, жидкостной экстракции и осаждения [21–46].

Таблица 1 – Содержание скандия в техногенных отходах [4, 17–20]

Наименование отхода	Содержание Sc_2O_3, %
Оловянные шлаки	0,1–0,33
Отходы вольфрамового производства (кек)	0,07–0,4
Отработанный расплав титановых хлораторов	0,01–0,03
Гидролизная кислота производства двуокиси титана после упарки	0,007
Золы каменных и бурых углей	0,0005–0,04
Хвосты железнорудных месторождений пироксенового типа	0,01–0,2
Красный шлам (глиноземное производство)	0,09–0,11
Белитовый шлам (чугунное и глиноземное производство)	0,012–0,016

Так, например, скандийсодержащие отходы оловянных заводов при содержании скандия от 0,1 % [22–24] авторами работы [23] предлагается перерабатывать с использованием метода выщелачивания в солянокислой среде с последующей экстракцией, содержание скандия в солянокислых растворах (до 2 моль/дм^3 HCl) стабилизируется на уровне 0,15–0,3 г/дм^3 [25, 26]. Не исключается возможность эффективного выщелачивания скандия из шлаков оловянного производства с использованием сернокислых растворов [27, 28].

Извлечение же скандия из зол сжигания угля возможно и без использования кислых выщелачивающих агентов. В работе [29] вскрытие зол бурого угля проводится теплой водой (70 °С) после предварительной плавки золы с щелочью. Скандий на этом этапе остается в суспензии осадка, а после обработки суспензии углекислым газом переходит в карбонатный раствор. При последующем подкислении полученный раствор может быть пригодным для ионообменных процессов концентрирования целевого компонента.

Выделение скандия из берилловых концентратов возможно при первичном

выделении бериллия и алюминия из водных растворов после спекания концентрата с оксидом кальция и сульфатизации крепким раствором серной кислоты. Скандий напрямую осаждают из раствора в виде скандийсодержащего кека при содержании скандия на уровне 1,9 % [30, 31].

Для выщелачивания скандия из отходов вольфрамового производства также эффективно применение серной, либо соляной кислот. Так, например, с использованием 98 % серной кислоты, в раствор переходит практически весь скандий. Последующее водное выщелачивание кека после сульфатизации позволяет получить раствор, содержащий скандий до 0,3 г/дм^3 из отвального кека вольфрамового производства [32].

Выщелачивание скандия из красного шлама, как правило, осуществляется серной (H_2SO_4), соляной (HCl) или азотной (HNO_3) кислотами при температурах порядка 80–120 °C, а иногда и в автоклавных условиях для повышения эффективности извлечения. Авторами работы [33] установлено, что при соотношении шлам:кислота – 1:10 и концентрации серной кислоты – 20 %, выход скандия достигает 96,6 %, превзойдя использование соляной кислоты (выход ≈ 45 %) и азотной кислоты (выход ≈ 90 %) [34–37]. Кроме того, сульфатирование с последующим термообжигом (до 1023 K) и водное выщелачивание (323 K, 2 ч) позволяют достичь селективного извлечения Sc до 91,98 %, при этом извлекаются минимальные количества железа и алюминия – менее 10 % [35]. Такой комбинированный подход обеспечивает селективность и делает процесс экономически привлекательным.

Для разрушения устойчивых кремнезёмных фаз в красном шламе нередко используют фторид кальция (CaF_2). Например, добавление 5 % фторида кальция увеличивает выщелачивание скандия с 74 % до 92 %, одновременно снижая расход кислоты [36–38]. После кислотного выщелачивания рекомендуют провести экстракцию с органофосфатными реагентами, такими как P_5O_7 или P_2O_4, достигая извлечения скандия более 98 %, и получения конечного оксида скандия (Sc_2O_3) высокой чистоты (>99 %) после прокаливания [37–38].

Помимо кислотных схем, активно изучаются методы на основе щелочного

выщелачивания и предварительных термических модификаций. В работе [39] показано, что щелочное выщелачивание спека при температуре 80 °C даёт выход Sc до 71 % с минимальным выделением железа и алюминия, что выгодно для последующей экстракции.

Известен и метод «acid baking + water leaching» из Канады, когда прокаливание смеси шлама и H_2SO_4 при 400 °C позволяет извлечь до 80 % Sc в водную фазу выщелачивания [39–41].

Методы сульфатизации и обжига эффективно разделяют железо и скандий: добавление графита и последующий обжиг при 1500–1600 °C позволяют извлечь более 95 % железа, а далее при кислотном выщелачивании при 90 °C получить до 95 % Sc. В ЕС также предложен пилотный метод по водному выщелачиванию при 0,5 M HNO_3, который позволяет извлекать до 80 % скандия без значительного растворения железа [42].

Скандий может быть извлечен из красного шлама с помощью процесса, называемого биовыщелачиванием, в котором в основном используются микроорганизмы и их метаболиты для адсорбции, расщепления, окисления и растворения целевого элемента. Так, в ходе своей повседневной деятельности, некоторые виды микробов способствуют растворению скандия, находящегося в руде. К преимуществам биовыщелачивания относятся экологичность, однако скорость выщелачивания скандия при биовыщелачивании достаточно низкая и сильно зависит от типа руды, а также активности микроорганизмов. В работе [43] для биовыщелачивания скандия использовали термофильную ацидофильную архею, в качестве объекта исследования для изучения процессов получения целевых металлов с помощью аэробного выщелачивания пирита. Результаты показали, что наибольшая эффективность выщелачивания Al и Sc составила 85,1 % и 78,6 %, соответственно, однако, подобная степень извлечения требует достаточно длительного периода выщелачивания. Тем не менее, авторами рассматриваемой статьи доказана эффективность бактериального выщелачивания применительно к извлечению скандия из красных шламов.

Активно ведутся исследования по извлечению скандия из красных шламов в Китае (при получении глинозема из бокситов). Авторами работ также подтверждается, что традиционным методом для извлечения скандия из красных шламов является кислотное выщелачивание различными кислотами, в том числе с использованием серной, соляной и азотной кислот. При этом, в традиционном гидрометаллургическом процессе извлечения скандия, эффективный коэффициент использования кислоты низок, а скорость выщелачивания скандия высока, что объясняется диспергируемостью скандия и тем, что он существует в изоморфной форме [44, 45]. Согласно данным работы [44], оптимальные условия включают концентрацию H_2SO_4 порядка 1–2 моль/дм^3, температуру 80–95 °С и продолжительность выщелачивания около 1–2 ч, при которых степень извлечения скандия достигает 70 % и выше. Однако в промышленной практике применяются и более концентрированные растворы (до 6 моль/дм^3 H_2SO_4) при температурах 100–120 °С, что позволяет увеличить скорость процесса, но резко повышает расход кислоты [45].

В работе [45] рассматривается вариант первичного получения железа из образца красного шлама Юньнаньской алюминиевой компанией (Китай), после чего скандийсодержащие хвосты магнитной сепарации направлялись на 3–часовое термостатирование (80 °С) в присутствии раствора серной кислоты (20 %), при соотношении Т:Ж – 1:10 г/см^3. Степень извлечения скандия в заданных условиях составила более 83 %, при содержании скандия в исходном продукте – 0,0078 масс. %. Последующую переработку скандийсодержащих растворов после выщелачивания авторами работы [46] предлагается проводить с использованием экстракционного метода выделения и концентрирования.

Таким образом, на начальной стадии переработки скандийсодержащего сырья получают преимущественно сернокислые и солянокислые растворы, содержащие скандий и большое количество сопутствующих ему примесей. Дальнейшее выделение скандия из полученных растворов с последующим концентрированием традиционно происходит с применением ионообменного и экстракционного методов [47–49].

1.2.1 Экстракционные методы извлечения скандия

Одним из наиболее результативных подходов для извлечения скандия из растворов различного состава является жидкостная экстракция, позволяющая отделить скандий от примесей, часто присутствующих в растворах после выщелачивания – таких как железо, алюминий, титан, торий, редкоземельные элементы (РЗЭ). Выбор органического экстрагента, а также условий процесса (pH, природа кислоты, соотношение фаз) определяет эффективность и селективность извлечения [50, 51]. Среди наиболее широко исследованных экстрагентов выделяются следующие: фосфорсодержащие (фосфиновые и фосфоновые кислоты и другие), соединения с оксимными и фенольными группами, комплексные экстракционные смеси и др.

Классическими представителями фосфорсодержащих экстрагентов для извлечения скандия являются ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК), трибутилфосфат (ТБФ) и триоктилфосфиноксид (ТОФО). Эти соединения успешно применяются для экстракции и разделения скандия на фоне других элементов [52–59].

Так, в исследованиях [60] сообщается, что при использовании Д2ЭГФК можно добиться перехода до 95% скандия в органическую фазу при pH ≈1.5. При этом соэкстракция других редкоземельных элементов остаётся на минимальном уровне, обеспечивая высокую селективность. Обратное извлечение из органической фазы (реэкстракция) достигается с применением разбавленных минеральных кислот, например, с использованием хлористоводородной кислоты с концентрацией около 0.5 моль/дм^3. Возврат скандия в водную фазу при этом может достигать более 90%. В качестве осадителя скандия из кислого раствора возможно применение щелочных реагентов, в частности гидроксида натрия (NaOH) или его комбинации с карбонатом натрия (Na_2CO_3). В результате такого щелочного осаждения возможно получение чернового скандиевого концентрата (ЧСК), который в дальнейшем дополнительно очищается методами повторной экстракции [61, 62].

В исследовании [63] была рассмотрена экстракция ионов скандия диэтилгексилфосфатом из нитратных растворов при температуре 35 °С. Установлено, что в присутствии соли-высаливателя ($LiNO_3$) коэффициент распределения скандия из 1,0 М HNO_3 составляет – 5,26.

Экстракция с использованием 100 % ТБФ из хлоридных растворов изучалась в работе [64], где при росте концентрации HCl от 1 М до 10 М коэффициент распределения увеличивался с 10^{-3} до 10^2. Добавление 0,1 М LiCl способствовало росту коэффициента распределения до 10^3. Был идентифицирован комплекс $ScCl_3 \cdot 3$ТБФ. В исследовании [65] подтверждено образование трисольватов методом насыщения и ИК-спектроскопии при экстракции скандия из растворов с 3,56 г/дм^3 Sc_2O_3 и 6,0 М HCl с использованием 0,1 М ТБФ в CCl_4.

В работе [66] показано, что при увеличении концентрации HCl от 3 М до 8 М коэффициент распределения скандия возрастает с 0,04 до 5,0, а иттрия – с 0,001 до 0,05 (начальные концентрации Sc и Y по 0,1 г/дм^3), что делает метод перспективным для разделения Sc и Y. В работе [67] экстракция Sc из нитратных растворов с 5,0 М $LiNO_3$ и 0,04 М Sc с использованием 100 % ТБФ сопровождалась образованием гидролизованных соединений, включая $Sc(OH)(NO_3)_2 \cdot n$ТБФ и $Sc_2(OH)_2(NO_3)_4 \cdot 2n$ТБФ (n = 2 или 3). В работе [68] установлено, что при концентрации HNO_3 = 4,0 М и ионной силе μ = 2,0 формируется комплекс $Sc(NO_3)_3 \cdot$ТБФ. В [69] методом ИК-спектроскопии подтверждено существование комплекса $Sc(NO_3)_3 \cdot 3$ТБФ.

Работы [68, 70] охватывают экстракцию скандия из сернокислых растворов (0,03 г/дм^3 Sc_2O_3) с применением 100 % ТБФ. Показано, что при концентрации H_2SO_4 <4,0 М коэффициент распределения скандия не превышает 0,5, а при 6,5 М – достигает 2,5, после чего снова снижается. Методом ИК-спектроскопии определено формирование комплексов $[H(H_2O)_m, \cdot$ТБФ$^+][Sc(SO_4)_2]^-$ (при содержании серной кислоты <6 М) и ТБФ$\cdot$ $H_2SO_4 \cdot H[Sc(SO_4)_2]$ при более высоких кислотностях.

Извлечение же скандия из отработанной серной кислоты производства диоксида титана авторами работы [71] предлагается с помощью экстракции

триалкилфосфиноксидом и последующей реэкстракции щавелевой кислотой. Степень извлечения скандия в данном процессе составила более 99,0 %.

Применение смеси экстрагентов, например, Д2ЭГФК с добавками ТОФО или ТБФ нередко дают улучшенный эффект за счёт синергии. Применение таких смесей позволяет получить извлечение скандия на уровне 98–99 %, а обратный переход в водную фазу – до 96 %, при этом устойчивость органической фазы возрастает, что важно при многократном использовании [72]. А добавление ТОФО повышает эффективность извлечения за счёт образования устойчивых комплексов. Например, в исследованиях [73] продемонстрировано, что комбинация Д2ЭГФК и ТОФО увеличивает степень извлечения до 98 %, одновременно обеспечивая реэкстракцию на уровне 96 % разбавленной соляной кислотой. Использование 2-теноилтрифторацетона (НАА) с ТОФО достаточно эффективно применяется для селективной экстракции Sc^{3+}. В сульфатных растворах достигается близкая к 96 % степень извлечения, при этом другие ионы (Fe^{3+}, Al^{3+} и Ti^{4+}) остаются преимущественно в водной фазе. Реэкстракция, как правило, проводится раствором H_2SO_4 концентрацией 1 М и обеспечивает возврат свыше 90 % уже экстрагированного скандия [74].

Смесь Cyanex 572 с нейтральным экстрагентом Cyanex 923 демонстрирует синергетический эффект – достигается близкое к 100 % извлечение Sc^{3+} из сернокислотных растворов, при этом скандий возможно полноценно реэкстрагировать двумя контактами 2 М H_2SO_4, обеспечивая степень реэкстракции до 99,4 % [75, 76]. А системы на основе ТОФО и изостеариновой кислоты в соотношении 1:1 обеспечивают селективную экстракцию Sc^{3+} не хуже традиционных систем (степень извлечения – 90–95 %), при этом позволяют легко реэкстрагировать Sc^{3+}, используя разбавленные растворы соляной, либо серной кислот [77].

В исследовании [78] скандий извлекался из растворов со сложным солевым составом с использованием экстрагирующей системы, содержащей 0,2 М Д2ЭГФК и 0,1 М ТБФ в углеводородном растворителе. Эффективность извлечения скандия при этом достигала 95%. Для обратного перехода скандия в реэкстракт применялся

4 % раствор фторида натрия (NaF), в результате осаждения из экстракта получался черновой фторидный концентрат, содержащий от 2,7 до 4,3 % скандия. Дополнительная промывка этого концентрата 1 % раствором азотной кислоты позволяла увеличить содержание Sc до 25 %.

В работе [79] был реализован метод экстракционного концентрирования скандия из сернокислых выщелачивающих растворов, полученных при переработке красных шламов (КШ). В качестве экстрагирующей смеси использовали 0,1 М Д2ЭГФК и 0,1 М ТБФ в керосине.

В исследованиях [80, 81] извлечение скандия из гидролизной серной кислоты, образующейся при производстве пигментного диоксида титана (TiO_2), осуществлялось методом экстракции с применением смеси Д2ЭГФК и ТБФ в керосине. Процесс реэкстракции проводился в два этапа. На первом этапе использовался фторид натрия, что позволяло получить концентрат со следующим составом (в %): Sc 1–2, РЗЭ 0,1–1, Fe 2–7, Ti 0,1–1, Zr 0,1, F 20–43. На втором этапе для осаждения применяли щелочной содовый раствор, в результате чего формировался осадок с составом, %: Ti 0,1–0,3, Fe 2–7, Zr 0,1–0,3, Sc не более 0,01, F 20,1, РЗЭ менее 0,01. Полученный остаток может быть возвращён в производственный цикл при выпуске пигментного TiO_2.

В работе [82] также была рассмотрена экстракция скандия из растворов гидролизной серной кислоты, получаемой при производстве TiO_2. Для извлечения применяли 0,4 М раствор Д2ЭГФК в керосине при соотношении органической и водной фаз О:В = 1:100, а реэкстракция скандия проводилась с использованием добавки NaF.

В исследовании [83] рассматривался процесс извлечения скандия из сернокислого раствора, содержащего 100 г/дм^3 H_2SO_4 и 1 г/дм^3 Sc, полученного путём растворения концентрата следующего состава (в %): Sc_2O_3 20, TiO_2 20, ZrO_2 2, ThO_2 40, Fe_2O_3 18. С целью предварительного удаления таких примесей, как цирконий, титан и другие элементы, исходный раствор пропускался через колонну, содержащую анионообменную смолу с первичными аминогруппами. В качестве экстрагентов применялись органические смеси Д2ЭГФК и ТБФ в различных

соотношениях, от 1:0,5 до 1:7. Промывка органической фазы осуществлялась раствором, включающим 100 г/дм^3 серной кислоты и 10 г/дм^3 пероксида водорода. На этапе реэкстракции скандия применялась щелочная смесь гидроксида и карбоната натрия в соотношении от 1:5 до 1:11. Эффективность извлечения Sc на стадии экстракции при использовании органической смеси с соотношением Д2ЭГФК : ТБФ = 1:0,5–3 достигала 98 %, тогда как реэкстракция при соотношении NaOH : Na_2CO_3 = 1:5 обеспечивала возврат скандия на уровне 96 %.

Хелатные экстрагенты находят всё более широкое применение в технологиях селективного извлечения РЗЭ, включая скандий. Благодаря высокой координационной способности и возможности формирования стабильных комплексных соединений с катионами Sc(III), такие соединения позволяют добиться высокой избирательности даже в многокомпонентных растворах, содержащих ионы Fe, Ti, Al и др. К хелатным экстрагентам относятся органические соединения, содержащие функциональные группы, способные к комплексообразованию с металлами: фосфорные кислоты, β-дикетоны, краун-эфиры, тио-эфиры и их производные. Органические молекулы, способные к хелатообразованию, такие как производные 8-оксихинолина, успешно применяются для выборочного извлечения скандия при слабокислой реакции среды (pH 3–5). При этом степень извлечения может составлять порядка 80 %, однако селективность по отношению к таким элементам, как Fe и Al, требует дополнительной доочистки или многостадийных схем [84].

Системы на основе ацетилацетона и его замещённых аналогов (например, бензоил-ацетона) показали высокую эффективность при pH 3,5–4,5 и концентрации первых – 0,2 М. Однако, из-за низкой растворимости комплекса в обычных органических растворителях, требуется использование модификаторов, таких как ТБФ. Подобные условия позволяют извлекать скандий из раствора – не менее 85 % [85].

Краун-эфиры представляют собой макроциклические соединения, образующие стабильные комплексы с ионами скандия, особенно в сочетании с соэкстрагентами, такими как ТБФ. Они эффективны при pH 1–2, где большинство

конкурирующих металлов находятся в ионной форме. В системе дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6)+ТБФ (1:1) (в керосине), извлечение скандия достигает 75–85 % [86].

Среди экстрагентов на основе фосфиновых и фосфоновых кислот особенно выделяется РС-88А – модифицированная фосфоновая кислота, обладающая высоким сродством к ионам Sc^{3+}. В водно-органической системе при pH около 2 уровень извлечения скандия может превышать 97 %, а эффективность реэкстракции разбавленными кислотами составляет до 95 %. При этом наблюдается хорошее разделение с титаном, алюминием и железом, что делает этот экстрагент перспективным в условиях реальных технологических растворов [87].

Нестандартный подход в извлечении скандия заключается в использовании гидрофобных ионных жидкостей, где роль экстрагирующего агента выполняет либо сам ион, либо встроенные в структуру функциональные группы. Некоторые публикации показывают, что такие системы позволяют извлекать скандий с эффективностью свыше 90 %, при этом обратное извлечение из ионных жидкостей возможно без значительных потерь реагентов. Несмотря на высокую стоимость и необходимость регенерации, ионные жидкости остаются предметом активного изучения [88]. Дальнейшая реэкстракция скандия из фазы насыщенного экстрагента возможна в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 – Экстракционные возможности извлечения скандия различными экстрагентами и их смесями

Экстрагент	Условия экстракции	Механизм экстракции	Условия реэкстракции	Степень реэкстракции, %	Источники
Д2ЭГФК	pH 1.5–2.0	Катионообменный	HNO_3 4 М	97–98	[89]
ТБФ	HCl 1–3 М	Сольватационный	HNO_3 6–8 М	92–95	[90]
ДБ18К6	HNO_3 1 М	Комплексообразование	H_2SiF_6 0.5 М	90–93	[91]
Cyanex 272+ТБФ	HCl 2 М	Катионообменный	HCl 6 М	>95	[92]
НАА + ТБФ	pH 4.0	Хелатный	HNO_3 4 М	87–90	[93]
ТОФО	HCl ≥ 6 М, HNO_3 ≥ 5 М	Сольватационный	H_2O + HNO_3	93–96	[94]
РС–88А	HCl 0.1–1 М,	Катионообменный	HNO_3 4–6 М	94–98	[95]

Амин-содержащие экстрагенты также возможно использовать в гидрометаллургии скандия благодаря способности формировать с анионными комплексами Sc(III) устойчивые комплексные соединения. Среди них – первичные (RNH_2), вторичные (R_2NH), третичные (R_3N) амины, а также четвертичные аммониевые соли ($R_4N^+ X^-$) [96–98].

На основании литературного источника [96] первичные амины способны экстрагировать скандий из отработанных сернокислых растворов производства урана.

Вторичными же аминами, например Amberlite LA-2 возможно извлечение скандия из различных растворов с последующей реэкстракцией соляной кислотой (0,5 М), оставляя при этом сопутствующие ионы титана, меди, железа и др. в органической фазе [97].

Наиболее известной четвертичной аммониевой солью для извлечения РЗМ считается Aliquat 336 (метилтриоктил аммоний хлорид). Этот материал демонстрирует хорошую селективность к анионным комплексам Sc(III). В работе [98] описано количественное извлечение скандиевого комплекса (при pH 4–8) 0.1 M Aliquat 336 в ксилене и последующей регенерацией 0,5 M HCl. А недавние исследования подтверждают особую роль Aliquat 336 и других четвертичных аммониевых солей в синергетических системах с фосфорорганическими агентами, обеспечивая избирательную и стабильно повторяемую экстракцию Sc(III) из реальных техногенных растворов [41].

Необходимо учитывать, что наличие сопутствующих ионов (особенно титана, железа и алюминия) может мешать селективному извлечению, поэтому предварительная очистка экстракционными методами является востребованным технологическим решением. Таким образом, методы экстракции скандия продолжают развиваться, и выбор экстрагента должен учитывать одновременно селективность, стоимость, доступность реагентов и возможность многократного использования. На текущий момент наиболее универсальными и исследованными остаются экстрагенты Д2ЭГФК, ТБФ, РС-88А и смешанные системы, однако инновационные системы на основе ионных жидкостей и синтетических лигандов

открывают новые перспективы для глубокого извлечения скандия в различных сферах промышленности.

1.2.2 Сорбционные методы извлечения скандия

Некоторые технологические методы извлечения ионов РЗЭ, такие как осаждение и электрохимические методы обработки, просты в применении, но они неэффективны, если ионы металлов присутствуют в следовых количествах. В связи с этим, сорбционные методы технологически предпочтительнее (более экологичны и имеют меньшее количество технологических этапов очистки) по сравнению с другими методами. Для получения ценных компонентов из растворов в адсорбционных процессах могут использоваться такие материалы, как активированные угли, классические органические сорбенты, биологические сорбенты и т.д., интерес к которым в последнее время возрос.

Наиболее распространённым подходом для сорбционного извлечения скандия считается использование импрегнированных сорбентов, где активный компонент (чаще всего фосфорорганическое соединение) внедряется в инертную пористую матрицу, как правило, путем контактирования материала в растворе органического растворителя. Примером являются материалы на основе смол Amberlite XAD-4 или XAD-7HP, модифицированные (импрегнированные) Д2ЭГФК, либо триоктилфосфиноксидом (ТОФО) [99, 100]. Эти сорбенты показали способность эффективно извлекать ионы Sc^{3+} из водных растворов различной кислотности.

Наряду с этим, значительный интерес вызывают и другие фосфорсодержащие сорбенты [101–103], среди которых наибольшую популярность получили сорбенты, содержащие Д2ЭГФК, благодаря своей способности к избирательному взаимодействию с трёхвалентными ионами скандия. Эффективность применения этого экстрагента на твердой матрице сополимера подтверждена в работе [104], где авторами работы описан эффективный способ извлечения скандия из растворов красного шлама с использованием Д2ЭГФК и NaCl, достигающий степени извлечения более 99 %.

Перспективными ионообменными материалами для извлечения скандия являются твёрдые экстрагенты (ТВЭКС) – это композиционные сорбенты, в которых экстрагент (например, Д2ЭГФК) иммобилизуется на твёрдом носителе (чаще всего пористый полимер). Таким образом, ТВЭКС получается путем полимеризации макропористых сополимеров стирола и дивинилбензола в присутствии экстрагента, который вводится в процессе синтеза [105]. Такие материалы легко отделяются от раствора и могут использоваться многократно [106, 107].

В работах [108, 109] описан сорбент на основе Д2ЭГФК с извлечением скандия более 90 % и эффективной регенерацией до 85–90 %.

В исследовании [110] рассматривалась экстракция скандия с использованием ТВЭКС–Д2ЭГФК, а также смеси ТВЭКС–Д2ЭГФК/ДБ18К6 из раствора, содержащего 0,08 г/дм^3 Sc и 6 М серной кислоты. Процесс проводился при комнатной температуре с перемешиванием в течение суток. До начала сорбции ТВЭКС предварительно насыщали H_2SO_4 в течение одного часа. В роли высаливающего агента использовался 4 М раствор NaCl. При применении ТВЭКС–Д2ЭГФК степень извлечения скандия достигала значения, близкого к 100 %, в то время как для системы с добавлением ДБ18К6 этот показатель составлял порядка 59 %.

Кроме того, в работах [111, 112] была проанализирована эффективность извлечения и разделения Sc и Y с использованием сорбентов ТВЭКС–ТБФ, ТВЭКС–Д2ЭГФК, а также ТВЭКС–Д2ЭГФК/ДБ18К6. Наиболее высокая эффективность достигается при использовании ТВЭКС–Д2ЭГФК/ДБ18К6, для которого сорбционная ёмкость по скандию достигает около 223 г/кг, степень извлечения составляет до ≈88 %, при этом извлечение иттрия не превышает ≈1 %, что обеспечивает высокую селективность разделения Sc–Y. Известна также рецептура сорбента ТВЭКС, предназначенного для извлечения скандия из водных растворов, включающая (в массовых долях): 40–60 % Д2ЭГФК, 35 % динитрила азодиизомасляной кислоты, 3–5 % аминометилфосфоновой кислоты, при этом основой служит стирольная матрица, сшитая дивинилбензолом [113].

На основании литературных источников в таблице 3 приведены дополнительные сведения по сорбции скандия ТВЭКСами различного состава.

Таблица 3 – Твердые экстрагенты (ТВЭКС), используемые для извлечения скандия из растворов различного состава

Преимущественный экстрагирующий состав ТВЭКС	Условия сорбции	Извлечение скандия, %	Десорбция	Ссылка
ТБФ (5–10 %)	H_2SO_4 (1–3 М)	85–93	NH_4HF_2 0,5–1,5 М (98–99 %)	[115]
ТБФ + ДБ18К6 (1:1)	HCl 1,5 М pH ~1,0	70–75	HNO_3 3 М/ HCl + H_2O_2	[116]
ДБ18К6 (5–10 %)	HNO_3 или HCl pH = 3,0, 25 °С	88–92	H_2SiF_6 0,5 М (осадок ScF_3)	[116]
ТБФ (2–5 %)	HCl 2–3 М	95–96	H_2O, затем HF + CaF_2 (переосаждение ScF_3)	[116]
Д2ЭГФК+ТБФ	TiO_2 шлаки, H_2SO_4 pH = 1,3,	>97	HCl 6 М или NH_4HF_2 0.8 М	[117]
Cyanex 272 + ТБФ	pH = 2,0 25 °С	90–93	HCl 4–6 М	[118]

В последние годы активно развиваются гибридные сорбенты, содержащие ионные жидкости, модифицированные наноматериалы и оксиды металлов. Они характеризуются высокой удельной площадью поверхности, возможностью селективной функционализации и зачастую магнитные свойства. Например, в исследовании [119] представлено применение гибридного материала, содержащего фосфат титана, что позволило извлекать свыше 91 % скандия из многокомпонентных растворов при pH 3,0 и температуре 25 °C.

Существуют исследования по применению хелатных смол для сорбции скандия из кислых растворов. В работе [52] изучалась возможность сорбции скандия из сульфатных растворов выщелачивания бокситового остатка (красного шлама производства глинозема) при пониженном содержании железа и титана с использованием хелатного ионообменника – Puromet MTS9580.

В ряде работ российскими учеными рассматривались системы, содержащие не только скандий, но и торий, уран, железо, цирконий, титан, что позволило оценить селективность сорбентов в условиях реальных техногенных растворов. Так, авторами работы [120] изучалась сорбция скандия из сульфатных растворов, содержащих Th^{4+}, с применением фосфорорганического ионообменника Tulsion CH-93. При значениях pH около 1 этот сорбент проявил наибольшую избирательность к ионам Sc^{3+} по сравнению с другими исследованными аналогами, что делает его перспективным для разделения скандия и тория в продуктах переработки урансодержащего сырья.

В другом исследовании [121] рассматривалась возможность извлечения скандия из растворов янтарной кислоты, образующихся при переработке КШ. В эксперименте использовали импрегнат Lewatit VP-OC 1026 и хелатный ионит Purolite S957, сорбцию проводили в динамическом режиме. Оптимальные значения pH находились в диапазоне 2–3, что позволило обеспечить эффективную сорбцию Sc^{3+} при сохранении устойчивости сорбентов в течение нескольких циклов. Результаты показали высокую селективность по отношению к скандию, даже в присутствии значительных количеств алюминия и железа – основных компонентов КШ.

Особое внимание в исследованиях Рычкова В. Н., Смирновой Т. Н. и Титовой Е. М. (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (УрФУ) уделяется изучению кинетики и механизма сорбции. Например, в публикации [122] описывается процесс извлечения скандия из сернокислых растворов, полученных после гидролиза титансодержащих концентратов. Применялся фосфорсодержащий сорбент Purolite D5041, а кинетические параметры процесса сорбции хорошо описывались моделью псевдо–второго порядка. Кроме того, сорбент проявил устойчивость к воздействию кислот и сохранял эффективность в присутствии таких примесей, как Ti^{4+}, Fe^{3+} и Zr^{4+}.

Среди современных подходов особый интерес представляют модифицированные углеродные сорбенты, обладающие селективностью к ионам скандия. Так, в работе [123] рассматривалась сорбция ионов Sc^{3+} из имитированных кислотных растворов, аналогичных продуктивным растворам, получаемым при переработке бокситового шлама. Были испытаны активированные угли марок ДАС, ВСК и ПФТ, модифицированные органофосфорными соединениями. Установлено, что максимальная сорбционная активность проявлялась при pH ≈ 2, а равновесие устанавливалось за 30–40 минут. Наиболее высокий коэффициент распределения наблюдался у сорбента ДАС – до 133 $см^3$/г. При этом кинетика сорбции хорошо описывалась моделью псевдо–второго порядка, что подтверждало хемосорбционный механизм взаимодействия ионов скандия с функциональными группами сорбента [123].

Другой пример – применение активированного угля, модифицированного ТБФ для селективного извлечения скандия из растворов, содержащих также редкоземельные и щелочноземельные элементы. При концентрации ТБФ на поверхности до 0,5 ммоль/г, температуре 35 °C и кислотности среды pH ≈ 1,5–2 достигалась высокая степень извлечения скандия (до 93%). Применение такого сорбента демонстрировало хорошую регенерационную способность при десорбции 0,1–1,0 М HNO_3, что делает его пригодным для последующих циклических испытаний [124].

В рамках исследований работы [125] перспективными оказались карбоксилированные углеродные нанотрубки (CNTs–COOH). Согласно данным [125], они обеспечивали высокую сорбционную ёмкость – до 40,1 мг Sc^{3+}/г при pH ≈ 3, а равновесие достигалось менее чем за 10 минут. Применение этого сорбента также позволило эффективно регенерировать материал более чем в 10 циклах при сохранении эффективности десорбции свыше 95 % с использованием разбавленной азотной кислоты.

Кроме того, особого внимания заслуживает использование биоуглей, полученных пиролизом древесной щепы. Исследования показали, что даже после низкотемпературной термообработки (350–550 °C) в инертной атмосфере, биоуголь может содержать активные кислородсодержащие группы (карбоксильные, гидроксильные и др.), способные эффективно захватывать ионы скандия. При этом, удельная поверхность и пористость такого материала сопоставимы с традиционными активированными углями, а эффективность извлечения скандия достигает 80–90 % в зависимости от условий сорбции [124].

Таким образом, углеродные сорбенты представляют собой универсальный класс материалов для селективного извлечения скандия из сложных техногенных растворов. Они обладают приемлемыми емкостными характеристиками и достаточно стабильной регенерацией, что делает их конкурентоспособными по сравнению с традиционными ионообменными смолами.

Таким образом, накопленный научный опыт свидетельствует о высокой перспективности применения фосфорорганических сорбентов для извлечения скандия из разнообразных технологических растворов. Благодаря высокой избирательности, кислото-стойкости и возможности проведения процессов как в статических, так и в динамических режимах, данные материалы могут быть успешно интегрированы в технологические схемы извлечения скандия, в том числе при промышленной переработке техногенного сырья.

1.2.3 Технологические решения при промышленном получении скандия

Одним из крупнейших в мире месторождением редкоземельных металлов в Китае считается Баян-Обо. Разведанные запасы оксидов редких и редкоземельных металлов (РЗМ) насчитывают порядка 36 миллионов тонн, при этом содержание скандия в хвостах производства РЗМ находится на уровне 200 ppm. Отработку попутной добычи скандия из отвальных хвостов осуществляют первичным обогащением с помощью магнитной сепарации, флотации и других наиболее эффективных для обогащения методов. После этого в присутствии натриевой щелочи продукт обогащения спекают при температуре 350 °С и пропитывают раствором соляной кислоты (3,5 моль/дм^3). В заданных условиях степень выщелачивания скандия может достигать более 99 %. В работе [126] отмечается, что выщелачивание скандия применительно к хвостам титанового и магниевого магнетитов в районе Паньси (Китай) проходит более эффективно с использованием фторидных сред при степени извлечения скандия в 72,2 % в сравнении с 60,9 % при использовании щелочного агента. Дальнейшая переработка полученных растворов осуществляется с применением экстракционного метода и последующим оксалатным переосаждением скандиевого полупродукта до получения оксида скандия при сквозной степени извлечения скандия в оксид на уровне 99,2 %.

В Китае также активно ведутся исследования по извлечению скандия из красного шлама глиноземного производства, шламов добычи титана и др. Авторы работ [126–130] наиболее наглядно отразили основные подходы к переработке этих источников (Таблица 4).

Сложность выделения скандия из различного сырья связана с низким содержанием этого металла в исходном сырьевом источнике и высоким количеством сопутствующих примесей. В связи с этим, особое внимание специалистами из Китая уделяется использованию фторидных методов выделения и очистки, которые позволяют повысить селективность и снизить количество стадий очистки [131, 132].

Таблица 4 – Методы извлечения скандия из различных источников (Китай)

Месторождение	Тип источника	Метод извлечения	Продукт (Выход Sc, %)
Баян-Обо	Хвосты добычи РЗЭ	Щелочной обжиг с NaOH, солянокислое выщелачивание, селективная экстракция, осаждение и очистка [126, 127]	Оксид скандия (~75–90)
Панси	Шлам добычи Ti/V/Fe	Прямое кислотное выщелачивание с фторидом[126]	Раствор выщелачивания (~87–92)
Шааньси	Магнетитовые руды	Кислотное выщелачивание с фторидными добавками[126]	Сернокислый раствор выщелачивания (~90)
Паньчжихуа	Красный шлам	Сернокислое выщелачивание, сорбция фосфато–титановым ионитом [127]	Насыщенный сорбент (~91)
		Солянокислое выщелачивание с добавкой CaF_2, экстракция Д2ЭГФК [128, 129]	Экстракт (~98)
		Выщелачивание скандия сернокислым раствором титанового производства, экстракция Д2ЭГФК+ТБФ, осаждение ЧСК (NaOH) [130]	Черновой скандиевый концентрат (68,6)
	Шлам добычи Ti	Биовыщелачивание (2 ступени): 1 – выщелачивание Fe, Al 2 – биоразложение минералов Sc в аэробной среде [126]	Раствор выщелачивания (~75–78)

Важным направлением в гидрометаллургических технологиях получения скандия считается использование аммонийных фторсодержащих реагентов. При взаимодействии оксида скандия (Sc_2O_3) с бифторидом аммония (NH_4HF_2) при массовом соотношении около 3:1 уже при 100 °C образуется комплекс типа – $(NH_4)_3ScF_6$, при 200–350 °C фиксируются промежуточные соединения – NH_4ScF_4 и $(NH_4)_2Sc_3F_{11}$, а при 350–400 °C формируется устойчивый ScF_3. При выдержке в течение 2–3 часов, степень превращения достигает 98–100 %, а чистота конечного продукта – до 99,99 % [133].

Широкое распространение получили и жидкофазные методы. Так, растворение оксида скандия в 6–10 моль/л HCl при 90 °C и доведение pH до 4–5 позволяет при добавке NH_4F или NH_4HF_2 осадить кристаллы аммонийных гексафтороскандатов. После сушки при 60–100 °C и прокаливания в интервале 250–650 °C получают безводный ScF_3 высокой чистоты [134]. При нагревании выше 700 °C в воздушной среде фторид разлагается до Sc_2O_3, что используется для получения особо чистого оксида. При этом требуется контроль влажности газа, чтобы минимизировать образование ScOF [131, 135].

В условиях промышленного производства особое значение имеют процессы извлечения скандия из техногенных растворов, образующихся при производстве двуокиси диоксида титана или алюминия. Экстракция органическими реагентами, такими как Д2ЭГФК или триалкилфосфиноксид, позволяет концентрировать скандий, а дальнейшее введение избытка фторида переводит его в комплекс $[ScF_6]^{3-}$, для этого органическую фазу обрабатывают растворами NH_4F или NH_4HF_2. В результате чего, в реэкстракте скандий присутствует в виде фторкомплексов – $[ScF_6]^{3-}$ при pH ≈ 3–4. [136].

Красные шламы Китая в настоящее время рассматриваются не просто как отход алюминиевого производства, а как ценный техногенный источник скандия. За последние годы в научной литературе и патентных материалах можно встретить целый ряд работ, где отрабатываются последовательные гидрометаллургические схемы, включающие выщелачивание кислотами, экстракцию органическими реагентами и последующее выделение и очистку с применением фторидных

технологий до получения товарных форм ScF_3 и Sc_2O_3. Возможность фторидной (раствор фторида и бифторида аммония) десорбции скандия определяет селективное отделения скандия от примесных элементов [55, 137, 138]. Финальная стадия выделения скандия основана на осаждении в виде гексафтороскандата аммония. Китайские исследования показали, что кристаллизация из фторидно–аммонийного десорбата резко усиливается при добавке этанола: если объёмное отношение этанол:раствор составляет около 0,8, то выход $(NH_4)_3ScF_6$ превышает 98 %. А такие примеси, как железо, титан и цирконий, практически полностью остаются в растворе. При этом, охлаждение раствора позволяет регулировать морфологию и размер кристаллов, но, в целом, именно использование спирта влияет на эффективность осаждения скандиевого продукта [139, 140]. В китайской практике получения фторида скандия параллельно используется и твердофазное фторирование Sc_2O_3 бифторидом аммония. Эта реакция протекает уже при сравнительно низких температурах, проходит через стадию образования аммонийных фторидных солей и завершается формированием чистого ScF_3 при 350–400 °C. При оптимальном соотношении реагентов (около 2–3 масс. частей NH_4HF_2 на одну часть Sc_2O_3) степень превращения достигает практически 100 %, что подтверждается данными рентгенофазового анализа [141]. Существенным технологическим достоинством рассматриваемых фторидных методов является возможность организации замкнутого цикла обращения реагентов. Этанол после стадии кристаллизации может быть эффективно регенерирован и возвращён в процесс, а аммонийные фторидные соли (NH_4F и NH_4HF_2) подвергаются рециркуляции на стадии десорбции. Авторами работ [137–141] отмечается, что именно подобные замкнутые технологические контуры, внедрённые на промышленных предприятиях Китая, демонстрируют наибольшую стабильность функционирования.

Несмотря на обширное количество скандиевых источников в Китае, основная доля произведенного скандия (около 90 %) при общей производительности порядка 15 т/год приходится на его попутное извлечение с различными РЗЭ (месторождение Баян–Обо) [142].

На Филиппинах скандий получают как сопутствующий компонент при переработке латеритных никель-кобальтовых руд. Так, компания Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. Производит около 7–8 тонн скандиевого оксалата в год на производственном комплексе «Таганито», где осуществляется гидрометаллургическая переработка. Полученное соединение направляется в Японию, где проходит дополнительную обработку с целью получения чистого оксида скандия (Sc_2O_3). Добыча скандия осуществляется методом сернокислотного выщелачивания под давлением 4,5 МПа при нагревании, затем скандий–содержащий раствор отправляется на экстракцию фосфорсодержащим экстрагентом. Очистка от основных примесных элементов осуществляется с помощью многоступенчатой экстракции с промывкой насыщенного экстрагента. А осаждение оксида скандия осуществляется натриевой щелочью [143].

Советский Союз являлся одним из мировых лидеров по промышленному извлечению скандия, активно развивая технологические и научные подходы к переработке руд, содержащих этот редкий элемент. С 1950-х до начала 1990-х годов была выстроена широкая инфраструктура, охватывающая как добычу, так и глубинную переработку различных видов сырья, в которых скандий присутствовал в незначительных концентрациях, при этом производство соединений скандия достигало около 10 тонн в год [144, 51].

В 1970-х годах проявлен интерес к попутной добыче скандия при переработке уран-фосфорных руд (г. Шевченко и г. Степногорск) с использованием экстракции. В условиях исчерпания богатых урановых руд и значительного объёма запасов, находящихся в бедных по содержанию зонах, был инициирован переход к инновационным в то время технологическим приемам. Одним из таких направлений стало использование методов скважинного подземного выщелачивания (СПВ), ориентированных на освоение низкосортных участков рудных тел [144].

При кислотном выщелачивании урановых руд в продуктивных растворах, помимо самого урана, содержатся и другие ценные компоненты. В связи с этим при проектировании и запуске перерабатывающих предприятий рассматривались

технологии, позволяющие извлекать сопутствующие элементы. Обобщён накопленный опыт по возможностям совместного извлечения таких металлов, как молибден, рений, медь, серебро и скандий [32]. А развитие синтеза различных материалов для экстракционных и сорбционных технологий позволил рассматривать в качестве некоторых потенциальных скандиевых источников – красные шламы глиноземного производства и растворы переработки титансодержащего сырья.

В случае получения TiO_2 по сернокислотной технологии, гидролизный раствор содержит от 15 до 20 мг/л скандия, наряду с другими примесями – цирконием, титаном, железом и др. в присутствии около 2 М серной кислоты [145]. В таких условиях скандий присутствует преимущественно в катионной форме, что делает возможной его прямую экстракцию нейтральными фосфорсодержащими экстрагентами.

На ПО «Титан» города Армянск (Крымский полуостров) ранее был внедрен способ, предложеный АО «ВНИИХТ», по которому скандий экстрагировался из маточных растворов осаждения гидроокиси титана с помощью диизо-октил-метил-фосфонатом (ДИОМФ). Степень извлечения в заданных условиях составляла около 30 %, после чего раствор реэкстракции поступал на дальнейшую технологическую переработку. Последующее выделение скандия осуществлялось в г. Лермонтов (Ставропольский край) при смешении реэкстракта с промышленными скандий–содержащими растворами уранового производства. В последующем из этих растворов осаждался ЧСК [51].

Перерабатываемое на АО «СМЗ» в г. Соликамск лопаритовое сырье с получением тетрахлорида титана характеризуется остатком солевого шлака, содержащего помимо 0,05 % хлорида скандия ряд сопутствующих элементов (Nb, Th, Cr, Ti, Mn и др.) [23, 146]. Сорбционное извлечение ценных элементов, включая скандий, из солянокислого фильтрата выщелачивания шлака осуществлялось с помощью катионитов макропористой структуры, или же амфолитов на основе аминофосфатов типа АФИ-21,22, АНКФ-3,80,86 и др. Из богатых десорбатов осаждали черновые оксалаты металлов с содержанием скандия до 10 масс. %.

Последующее отделение от тория и циркония осуществлялось с помощью дополнительной экстракции смесью экстрагентов на основе различных фосфиноксидов. Производство скандия с достаточно эффективным сквозным извлечением (94 %) существовало на АО «СМЗ» с 1971 г. до середины 1990-х годов [146].

Отходящие солянокислые растворы от солевых и шахтных хлораторов титаномагнетитового комбината АО «УКТМК» в г. Усть–Каменногорск перерабатывались с использованием ТВЭКС–ТБФ. Примечательно, что сорбцию проводили в реакторе с перемешивающим устройством, а десорбция осуществлялась в условиях водной промывки. Прокаленный оксид скандия с содержанием металла до 70 % получали из осадка оксалатного осаждения, после чего требовалась дополнительная очистка. Похожим способом отрабатывались отходы Запорожского титаномагнетитового комбината (Украина) [51].

Несмотря на длительный период научных исследований, извлечение скандия из красного шлама в России до сих пор не вышло за рамки опытных или лабораторных технологий. Различные способы переработки – от кислотного и щелочного выщелачивания до сложных гидротермальных и сорбционных схем, демонстрировали высокие показатели извлечения редкоземельных элементов в контролируемых условиях, но при масштабировании специалисты отрасли сталкивались с критическими экономическими и технологическими ограничениями [147–149]. Среди главных проблем – высокая себестоимость реагентов, необходимость переработки больших объёмов малообогащенного сырья, включающее сложность выделения скандия при больших содержаниях других элементов.

Наиболее распространённым направлением остаётся кислотное выщелачивание с использованием серной и соляной кислот. Исследования [150] показали, что двухэтапная обработка красного шлама сначала разбавленным раствором HCl при комнатной температуре, а затем концентрированным раствором H_2SO_4 при повышенной температуре (около 100–110 °C) обеспечивает максимальный выход скандия (до 91,5 %). При этом происходит частичное

растворение железа и алюминия, что осложняет последующую очистку. Альтернативой кислотным методам является применение щелочных растворов, включая растворы карбонатов. Авторы работы [15] представили метод, при котором шлам многократно обрабатывают растворами Na_2CO_3 с последующим газированием CO_2. Такой подход способствует селективному осаждению гидроксидов железа и алюминия, одновременно концентрируя скандий в растворе. Этот метод считается более экологичным за счёт уменьшения кислотной нагрузки и позволяет повысить качество исходного раствора для последующей очистки. Последующая комплексная переработка продуктивных растворов обеспечивается с применеением осадительных, сорбционных и экстракционных методов [147–151].

В конечном итоге, несмотря на техническую реализуемость многих схем, ни одна из них не была внедрена в промышленных масштабах как экономически рентабельная. Это указывает на необходимость разработки новых более селективных, энергоэффективных и экологически устойчивых технологий, учитывающих комплексную переработку шлама.

Скандий также присутствует в рудах, отрабатывающихся методом скважинного подземного выщелачивания российских урановых месторождений Далматовское, Хохловское, а в перспективе и Добровольное в Курганской области. Повышенные его концентрации были установлены в 1987 г. в продуктивных растворах Далматовского месторождения, а в 2014 г. подтверждено промышленное содержание скандия в продуктивных растворах этого месторождения. Содержание скандия в рудах составляет 3–18 г/т, в растворах после сорбции урана – до 1,1 мг/дм^3. К 2017 году была введена в эксплуатацию опытно–промышленная установка по добыче скандия при участии сотрудников УрФУ и АО «Далур» [152].

Схема извлечения скандия включает в себя первичную сорбцию скандия из сернокислых возвратных растворов уранового производства на ТВЭКС, который содержит Д2ЭГФК [153]. После фтористоводородной десорбции осуществляется многоступенчатая очистка скандия от сопутствующих металлов осадительными методами, включая переосаждение самого скандиевого концентрата, после чего доочистка скандия осуществляется экстракционным методом (рисунок 1) [154].

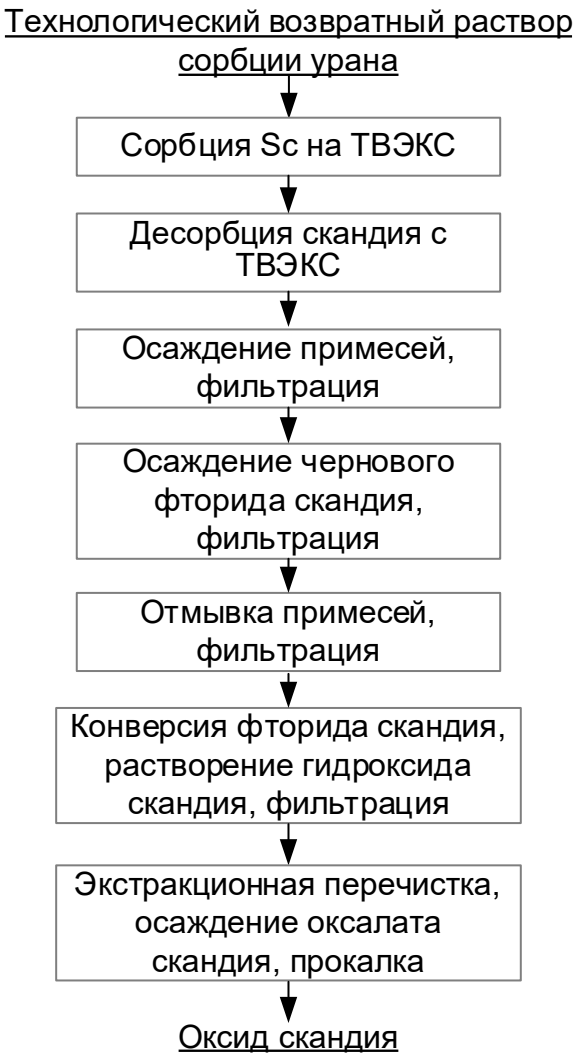


Рисунок 1 – Действующая технологическая схема получения скандия

Основными критическим моментами действующей технологии являются – низкая степень извлечения скандия и большое количество осадительных операций, приводящих к дополнительным потерям скандиевого продукта. Это приводит к значительному снижению извлечения скандия. В связи с этим, появляется необходимость сокращения возвратных и, в первую очередь, безвозвратных потерь в действующей технологии получения скандиевого продукта за счет применения ионообменных технологий, заменяющих ряд осадительных операций. Это потенциально позволит не только повысить сквозное извлечение, но и не допустить накопления основных примесей, депрессирующих процесс извлечения целевого металла.

1.3 Заключение к литературному обзору

Современные технологии извлечения скандия из минерального и техногенного сырья демонстрируют значительное разнообразие, при этом основное внимание сосредоточено на гидрометаллургических схемах, включающих кислотное, щелочное и комбинированное выщелачивание. Наиболее результативными считаются процессы с применением серной и соляной кислот, позволяющие достигать высоких уровней извлечения скандия (до 96,6 %) при температурных режимах 80–120 °C и тщательно подобранных соотношениях твердая фаза:раствор. Комбинированные подходы, такие как сульфатизация с последующим термообжигом, обеспечивают улучшенную селективность и снижают долю растворимых примесей, прежде всего – железа и алюминия. Эффективность кислотного выщелачивания также можно повысить за счёт добавления активаторов, например, фторида кальция, который способствует увеличению степени извлечения скандия и снижению кислотных затрат. Наряду с этим, изучаются альтернативные методы, включая щелочное выщелачивание после предварительной обработки спеканием, а также биовыщелачивание с применением микроорганизмов, которые, несмотря на экологичность, пока уступают традиционным способам по скорости и стабильности процессов. Отдельное внимание в Китае уделяется термообработке хвостов после магнитной сепарации, с последующим кислотным вскрытием, что позволяет достигать более 83 % извлечения Sc из низкосортных красных шламов. Несмотря на активное развитие альтернативных методик, кислотное выщелачивание в сочетании с ионообменной или экстракционной переработкой растворов по–прежнему считается наиболее целесообразным в промышленном масштабе благодаря высокой селективности и устойчивости процесса.

Наиболее простым методом извлечения скандия из полученных скандийсодержащих растворов является его осаждение в виде нерастворимых соединений (оксалат, трифторид скандия). Однако, совместное соосаждение примесных элементов и низкая концентрация скандия в растворах выщелачивания делает этот способ непригодным для прямого извлечения скандия из различных

продуктивных скандийсодержащих растворов. В связи с этим, наиболее распространенное применение при извлечении скандия получили методы жидкостной экстракции и ионного обмена.

Экстракционные методы на сегодняшний день являются одними из наиболее действенных подходов к выделению и концентрированию скандия из различных технологических растворов, получаемых при переработке как минерального, так и техногенного сырья. Они применяются в схемах переработки красного шлама, зол углей, шлаков цветной металлургии, а также продуктивных растворов, образующихся при подземном выщелачивании урановых руд. Особое распространение получили экстрагенты на основе фосфорсодержащих соединений, в первую очередь – Д2ЭГФК, а также её аналоги: Р204 и Р507. Использование этих реагентов позволяет достичь высоких степеней извлечения скандия (до 98–99 %) и эффективно отделить его от сопутствующих элементов. Выбор экстракционного реагента напрямую зависит от состава и кислотности исходного раствора. Так, например, из сернокислых и азотнокислых сред оптимально извлекают скандий экстрагенты, содержащие фосфорнокислые группы. Для повышения селективности и очистки от примесей часто применяются многоступенчатые схемы: повторные стадии экстракции, изменение pH раствора, либо использование комплексообразующих агентов (например, щавелевой или лимонной кислоты). Экстракционные процессы хорошо поддаются масштабированию, поэтому они активно внедряются в промышленную практику.

Среди ионообменных материалов при сорбционном способе извлечения скандия, аналогично экстракционным методам, наибольшее внимание уделяется импрегнированным сорбентам на основе фосфорорганических соединений, в частности Д2ЭГФК. Эти соединения входят в состав ТВЭКС, который демонстрирует высокую избирательность к Sc^{3+} даже в сильнокислых средах. Эти сорбенты, обеспечивая высокую степень извлечения (более 99 %), обладают возможностью регенерации. Также показано, что такие материалы позволяют эффективно отделять скандий от других элементов, включая железо, алюминий, иттрий и редкоземельные металлы, особенно при оптимизации условий десорбции.

Переработка сырья, содержащего скандий, представляет собой сложный, многостадийный и энергоёмкий технологический процесс, требующий применения различных методов разделения. Особенностью скандийсодержащих руд и техногенных отходов является крайне низкое содержание полезного компонента (обычно не более 100–200 ppm), что делает прямую целенаправленную добычу экономически нецелесообразной. Мировая практика демонстрирует, что промышленное извлечение скандия становится рентабельным, прежде всего, в рамках комплексной переработки многокомпонентного сырья. В таких случаях скандий извлекается как попутный компонент при производстве титана, алюминия, никеля, урана, а также в процессе переработки техногенных отходов. Такой подход позволяет максимально использовать минерально–сырьевой потенциал месторождения или техногенного источника и снижает удельные затраты на извлечение редкого элемента.

Как было отмечено ранее, в настоящий момент с 2017 года на территории РФ на Далматовском месторождении АО «Далур» освоено и работает опытное производство попутной добычи скандия из растворов подземного выщелачивания урана.

Технология извлечения скандия включает в себя первичную сорбцию скандия из сернокислых возвратных растворов уранового производства на ТВЭКС, содержащем Д2ЭГФК [153]. После фтористоводородной десорбции осуществляется многоступенчатая очистка скандия от сопутствующих металлов осадительными методами, включая переосаждение самого скандиевого концентрата, после чего доочистка скандия осуществляется экстракционным методом (рисунок 1) [154].

Основными критическим моментами действующей технологии являются – низкая степень извлечения скандия и большое количество операций осаждения, выщелачивания и растворения, сопровождающимися фильтрацией, приводящих к дополнительным потерям скандиевого продукта. Что приводит к значительному снижению извлечения скандия.

Однако даже после предварительных стадий переработки степень очистки

целевого соединения остаётся недостаточной. Для достижения требуемой чистоты проводят экстракционную доочистку, направленную на селективное отделение скандия от сопутствующих компонентов. В процессе экстракции возможно образование фторидных скандиевых соединений, которые нередко формируются в виде эмульсионных осадков, известных как «бороды». После экстракции осуществляется последовательное осаждение, конверсия в оксалат и прокалка до товарного оксида скандия, что позволяет повысить химическую чистоту получаемого.

В связи с этим, появляется необходимость сокращения возвратных и, в первую очередь, безвозвратных потерь в действующей технологии получения скандиевого продукта за счет применения ионообменных технологий, заменяющих ряд осадительных операций. Это потенциально позволит не только повысить сквозное извлечение скандия, но и не допустить накопления основных примесей, депрессирующих процесс извлечения целевого металла.

С целью усовершенствования технологии, проведены научные исследования по извлечению скандия из плавиковокислых десорбатов от предварительно насыщенного из растворов подземного выщелачивания урана ТВЭКС–Д2ЭГФК.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества и реактивы

2.1.1 Химические вещества

Для проведения экспериментальных исследований и аналитического сопровождения работы были использованы следующие вещества и реагенты:

1. Серная кислота H_2SO_4, марки х.ч.
2. Серная кислота H_2SO_4 марки ч.д.а.
3. Азотная кислота HNO_3, марки х.ч.
4. Азотная кислота HNO_3, марки ч.д.а.
5. Фтористоводородная кислота HF, марки х.ч.
6. Соляная кислота HCl, марки о.с.ч.
7. Хлорная кислота $HClO_4$, марки х.ч.
8. Пероксид водорода H_2O_2, марки х.ч.
9. Пероксид натрия Na_2O_2, марки ч.
10. Аммоний углекислый $(NH_4)_2CO_3$, марки ч.
11. Калий углекислый K_2CO_3, марки ч.д.а.
12. Натрий гидроокись NaOH, марки х.ч.
13. Калий гидроокись KOH, марки х.ч.
14. Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$, марки ч.д.а.

2.1.2 Характеристики ионитов

В таблицах 5,6 приведены характеристики сорбентов, используемых для сорбции скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания.

Таблица 5 – Характеристики слабоосновных анионитов, используемых в работе

Анионит	Seplite CT20	Purolite A110	Purolite S984	Россион 25	Purolite A100	Purolite A170
Структура	Пористая					
Матрица	Стирол–дивинилбензол		Акрилатная		Полистирол	Стирол–дивинилбензол
Функциональная группа	Первичный амин: $R–NH_2$		Полиаминная: $R–NH_2$; $R_1– NH –R_2$; $R_1– N –R_2$ | R_3		Третичный амин (преимущественно): $R_1– N –R_2$ | R_3	Вторичный амин: $R_1– NH –R_2$
Полная обменная емкость (ПОЕ), мг·экв/см^3	2,4	2,2	2,6	2,5	1,3	1,1
Содержание первичных аминогрупп, % от аминных групп (мг·экв/см^3)	100 (2,4)	100 (2,2)	25 (0,7)	50 (1,3)	Отсутствуют	Отсутствуют

Таблица 6 – Гранулометрические характеристики слабоосновного анионита Seplite CT20

Диаметр зерна фракции, мм	Массовая доля фракции анионита, %
+1,25	0
–1,25+1,00	3,7
–1,00+0,80	19,5
–0,80+0,63	46,7
–0,63+0,40	30,1
–0,40	0
Эффективный диаметр зерна ($d_{эф}$), мм	0,48
Коэффициент однородности	1,52

Механическая прочность слабоосновного анионита Seplite CT20 за 6 часов истирания в шаровой мельнице составляет 98,6 % (по ОСТ 95.291-86).

2.1.3 Характеристика плавиковокислого скандийсодержащего раствора комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания

Используемый раствор представляет собой производственный плавиковокислый раствор (фтористоводородный десорбат) комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания, полученный при десорбции ТВЭКС-Д2ЭГФК на опытно-промышленной установке (ОПУ–1) АО «Далур». Элементный состав исходного раствора (по результатам анализа методом масс–спектрометрии с индуктивно–связанной плазмой) представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Состав плавиковокислого раствора, используемого в работе

Элемент	Sc	Th	U	Si	Fe	Ti	Mo	Al	Na	F
Содержание, мг/дм^3	492	0,35	72,5	287	2200	364	478	52,3	755	83000

2.2 Методика анализов и экспериментов

2.2.1 Анализ растворов на содержание скандия и других элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Элементный анализ образцов методом ICP–AES проводили с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Vista Pro (Varian Optical Spectroskopy Instrument, Австралия).

Для вскрытие твердых образцов сорбентов навеску исследуемого образца (0,2–0,5 г) помещали в термостойкий стакан, добавляли 5 см^3 концентрированной серной кислоты (марки х.ч.), накрывали часовым стеклом и выдерживали при нагревании на лабораторной плите IKA C–MAG HP 7 (при 200 °С) до осмоления пробы. После этого стакан охлаждали, обмывали стекло 1–2 см^3 концентрированной азотной кислотой (марки х.ч.) и выпаривали досуха. Затем добавляли в стакан 5 см^3 смеси концентрированных хлорной и азотной кислот (марки х.ч.) в соотношении 1:1 и выдерживали на плите до просветления раствора. После просветления раствора снимали часовое стекло и выпаривали содержимое стакана досуха. Обработку смесью кислот повторяли до полного удаления следов осмоленной органики в осадке. После чего осадок растворяли в 10 см^3 разбавленной соляной кислоты (марки о.с.ч.), переносили раствор в колбу на 50 см^3 и разводили раствор дистиллированной водой до метки.

Если полученный после выпаривания осадок растворялся не полностью, раствор соляной кислоты фильтровали в колбу на 50 см^3 с последующим доведением до метки дистиллированной водой. Фильтр с осадком озоляли в стеклоуглеродном тигле при температуре 700 °С и доплавляли со смесью 0,5 г гидроокиси натрия и 0,5 г пероксида натрия при температуре 650–700 °С 10–15 мин. Плав выщелачивали водой и переводили в стакан с 10 см^3 соляной кислоты (1:1), тигель обмывали 10 см^3 соляной кислоты (1:1) и объединяли полученные растворы. После растворения плава растворы переносили в колбу на 50 см^3 и доводили до метки дистиллированной водой.

2.2.2 Методика проведения сорбции элементов в статических условиях

Сорбенты после набухания в воде в течение 24 часов и определения объема контактировали с раствором. Перемешивание осуществляли с помощью верхнеприводной мешалки марки IKA RW 14 basic до достижения сорбционного равновесия. После чего раствор декантировали и определяли в нем содержание элементов по методике, приведенной в разделе 2.2.1.

Насыщенный анионит после сорбции отмывали большим объемом технической воды до pH 4–5, после чего определяли объем насыщенного анионита и сушили при 98 °С до постоянной массы. После чего сухую навеску сорбента вскрывали для определения в ионите скандия и примесных элементов в соответствии с методикой, приведенной в разделе 2.2.1.

Определенное массовое содержание элемента в анионитах пересчитывали в единицах объемной емкости набухшего в рабочей среде анионита, для этого использовали ранее определенный коэффициент набухания ионита ($K_уд$), рассчитанного по формуле (1):

$$\mathrm{K_{уд}} = \frac{\mathrm{V_{наб}}}{\mathrm{m_{сух}}}, \qquad (1)$$

Где $\mathrm{V_{наб}}$– объем набухшего в рабочей среде анионита, $m_{\mathrm{сух}}$ – масса набухшего в рабочей среде анионита в сухом состоянии.

Сорбционную емкость сорбента по металлу рассчитывали по уравнению:

$$\mathrm{CE} = \left(\mathrm{C_{исх}} - \mathrm{C_{равн}}\right) \cdot \mathrm{V_{раствора}}/\mathrm{V_{сорбента}}, \qquad (2)$$

где $\mathrm{C_{исх}}$ – исходная концентрация металла в растворе, мг/дм^3; $\mathrm{C_{равн}}$ – равновесная концентрация металла в растворе, мг/дм^3; $\mathrm{V_{раствора}}$ – объем раствора на сорбцию, см^3; $\mathrm{V_{сорбента}}$ – объем сорбента на сорбцию, см^3.

2.2.3 Методика проведения экспериментов по получению изотермы сорбции элементов

Изотермы сорбции элементов снимали методом переменных объемов.

Для эксперимента отбирали 9 проб сорбента по необходимому объему и

ставили на сорбцию согласно методике, описанной в разделе 2.2.2. Соотношение фаз сорбент : раствор ($см^3$: $см^3$ составляло – 1:3, 1:5, 1:30, 1:50, 1:100, 1:175, 1:250, 1:500, 1:1000.

2.2.4 Методика проведения экспериментов по кинетике сорбции элементов

Кинетику сорбции изучали методом ограниченного объема раствора. Для этого готовили девять одинаковых по объему образцов анионита, набухшего в дистиллированной воде, которые при одинаковом соотношении фаз контактировали с исходным раствором на сорбцию в течение различного количества времени, а именно: 30, 60, 120, 300, 480, 720, 1440, 2200 и 2880 мин. После чего раствор отделяли декантацией и определяли в нем содержание элементов по методике, приведенной в разделе 2.2.1.

Насыщенный анионит после сорбции отмывали большим объемом технической воды до pH 4–5, после чего определяли объем насыщенного анионита и сушили при 98 °С до постоянной массы. Высушенную навеску сорбента вскрывали для определения в ионите скандия и примесных элементов в соответствии с методикой, приведенной в разделе 2.2.1.

2.2.5 Методика изучения динамики сорбции

Динамику сорбции скандия изучали в сорбционных колонках при соотношении высоты слоя сорбента к его диаметру – не менее 10:1, при этом внутренний диаметр колонки был не менее суммы десяти средних диаметров зерен ионита. Подачу раствора осуществляли снизу вверх с помощью перистальтического насоса Longer Pump WT600-1F, регулируя скорость его пропускания. Отбор проб проводили несколько раз в сутки, фиксируя время и пройденный объем раствора сорбции через колонку. В отобранных пробах раствора определяли концентрации элементов по методике, описанной в разделе 2.2.1.

2.2.6 Методика изучения динамики промывки и десорбции

Через колонку при соотношении высоты слоя сорбента к его диаметру – не

менее 10:1 и соотношении внутреннего диаметра колонки и среднего диаметра зерна ионита не менее 10:1, наполненную насыщенным скандием сорбентом, с заданной скоростью подавали промывные растворы кислот различной концентрации или элюент – раствор карбоната аммония ($(NH_4)_2CO_3$), или раствор карбоната калия (K_2CO_3), или раствор карбоната натрия (Na_2CO_3) различной концентрации по соли. Подачу раствора осуществляли сверху вниз с помощью перистальтического насоса Longer Pump WT600-1F, регулируя скорость его пропускания. Отбор проб проводили 1 раз в час в течение 6–8 часов. В отобранных пробах растворов определяли концентрации элементов по методике, описанной в разделе 2.2.1.

2.2.7 Методика ИК-спектроскопических исследований

Образцы сорбентов исследовали методом ИК–спектроскопии с использованием ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США), оснащённого приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Работы выполнялись на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Перед проведением анализа образцы предварительно высушивали до достижения постоянной массы, после чего измельчали в агатовой ступке до однородного состояния. Образовавшийся порошок перемешивали с бромидом калия и формовали в таблетки толщиной 0,8–1,0 мм. Доля исследуемого вещества в полученных дисках составляла 1–2 %.

Анализ спектров и распознавание полос поглощения осуществляли при помощи встроенного программного обеспечения с учетом данных, представленных в научной литературе. [155–157].

2.3 Обработка экспериментальных данных

2.3.1 Математическая обработка изотермы сорбции

Модель *Ленгмюра* предполагает образование мономолекулярного слоя сорбата на поверхности сорбента и наличие на ней адсорбционных центров. Линеаризованное уравнение Ленгмюра имеет вид (3) [158]:

$$\frac{C}{CE} = C\frac{1}{CE_\infty} + \frac{1}{CE_\infty K}, \quad (3)$$

где С – концентрация элемента, мг/дм^3; К – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра, дм^3/мг; СЕ – адсорбционная емкость, мг/г, CE_∞ – емкость монослоя, мг/г.

2.3.2 Математическая обработка кинетики сорбции

Кинетические данные сорбции скандия были обработаны с использованием следующих математических моделей:

Модель *псевдопервого порядка*, предложенная Лагергреном, в которой процесс адсорбции рассматривается как квазихимическая реакция первого порядка с постепенным уменьшением концентрации адсорбционных центров на поверхости сорбента (уменьшение емкости сорбента) [159]. Уравнение модели Лагергрена в линейной форме имеет вид (4):

$$\log(Q_e - Q_\tau) = \log Q_e - \frac{k_1}{2{,}303}\,\tau, \quad (4)$$

где Q_e – равновесная сорбционная емкость; Q_τ – сорбционная емкость в момент времени τ; k_1 – констата скорости псевдо-первого порядка; τ – время.

Модель *псевдовторого порядка*, предложенная Хо, в которой предполагается лимитирование адсорбции поверхностной химической реакцией между сорбатом и сорбционным центром сорбента в отношении 1 к 1 (квазихимической реакцией 2-го порядка) [160]. Уравнение модели Хо в линейной форме имеет вид (5):

$$\frac{\tau}{Q_\tau} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}\tau, \quad (5)$$

где Q_e – равновесная сорбционная емкость; Q_τ – сорбционная емкость в момент времени τ; k_2 – константа скорости псевдо-второго порядка; τ – время.

Модель *внутренней диффузии* (Вебера-Морриса) в которой предполагается, что при лимитировании процесса сорбции внутренней диффузией емкость сорбента пропорциональна квадратному корню от времени [161] (6):

$$Q_\tau = k_{ID}\sqrt{\tau} + C, \quad (6)$$

где k_{ID} – константа скорости внутренней диффузии; C – константа, связанная с толщиной пограничного слоя.

Модель *Еловича* или модель *Зельдовича-Чена-Клейтона*, в которой адсорбция рассматривается не как однонаправленный процесс, а также учитывается возможность десорбции сорбата с поверхности сорбента. В этой модели предполагается, что скорость адсорбции экспоненциально уменьшается, обладая максимальным значением в самом начале процесса [162, 163]. Уравнение модели Зельдовича-Чена-Клейтона в линейной форме имеет вид (7):

$$Q_\tau = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln\tau, \quad (7)$$

где α – максимальная скорость адсорбции, при полностью свободной поверхности сорбента от сорбата; β – константа десорбции, не зависящая от степени заполнения поверхности сорбента сорбатом, рассматривается в качестве постоянной величины.

2.3.3 Математическая обработка данных по сорбции в динамическом режиме

Данные выходных кривых были обработаны с использованием наиболее распространенных моделей динамики: Томаса, Юна-Нельсона и времени работы толщины слоя (BDST) [164].

Модель *Томаса* предполагает изотерму сорбции Ленгмюра, отсутствие осевого рассеяния и подчинение кинетики процесса обратимой модели второго порядка. Линеаризованная форма модели Томаса описывается уравнением (8):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_T q_0 m}{Q} - K_T C_0 \tau, \quad (8)$$

где: C_0 – концентрация в исходном растворе (мг/см^3); C – концентрация в элюате (мг/см^3) в момент времени τ (мин); K_T – константа скорости Томаса

($см^3$/(мин·мг)), q_0 –сорбционная емкость по извлекаемому компоненту (мг/г), Q – расход раствора ($см^3$/мин), а m – масса сорбента (г).

Модель *Юна-Нельсона* основана на теории сорбции и вероятности проскока извлекаемого компонента и описывается уравнением (9):

$$\ln\frac{C}{C_0 - C} = K_{YN}t - \tau K_{YN}, \quad (9)$$

где τ – время (мин), K_{YN} – величина константы (1/мин), τ – время, требуемое для проскока 50 % извлекаемого компонента (мин).

Модель *времени работы толщины слоя* часто выбирают для описания проскока в колонке с зажатым слоем для начальной стадии сорбции. Уравнение для линеаризации по этой модели представлено ниже (10):

$$C_0\tau = \frac{N_0 h}{u} - \frac{1}{K}\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right), \quad (10)$$

где: C_0 – концентрация исходном растворе ($мг/см^3$); C – концентрация в элюате ($мг/см^3$) в момент времени τ (мин); N_0 – сорбционная емкость слоя по извлекаемому компоненту ($мг/см^3$), h – высота слоя в колонке (см), u – линейная скорость потока (см/мин), K – константа скорости сорбции ($см^3$/(мг·мин)).

ГЛАВА 3. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ПЛАВИКОВОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОВЫХ РУД МЕТОДОМ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ АМИННЫМИ АНИОНИТАМИ

3.1 Характеристика объекта исследования

Извлечение скандия из сернокислых возвратных растворов (ВР) сорбции урана на опытно-промышленной установке (ОПУ–1) АО «Далур» происходит с использованием ТВЭКС на основе Д2ЭГФК. Применение ТВЭКС для извлечения скандия из ВР сорбции урана обуславливается эффективным разделением скандия и тория, поскольку именно этот примесный металл оказывает существенное влияние на качество получаемой готовой скандиевой продукции (ГП) [165]. Для эффективной десорбции скандия, насыщенный ТВЭКС обрабатывается раствором фтористоводородной кислоты (C(HF) ≈ 90–100 г/дм^3). На этапе десорбции выделяется фракция товарного десорбата (ТД), где содержание скандия, в среднем, варьируется в пределах 360–650 мг/дм^3 при содержании тория – 0,2–0,4 мг/дм^3. Химический состав исходного плавиковокислого растворов (ТД), использованного в настоящем исследовании, представлен в таблице 7 раздела 2.1.3.

При прямом осаждении комплексного фторида скандия из фторидного десорбата, который содержит такие элементы, как железо, алюминий, кремний, молибден и титан в количествах равных, или превышающих в несколько раз количество скандия, не удается получить концентрат удовлетворительного качества. Это приводит к необходимости проведения нескольких дополнительных операций по очистке скандия, связанных с большими потерями скандия при выщелачивании примесей из концентрата, многократных фильтраций и промывок осадков. Однако, и после дополнительных очистных операций получаемый фторид скандия не удовлетворяет требованиям к качеству фторида скандия для производства алюмо-скандиевых сплавов. В результате на предприятии для аффинажа скандия построен дополнительный участок жидкостной экстракции скандия с последующей реэкстракцией и серией осадительных операций, что

увеличивает расходы, ограничивает производительность предприятия по скандию и приводит к его дополнительным потерям.

Кроме того, содержание скандия в маточном растворе осаждения комплексного фторида скандия из плавиковокислого десорбата составляет от 60 до 150 мг/дм^3, что составляет 12–30 % от скандия, находящегося во фторидном десорбате. Использование такого раствора для повторной десорбции скандия из ТВЭКС приводит к ухудшению показателей десорбции скандия – уменьшению степени извлечения скандия из ионита.

На данный момент, как ранее было отмечено при проведении литературного обзора (глава 1), в доступных научных источниках практически нет данных о процессах сорбции скандия ионитами из плавиковокислых растворов. Основное внимание исследований сосредоточено на поведении ионов Sc^{3+} в хлоридных и сернокислых средах, тогда как механизмы его извлечения из фторсодержащих систем остаются малоизученными. Недостаток сведений по взаимодействию скандия с анионитами в фтористоводородных растворах затрудняет подбор эффективных сорбентов и оптимальных условий сорбции, что подчёркивает необходимость дальнейших экспериментальных и теоретических работ в этом направлении.

3.2 Изучение характеристик сорбции скандия слабоосновными аминными анионитами

Согласно литературным данным по экстракционным процессам, в плавиковокислых средах [166] скандий проявляет некоторое сродство к экстрагентам, содержащим первичные аминогруппы. Это связано с эффективным образованием устойчивых фторидных комплексов скандия, которые наиболее полно взаимодействуют с первичными аминами по сравнению со вторичными и третичными.

При проведении эксперимента по сорбции скандия из плавиковокислых десорбатов использовали несколько образцов анионитов (раздел 2.1.2): стирол-дивинилбензольный анионит Purolite A110 с первичными аминогруппами и

акрилатные полиаминные аниониты Россион 25 и Purolite S984.

В качестве исходного раствора для сорбции скандия анионитами использовали раствор плавиковокислого десорбата, полученный на ОПУ–1 АО «Далур», состав которого отражен в таблице 7 раздела 2.1.3.

Сорбцию скандия в динамических условиях проводили в колоночных опытах в соответствии с методикой, указанной в п. 2.2.5. Раствор из расходной емкости подавали в сорбционные колонки перистальтическими насосами с заданным расходом при движении раствора снизу вверх сорбционной колонки. Фракции растворов после сорбции собирали в приемные емкости, перемешивали и отбирали пробу раствора. Расходы раствора на сорбции составляли 2 колоночных объема (К.О.)/час ((V/V_0)/час) для анионитов Россион 25 и Purolite S984 и 1,6 к.о./час для анионита Purolite A110 в пересчете на рабочий объем анионита в растворе фтористоводородной кислоты при рабочем объеме анионитов – 230, 600 и 627 $см^3$, соответственно. По окончании сорбции аниониты в колонках промывали технической водой, разгружали из колонок, усредняли и отбирали пробы насыщенных анионитов. Внешний вид сорбционной установки отражен на рисунке 2. Выходные кривые сорбции скандия анионитами представлены на рисунке 3.

Анализ проб отобранных растворов и насыщенных анионитов осуществлялся в соответствии с методикой, описанной в п. 2.2.1.

Поскольку концентрация скандия в растворе на выходе из колонки сравнялась с его исходной концентрацией в подаваемом растворе, процесс сорбции скандия анионитами можно считать завершённым. Это означает, что полученные емкостные характеристиками анионитов по скандию возможно принимать за полную динамическую обменную емкость анионитов (ПДОЕ).

Полученные значения емкостных характеристик слабоосновных анионитов при сорбции скандия из реальных плавиковокислых растворов в сравнении с содержанием первичных аминогрупп от суммы аминных группировок в аниоките отражены в таблице 8. Дополнительно при аналогичных условиях сорбции без снятия выходной кривой приведены емкостные характеристики анионитов Purolite A170 и A100.



Рисунок 2 – Внешний вид лабораторной сорбционной установки

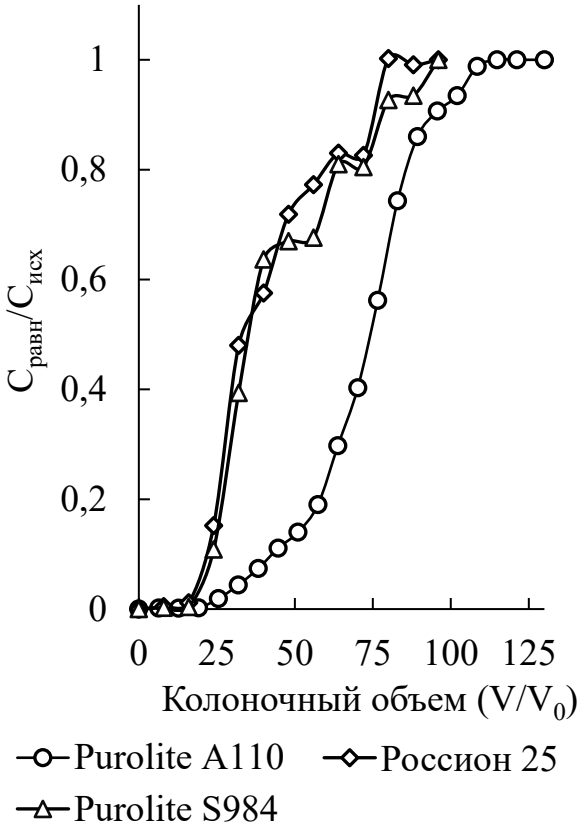


Рисунок 3 – Интегральные выходные кривые сорбции скандия слабоосновными анионитами

Таблица 8 – Динамические емкостные характеристики слабоосновных аминных анионитов при сорбции скандия из плавиковокислых растворов

Анионит	Содержание в ионите, г/дм^3				ПОЕ по первичным аминогруппам, мг·экв/см^3	Функциональная группа
	Sc	Fe	Ti	Mo		
Purolite A110	34,6	1,9	2,0	3,7	2,2	Первичный амин
Россион 25	23,6	2,7	5,9	6,9	1,3	Полиаминная
Purolite S984	25,0	4,1	8,7	8,6	0,7	
Purolite A170	3,25	-	-	-	<0,01	Вторичный амин
Purolite A100	0,83	-	-	-	<0,01	Третичный амин

Дополнительно при аналогичных условиях сорбции без снятия выходной кривой в таблице 8 приведены емкостные характеристики анионитов Purolite A170 и A100, содержащих преимущественно вторичные, либо третичные аминогруппы, соответственно.

Установленная в экстракционных системах закономерность согласуется с полученными результатами сорбции, где аниониты с первичными аминогруппами демонстрируют наибольшие значения сорбционной емкости скандия из плавиковокислых растворов

По полученным данным прослеживается, что сорбционные свойства акрилатных полиаминных анионитов Россион 25 и Purolite S984 при сорбции скандия близки. Стоит отметить, что содержание примесей в анионите Россион 25 меньше, чем в анионите Purolite S984. Это связано с тем, что содержание вторичных и третичных аминогрупп по отношению к первичным в анионите Россион 25 меньше, чем в анионите Purolite S984.

Значительно эффективнее сорбирует скандий анионит Purolite A110, который не содержит вторичных и третичных аминогрупп (таблица 8). Примеси этим анионитом сорбируются в меньшей степени. Интегральная выходная кривая сорбции этим анионитом имеет выраженный начальный «нулевой» участок и достаточно крутой восходящий участок.

На основании полученных данных для слабоосновных анионитов, содержащих первичные функциональные аминогруппы, в соответствии с рекомендациями Волкова В.П. [167] был определен коэффициент концентрирования ($k_к$) целевого компонента в заданных условиях по следующей формуле (11):

$$k_к = {C(Sc)_{сорбент}}\Big/{C(Sc)_{раствор}}, \quad (11)$$

С использованием коэффициента концентрирования рассчитан кинетический коэффициент сорбции скандия (β) по формуле (12):

$$\beta = \frac{\tau}{k_к \cdot \ln\left({C_{исх.}}\Big/{C_{сбр.}}\right)}, \quad (12)$$

где τ – время контакта сорбента с раствором до достижения равенства концентраций $C_{исх.}$ и $C_{сбр.}$;

$C_{исх.}$ – концентрация целевого компонента в исходном растворе;

$C_{сбр.}$ – концентрация целевого компонента в маточном растворе сорбции.

Расчетные параметры сорбции скандия исследуемыми образцами катионитов отражены в таблице 9.

Таблица 9 – Расчетные параметры сорбции скандия слабоосновными анионитами, содержащими первичные аминогруппы

Анионит	ПДОЕ, г/дм^3	$k_к$	β, ч
Purolite A110	34,6	70,6	0,14
Россион 25	23,6	48,1	0,11
Purolite S984	25,0	51,0	0,13

По совокупности сорбционных и кинетических характеристик наилучшие результаты показал анионит Purolite A110, для которого достигнута максимальная полная динамическая обменная ёмкость и наибольший коэффициент концентрирования. Это свидетельствует о более эффективном извлечении и концентрировании скандия по сравнению с остальными исследованными ионообменными материалами. Анионит Purolite S984 занимает промежуточное положение: его ПДОЕ составляет 25,0 г/дм^3, а коэффициент концентрирования — 51,02, что несколько выше, чем у Россион 25. Для Россион 25 получены наименьшие значения ёмкости и коэффициента концентрирования, однако данный анионит характеризуется минимальным значением кинетического коэффициента β = 0,11 ч, что указывает на более быстрое достижение сорбционного равновесия.

Таким образом, несмотря на несколько более высокую скорость сорбции у Россион 25, наиболее перспективным сорбентом является Purolite A110, поскольку он обеспечивает максимальную ёмкость и наибольшую степень концентрирования скандия.

Таким образом, на основании полученных данных для дальнейших исследований был выбран анионит Purolite A110, содержащий в качестве функциональной группы – первичный амин. Для выбранного образца анионита был подобран более доступный аналог промышленного производства – Seplite CT20 (производство «SUNRESIN», Китай), обладающий аналогичными сравнительными физико-химическими характеристиками. Образец ионита использовали для дальнейших испытаний по сорбции скандия из плавиковокислых растворов.

3.3 Изучение равновесных характеристик сорбции скандия анионитом с первичными аминогруппами

Для дальнейших испытаний в качестве слабоосновного анионита с первичными аминогруппами использовали образец Seplite CT20 производства компании «SUNRESIN» (Китай).

3.3.1 Получение изотерм сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами

В разделе 3.2. установлено, что слабоосновный анионит, содержащий в своем составе только первичные аминогруппы, обладает лучшими сорбционными свойствами при сорбционном извлечении скандия из фтористоводородных десорбатов опытного участка добычи скандия на АО «Далур». В связи с этим целесообразно изучить его характеристики и механизм сорбции скандия анионитом этого типа.

Изотерма сорбции представляет собой функциональную зависимость равновесного количества вещества, поглощённого сорбентом, от его равновесной концентрации в жидкой фазе при неизменной температуре. Данная характеристика отражает распределение сорбата между твёрдой фазой (сорбентом) и внешней средой в условиях термодинамического равновесия. Построение изотермы сорбции является одним из ключевых методов изучения сорбционных процессов, так как оно позволяет оценить максимальную сорбционную ёмкость материала в заданных условиях процесса. А анализ формы и параметров изотермы позволяет

прогнозировать эффективность сорбента в конкретных технологических условиях [168–170].

Равновесные характеристики сорбента получены с использованием метода переменных объемов [170]. Это метод, при котором значения равновесной концентрации сорбата в жидкой фазе определяют путём варьирования объёма раствора при неизменной массе сорбента и фиксированной начальной концентрации исследуемого компонента. Методика проведения эксперимента отражена в разделе 2.2.3.

В качестве исходного раствора был использован реальный фтористоводородный десорбат, состав которого отражен в таблице 11. Полученные в ходе эксперимента результаты отражены в таблице 12 и на рисунке 4.

Таблица 11 – Состав исходного раствора для построения изотермы сорбции скандия

Содержание, мг/дм^3						
Sc	Fe	Mo	Na	Th	Ti	F
270	2340	81,5	85,2	1,9	1,2	$82 \cdot 10^3$

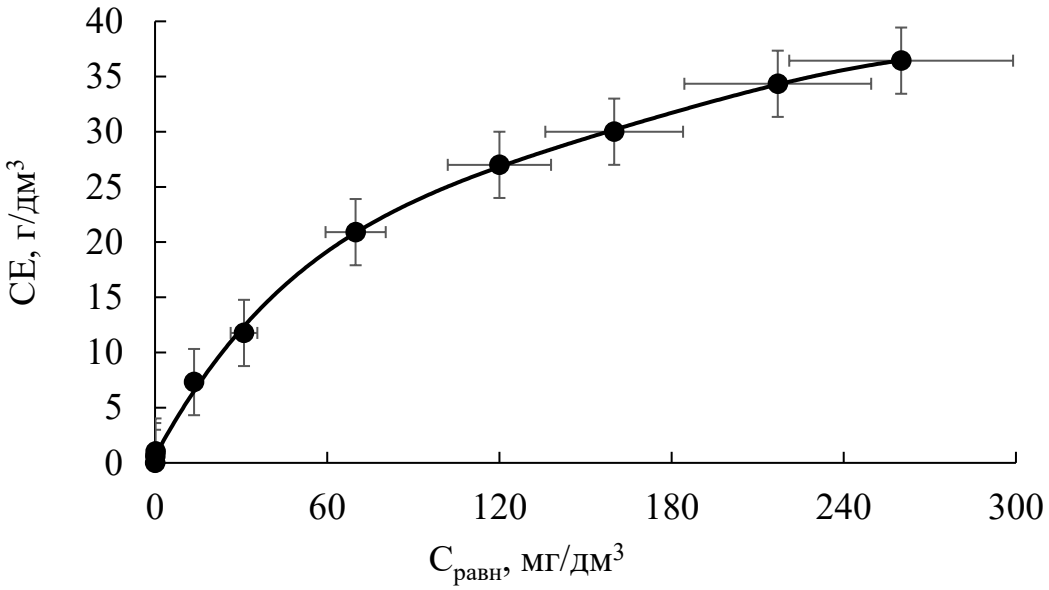


Рисунок 4 – Изотерма сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами из плавиковокислого раствора

Таблица 12 – Равновесные данные по сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами для построения изотермы сорбции

Соотношение фаз Т:Ж ($см^3$:$см^3$)	$V_{раствора}$, $см^3$	$К_{уд}$	$С_{равн}$, мг/$дм^3$	СЕ, г/$дм^3$
1:3	30	3,8	0,07	0,61
1:5	40	3,6	0,17	1,03
1:30	60	2,5	13,6	7,32
1:50	100	2,4	31,0	11,77
1:100	200	2,3	69,9	20,91
1:175	350	2,3	120	27,03
1:250	500	2,3	160	30,01
1:500	1000	2,2	217	34,34
1:1000	2000	2,2	260	36,44

Учитывая не прямолинейный характер изотермы (рисунок 4), обработку ее с целью получения равновесной константы проводили по модели Ленгмюра.

Анаморфоза изотермы сорбции скандия в координатах (С/СЕ) – С в соответствии с математической обработкой по уравнению Ленгмюра представлена на рисунке 5.

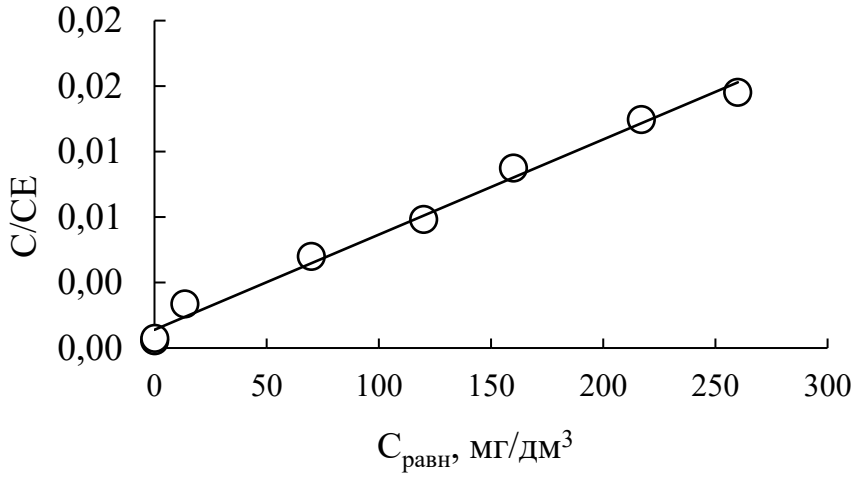


Рисунок 5 – Анаморфоза изотермы сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами из фтористоводородных растворов по уравнению Ленгмюра

Константа Ленгмюра, определенная по данным анаморфозы изотермы для слабоосновного анионита Seplite CT20 составила 0,052 мл/г, а максимальная расчетная сорбционная емкость – 71,21 г/г при коэффициенте корреляции (R^2) равном 0,9903.

3.3.2 Кинетика сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами из фтористоводородных растворов

При изучении сорбционных характеристик исследуемого образца анионита возможно не только оценить механизм сорбции, но и определить, с какой скоростью протекает реакция и как быстро устанавливается равновесное состояние [171]. Для этого необходимо изучить кинетические характеристики сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами (Seplite CT20).

В качестве исходного раствора был использован реальный фтористоводородный десорбат, состав которого отражен в таблице 13.

Таблица 13 – Состав исходного раствора для построения изотермы сорбции скандия

Содержание, мг/дм^3						
Sc	Fe	Mo	Na	Th	Ti	F
280	1900	51,6	113	1,2	0,66	83,5

Экспериментальные лабораторные исследования для получения кинетических характеристик сорбента проводили в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.4.

Кинетическая зависимость при комнатной температуре представлена на рисунке 6.

Обработку кинетических данных сорбции рения из сернокислого раствора выполняли в соответствии с методикой, приведённой в разделе 2.3.2. Линеаризованные зависимости, полученные при описании кинетики сорбции различными моделями, представлены на рисунке 7.

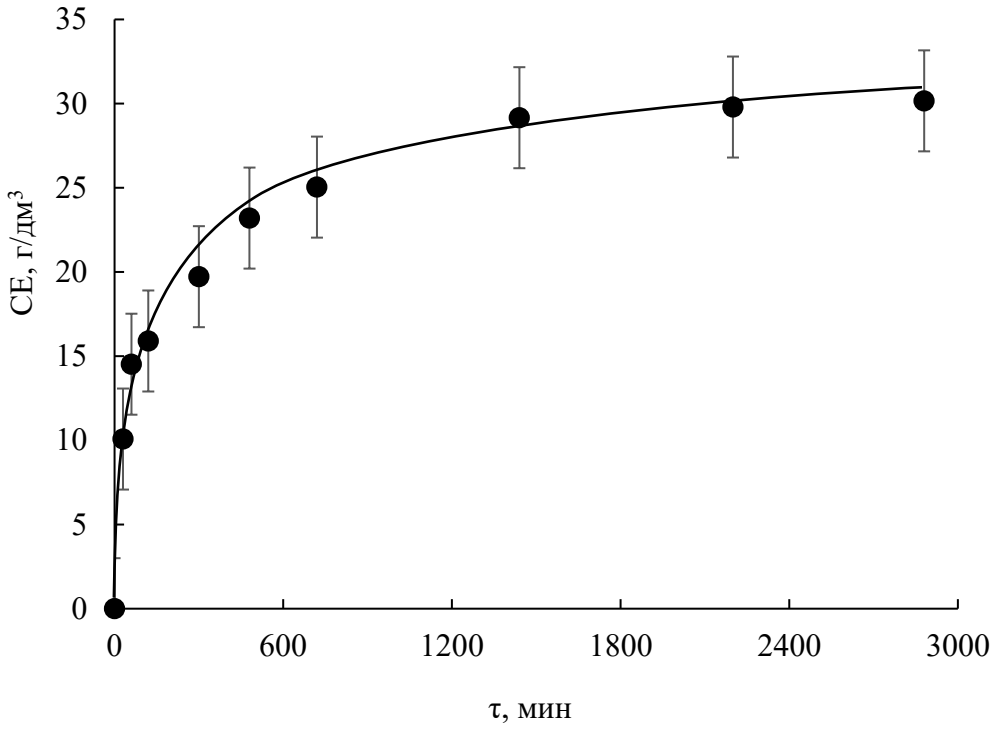


Рисунок 6 – Интегральная кинетическая кривая сорбции скандия из фторидных растворов слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами

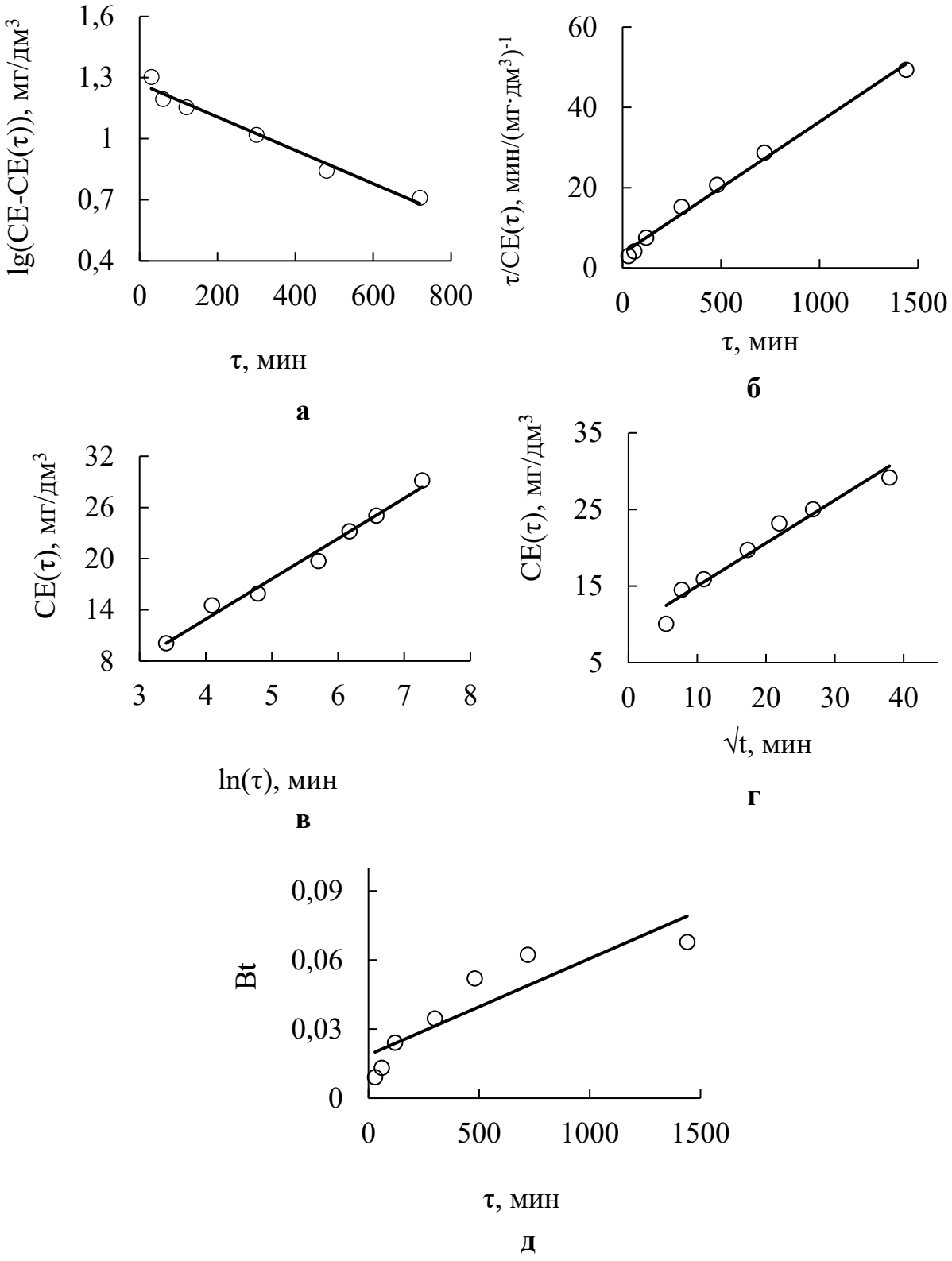


Рисунок 7 – Линеаризованные кинетические данные сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами по моделям: а – псевдо-первого порядка, б – псевдо-второго порядка, в – Еловича, г – внутренней диффузии, д – внешнедиффузионной кинетики

Согласно моделям Вебера-Морриса и Бойда-Адамса-Майерса сорбция лимитируется внутренней и внешней диффузией соответственно. Основным условием для этих моделей является пересечение линии линеаризации с нулевой точкой. В случае описания процесса сорбции скандия для двух моделей данное условие не соблюдается. В связи с этим, а также с более высокими коэффициентами корреляции (таблица 14), полученными по моделям псевдопервого и псевдовторого порядка, можно заключить, что лимитирующей стадией процесса является химическая реакция между сорбируемым ионом скандия и функциональными группами анионита. В соответствии с интегральной кинетической кривой время полусорбции скандия составляет 62,3 мин.

Таблица 14 – Значения констант скоростей сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами

Модель	R^2	Параметр	Значение
Модель псевдопервого порядка	0,9750	k_1, $мин^{-1} \cdot 10^3$	0,8
Модель псевдовторого порядка	0,9914	k_2, $г \cdot мг^{-1} \cdot мин^{-1}$	0,034
Модель Еловича	0,9846	β, $г \cdot мг^{-1}$	0,20
Модель внутренней диффузии (Вебера-Мориса)	0,9554	$k_р$, $мг \cdot г^{-1} \cdot мин^{-0,5}$	0,56
Модель внешнедиффузионной кинетики (Бойда-Адамса-Майерса)	0,7975	β, $мг \cdot г^{-1} \cdot 10^6$	4,24

Однако, на начальном этапе сорбции заметный вклад может вносить также внешняя (пленочная) диффузия через граничный слой жидкости, поскольку модель

Бойда-Адамса-Майерса хотя и имеет низкий коэффициент корреляции (R^2 = 0,7975), но именно для этой модели характерно невыполнение условия прохождения линии через нулевую точку, что типично для вклада пленочной диффузии на начальной стадии.

3.3.3 Динамика сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами из фтористоводородных растворов

Эксперимент по сорбции скандия анионитом Seplite CT20 из плавиковокислых десорбатов в динамическом режиме проводили в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.5. В качестве исходного раствора использовали раствор плавиковокислого десорбата, полученного на ОПУ-1 АО «Далур», состав которого отражен в таблице 7 раздела 2.1.3.

Раствор из расходной емкости подавали в сорбционную колонку перистальтическими насосами с заданным расходом при движении раствора снизу вверх сорбционной колонки. Фракции растворов после сорбции собирали в приемные емкости, перемешивали и отбирали пробу раствора. Расход раствора на сорбцию составлял 1,6 к.о./час в пересчете на рабочий объем анионита в растворе фтористоводородной кислоты, который составил – 40 $см^3$. По окончании сорбции анионит в колонке промывали технической водой, разгружали из колонки, усредняли и отбирали пробу насыщенного анионита.

Внешний вид лабораторной сорбционной установки представлен на рисунке 8. Интегральные выходные кривые сорбции скандия и примесных элементов анионитом представлены на рисунке 9.

Анализ проб отобранных растворов и насыщенного анионита осуществлялся в соответствии с методикой, описанной в п. 2.2.1.

Полученные значения емкостных характеристик анионита Seplite CT20 при сорбции скандия из реальных плавиковокислых растворов отражены в таблице 15.

Динамические характеристики сорбции скандия слабоосновным анионитом Seplite CT20 представлены в таблице 16.

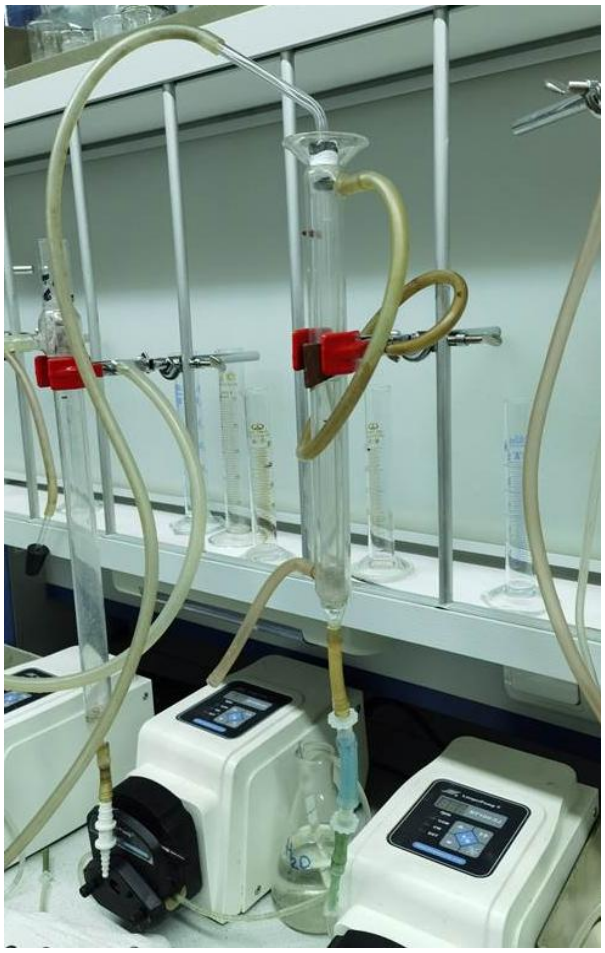


Рисунок 8 – Внешний вид лабораторной сорбционной установки

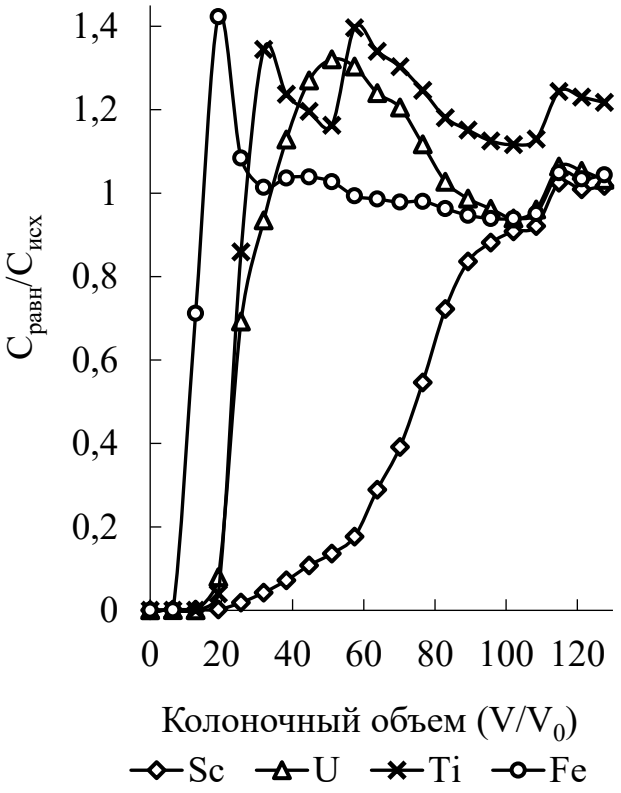


Рисунок 9 – Интегральные выходные кривые сорбции скандия и примесных элементов Seplite CT20 из плавиковокислого раствора

Таблица 15 – Содержание скандия и примесных металлов в насыщенном слабоосновном анионите с первичными аминогруппами

Содержание в ионите,											
г/дм^3						мг/дм^3					
Sc	Fe	Ti	Mo	Al	Na	Th	U	Zr	Si	Ca	Mg
34,7	1,9	2,0	3,7	1,4	1,7	30,6	160	74,8	17,0	214	133

Таблица 16 – Динамические характеристики сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами Seplite CT20

ПДОЕ		Количество удельных объемов (К.О.) до полного насыщения ионита	Рабочее время сорбции, ч	Коэффициент концентрирования	β, ч
г/дм^3	г/г				
34,7	76,3	109	63,8	70,3	0,14

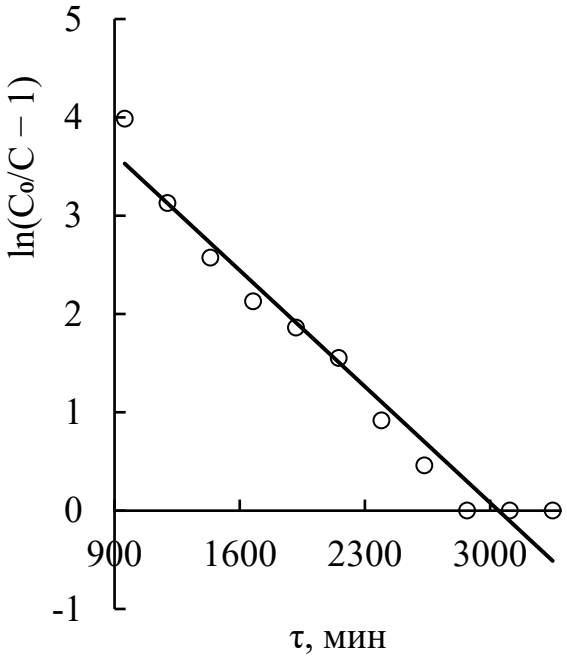
По полученным данным установлено, что на начальном этапе процесса анионит преимущественно сорбирует некоторые примесные металлы (U, Ti, Fe) плавиковокислого раствора. По мере пропускания раствора происходит вытеснение этих примесей ионом скандия, обладающим более высоким сродством к функциональным группам сорбента. Таким образом, скорость достижения ПДОЕ по скандию в значительной степени определяется кинетикой вытеснения ранее сорбированных примесей.

Данные по сорбции скандия в динамических условиях были обработаны с использованием наиболее распространенных моделей динамики: Томаса, Юна-Нельсона и времени работы толщины слоя (BDST) по методике, описанной в разделе 2.3.3.

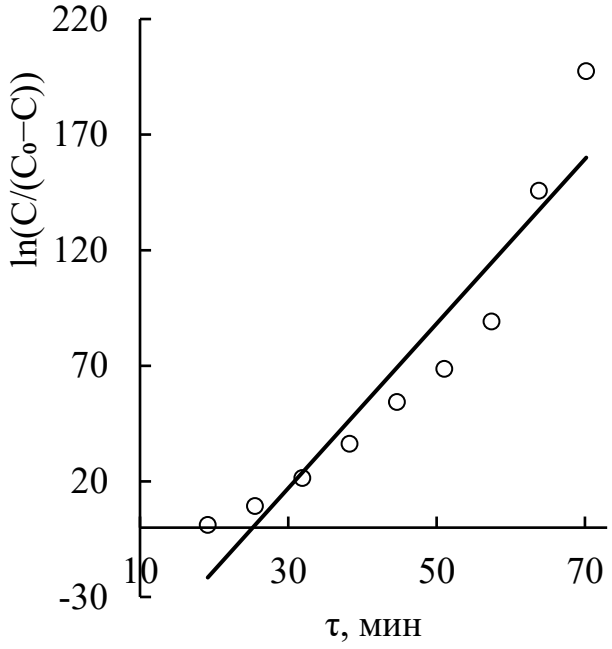
Результаты обработки данных по моделям приведены в таблице 17.

Линеаризованные зависимости, полученные при описании динамики сорбции скандия по различным моделям представлены на рисунке 10.

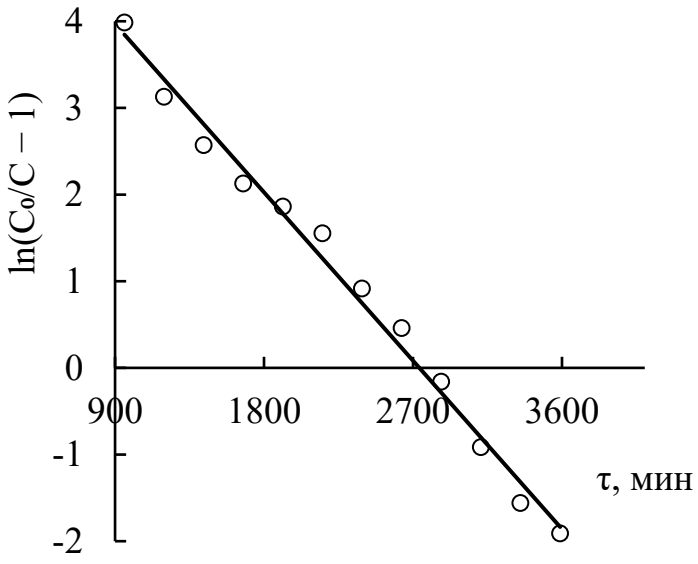
По результатам исследования сорбции скандия слабоосновным анионитом Seplite CT20 установлено, что наилучшее описание процесса обеспечивают модели Томаса и BDST, что свидетельствует об адекватности их применения для анализа динамики сорбции.



а



б



в

Рисунок 10 – Линеаризованные динамические данные сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами по моделям: а – Томаса, б – Юна-Нельсона, в – BDST

Таблица 17 – Параметры моделей сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами

Модель	R^2	Параметры	Значение
Томаса	0,9611	$К_Т$, $см^3/(мг·мин)$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
		q_0, мг/г	133,7
Юна-Нельсона	0,8963	$К_{YN}$, 1/мин	$2,4 \cdot 10^{-3}$
		τ, час	46,71
BDST	0,9894	К, $см^3/(мг·мин)$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
		N_0, $мг/см^3$	37,83

Рассчитанная динамическая ёмкость сорбента составила 133,7 мг/г, что подтверждает высокую эффективность извлечения скандия. По модели Юна-Нельсона определено время полунасыщения ионита, равное 46,71 ч, однако более низкое значение коэффициента корреляции указывает на ограниченную применимость данной модели для описания процесса. Параметры модели BDST ($K=4,9 \cdot 10^{-3}$ $см^3/(мг·мин)$, N_0 =37,83 $мг/см^3$) позволяют прогнозировать работу сорбционной колонны, хотя их точность ограничена использованием заданной высоты слоя сорбента.

3.3.4 ИК-спектроскопические исследования слабоосновного анионита с первичными аминогруппами Seplite CT20

Для выявления характера взаимодействия ионов скандия с функциональными группами анионита Seplite CT20 были сняты его ИК-спектры в товарной форме (форма свободного основания – $R\text{-}NH_2$), во фторидной форме и после насыщения скандия из раствора, состав которого отражен в разделе 2.1.3 (т.е. 4,5 М фтора) в статических условиях при соотношении фаз Т:Ж ($см^3$:$см^3$) – 1:2000. ИК-спектроскопические исследования проводили в соответствии с методикой, отраженной в разделе 2.2.7.

Результаты пре6дставлены на рисунках 11–14 и в таблицах 18–20.

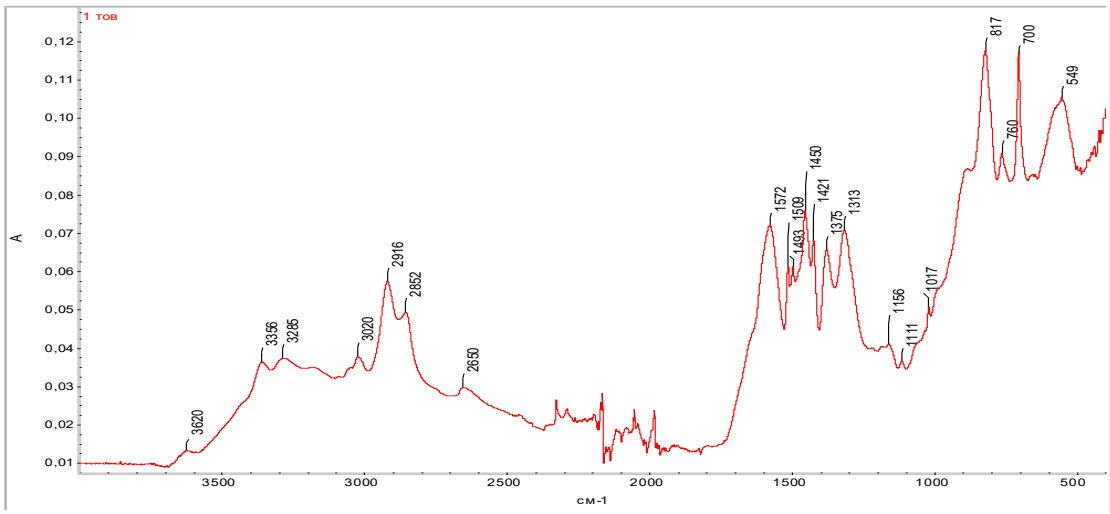


Рисунок 11 – ИК-спектр анионита Seplite CT20 в форме свободного основания

Таблица 18 – Отнесение основных полос в ИК-спектре анионита Seplite CT20 в форме свободного основания

Частота, $см^{-1}$	Отнесение полос
418–549	Низкочастотные деформационные колебания полимерной матрицы и фрагментов C–N
700, 760, 817	Внеплоскостные деформационные колебания C–H дизамещенного бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе
1017, 1111, 1156, 1313	Валентные колебания связи C–N первичных аминогрупп
1375, 1421, 1450	Деформационные колебания C–H в CH_2–группах полистирольной матрицы ионитов
1493, 1509	Валентные колебания C=C ароматических бензольных колец
1572	Деформационные колебания N–H первичных аминогрупп
2650	Колебания N–H, связанные с водородными связями
2852, 2916	Валентные колебания CH_2–групп
3020	Валентные колебания C–H ароматических колец
3285, 3356	Симметричные и асимметричные валентные колебания N–H первичных аминогрупп

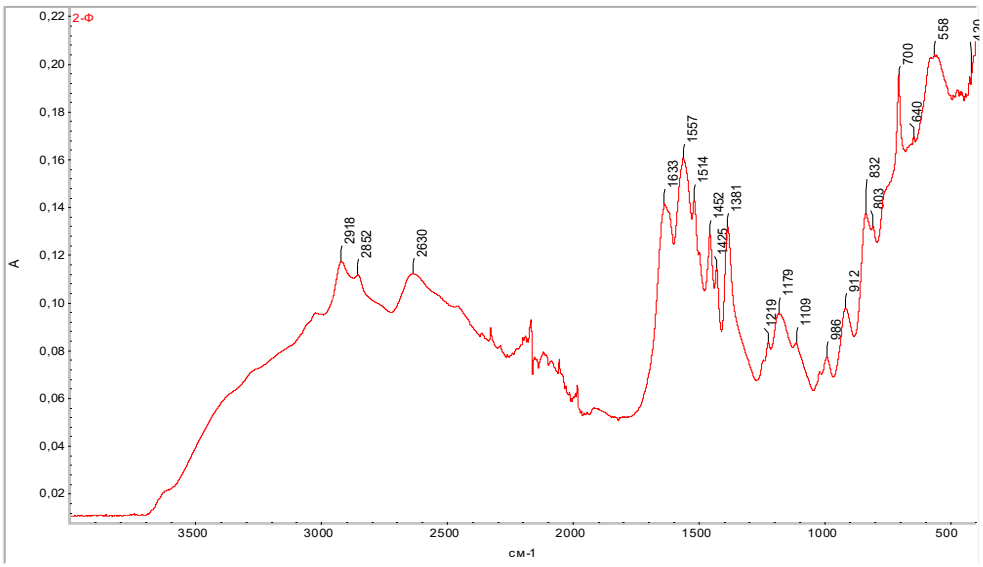


Рисунок 12 – ИК-спектр анионита Seplite CT20 в фторидной форме

Таблица 19 – Отнесение основных полос в ИК-спектре анионита Seplite CT20 во фторидной форме

Частота, $см^{-1}$	Отнесение полос
420–476	Колебания системы N–H···F и деформационные колебания протонированных аминогрупп
558	Маятниковые колебания N–H в амминных группах
640	Деформационные колебания полимерной матрицы
700, 803, 832, 912, 986	Внеплоскостные деформационные колебания C–H бензольного кольца полистирольной основы
1109, 1179, 1219	Валентные колебания связи C–N в протонированных аминогруппах
1381	Деформационные колебания C–H и N–H
1425, 1452	Деформационные колебания CH_2–групп полимерной матрицы
1514	Валентные колебания C=C ароматического кольца и деформационные колебания N–H
1557, 1633	Деформационные колебания N–H первичных аминогрупп
2630	Широкая полоса валентных колебаний N–H, связанных водородной связью с F^-
2852, 2918	Валентные колебания CH_2–групп

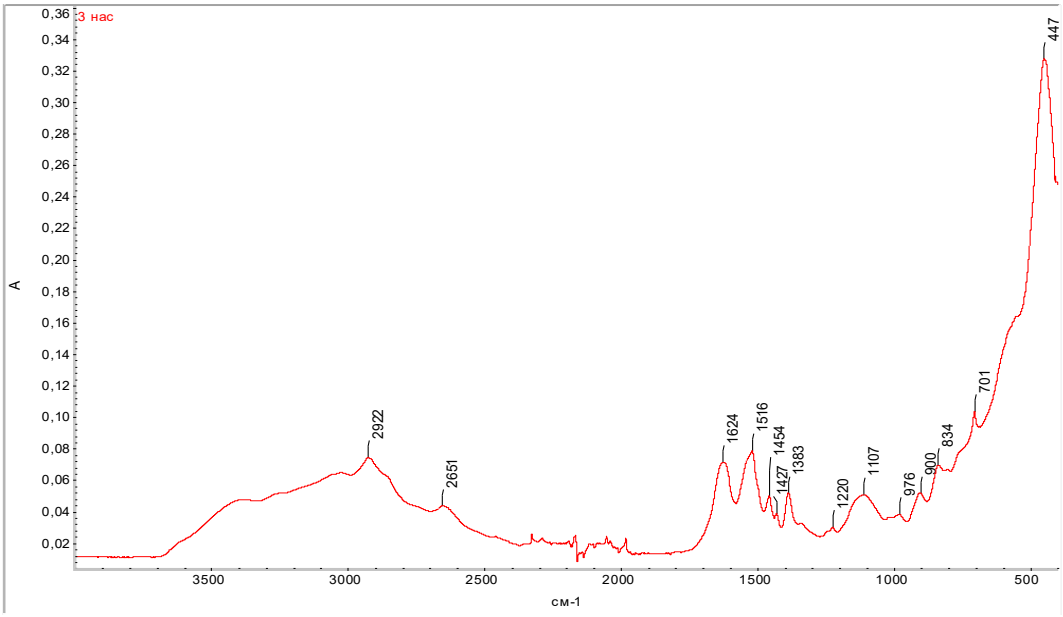


Рисунок 13 – ИК-спектр анионита Seplite CT20, насыщенного скандием

Таблица 20 – Отнесение основных полос в ИК-спектре анионита Seplite CT20 во фторидной форме

Частота, $см^{-1}$	Отнесение полос
447	Валентные колебания связи Sc–F в комплексном анионе
701, 834, 900, 976	Внеплоскостные деформационные колебания C–H бензольного кольца полистирольной основы
1107, 1220	Валентные колебания связи C–N в протонированных аминогруппах
1383	Деформационные колебания C–H и N–H
1427, 1454	Деформационные колебания CH_2–групп полимерной матрицы
1516	Валентные колебания C=C ароматического кольца и деформационные колебания N–H
1624	Деформационные колебания N–H первичных аминогрупп
2651	Валентные колебания N–H в группах $–NH_3^+$, участвующих в водородных связях
2922	Валентные колебания CH_2–групп полистирольной основы

В ИК-спектрах исходного анионита в форме свободного основания присутствуют полосы поглощения 3285–3356 $см^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям N–H первичных аминогрупп, а также полосы 1017–1313 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связи C–N. Кроме того, наблюдаются полосы 700–817 $см^{-1}$ и 1493–1509 $см^{-1}$, характерные для колебаний бензольного кольца полистирольной матрицы.

При переводе анионита во фторидную форму наблюдается исчезновение полос свободных аминогрупп (рисунок 14) в области 3285–3356 $см^{-1}$ и появление широкой полосы 2630 $см^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям протонированных групп $–NH_3^+$, связанных водородной связью с $F^–$. Одновременно возрастает интенсивность полос 1557 и 1633 $см^{-1}$, соответствующих деформационным колебаниям NH_3^+–групп, а в области 420–467 $см^{-1}$ появляются новые полосы, связанные с колебаниями системы N–H···F, что подтверждает образование фторидной формы анионита.

После насыщения анионита скандием наблюдается упрощение спектра и появление интенсивной полосы 447 см $см^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям связи Sc–F в комплексном анионе $[ScF_6]^{3–}$. При этом сохраняются полосы протонированных аминогрупп в области 1624 и 2651 $см^{-1}$, что свидетельствует об их участии в сорбции фторидного комплекса скандия. Одновременно снижается количество и интенсивность полос в области 1000–1500 $см^{-1}$, что связано со стабилизацией структуры анионита при образовании связи с комплексом $[ScF_6]^{3–}$ во фторидных средах.

Согласно литературным данным, в фторидных средах при высокой кислотности (>0,5 моль/$дм^3$) фтористоводородной кислоты скандий преимущественно существует в форме устойчивого комплексного аниона $[ScF_6]^{3–}$ [172]. На основании этих данных и результатов ИК-спектроскопии, в частности появление интенсивной полосы при 447 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям связи Sc–F, позволяют предположить, что сорбция скандия протекает по механизму анионного обмена с участием гексафтороскандат-аниона.

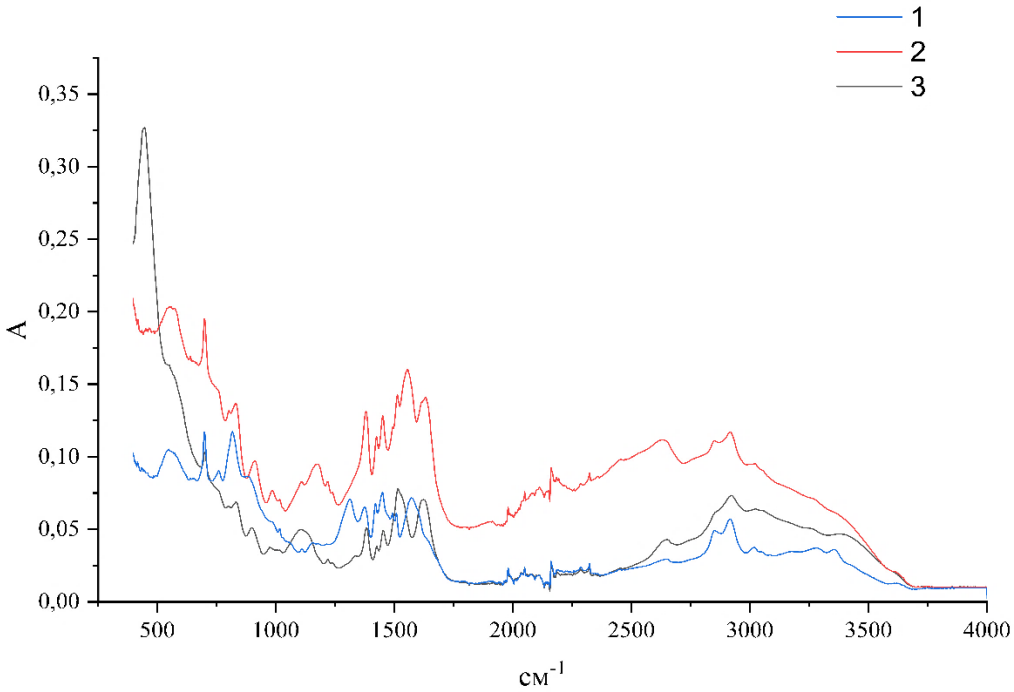


Рисунок 14 – ИК-спектр анионита Seplite CT20, где 1 – анионит в форме свободного основания, 2 – анионит в фторидной форме, 3 – анионита, насыщенного скандием

В соответствии с имеющимися данными, на первой стадии происходит протонирование первичных аминогрупп анионита по реакции (13):

$$R{-}NH_2 + HF \rightarrow R{-}NH_3F, \quad (13)$$

Далее протонированные функциональные группы взаимодействуют с комплексным анионом скандия по реакции (14):

$$3R{-}NH_3F + H_3[ScF_6] \rightarrow (R{-}NH_3)_3[ScF_6] + 3HF, \quad (14)$$

что согласуется с литературными данными по поведению комплекса $[ScF_6]^{3-}$ в концентрированных фторидных растворах [172].

3.3.5 Выводы к главе 3

1. Показано, что применение слабоосновных анионитов с первичными аминогруппами является перспективным направлением для сорбционного концентрирования и очистки скандия из фтористоводородных растворов переработки урановых руд.

2. Впервые исследована сорбция скандия из реальных плавиковокислых десорбатов АО «Далур» с использованием слабоосновных анионитов различной структуры и функциональности в динамических условиях.

3. Установлено, что анионит Purolite A110, содержащий преимущественно первичные аминогруппы, обладает наибольшей полной динамической обменной ёмкостью по скандию (34,6 г/дм^3) и максимальным коэффициентом концентрирования (70,6) анионитами, а также характеризуется меньшей сорбцией примесных компонентов по сравнению с полиаминными анионитами.

4. Показано, что увеличение содержания вторичных и третичных аминогрупп в структуре анионитов приводит к снижению ёмкости по скандию и увеличению сорбции примесей железа, титана и молибдена.

5. На основании совокупности сорбционных, кинетических и технологических характеристик в качестве наиболее перспективного сорбента для дальнейших исследований выбран анионит Purolite A110, для которого подобран доступный в РФ промышленный аналог Seplite CT20 производства компании SUNRESIN (Китай).

6. Полученная изотерма сорбции скандия имеет нелинейный характер и удовлетворительно описывается моделью Ленгмюра с коэффициентом корреляции R^2 = 0,9903, что свидетельствует о мономолекулярном характере сорбции на энергетически эквивалентных активных центрах анионита.

7. Для анионита Seplite CT20 определены равновесные параметры сорбции: константа Ленгмюра составила 0,052 мл/г, а максимальная расчётная сорбционная ёмкость – 71,21 г/г.

8. Кинетические исследования показали, что сорбция скандия анионитом Seplite CT20 наиболее точно описывается моделями псевдопервого и псевдовторого

порядка, что указывает на определяющую роль химического взаимодействия между фторидными комплексами скандия и функциональными группами анионита. Однако, на начальном этапе сорбции заметный вклад может вносить внешняя (пленочная) диффузия через граничный слой жидкости.

9. Установлено, что слабоосновный анионит Seplite CT20 с первичными аминогруппами обеспечивает эффективное извлечение скандия из плавиковокислых растворов в динамическом режиме. Динамическая обменная емкость сорбента составила 34,7 г/дм^3 (76,3 г/г), коэффициент концентрирования – 70,3, а рабочее время сорбции до насыщения ионита – 63,8 ч.

10. Показано, что на начальной стадии процесса анионит преимущественно сорбирует примесные элементы (U, Ti, Fe), которые затем вытесняются скандием вследствие более высокой селективности сорбента к его фторидным комплексам. Наиболее адекватное описание динамики сорбции обеспечивают модели Томаса и BDST (R^2 = 0,9611 и 0,9894 соответственно), что подтверждает возможность их применения для прогнозирования работы сорбционной колонны.

11. Методом ИК-спектроскопии подтвержден процесс сорбции скандия в форме комплексного аниона $[ScF_6]^{3-}$ по механизму анионного обмена.

ГЛАВА 4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ФАЗЫ НАСЫЩЕННОГО АНИОНИТА

Проведение лабораторных исследований по отмывке от примесных элементов и десорбции насыщенного слабоосновного анионита с первичными аминогруппами Seplite CT20 проводили в динамическом режиме в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.6. Раствор из расходной емкости подавали в сорбционную колонку перистальтическими насосами с заданным расходом при движении раствора сверху–вниз сорбционной колонки. Фракции растворов после сорбции собирали в приемные емкости, перемешивали и отбирали пробу раствора. Расход раствора составлял 1 к.о./час в пересчете на рабочий объем анионита в растворе фтористоводородной кислоты, который составлял – 35 см^3. По окончании сорбции анионит в колонке промывали технической водой, разгружали из колонки, усредняли и отбирали пробу насыщенного анионита.

Внешний вид лабораторной сорбционной установки представлен на рисунке 15.

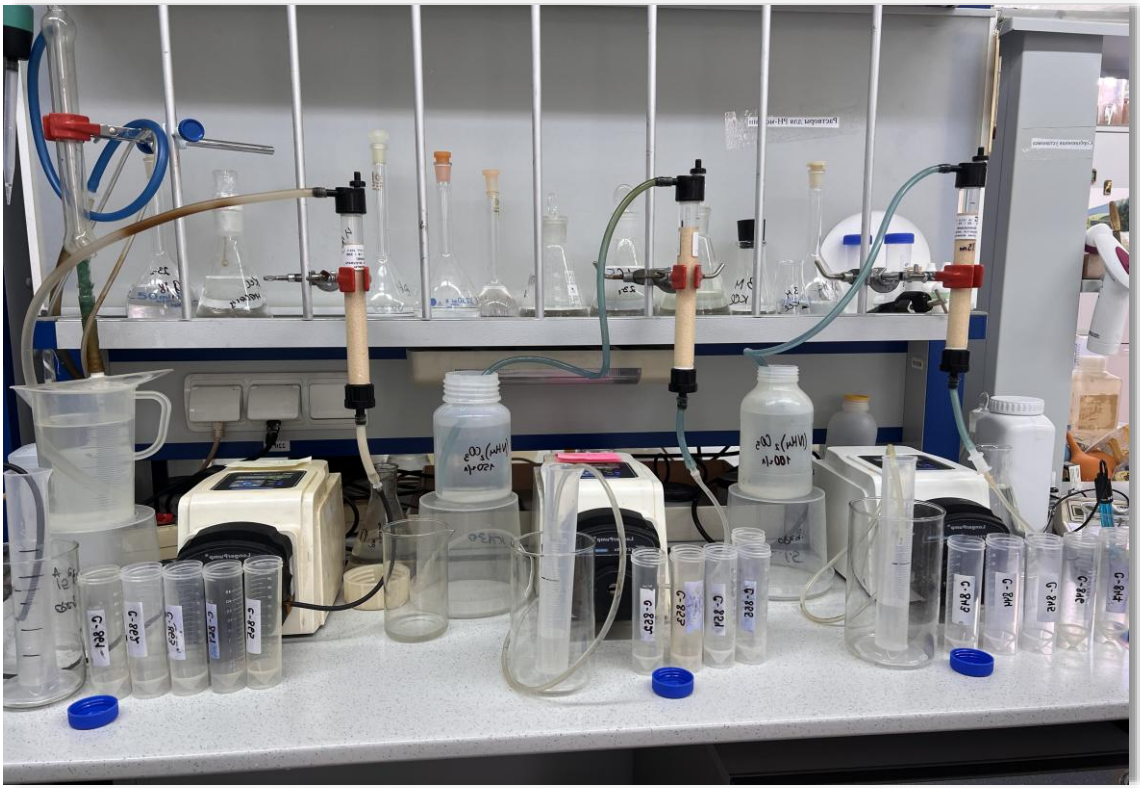


Рисунок 15 – Внешний вид лабораторной сорбционной установки для промывки и десорбции насыщенного анионита

Содержание скандия и сопутствующих примесных элементов в растворах и твердых образцах используемого сорбента определяли по методике, описанной в разделе 2.2.1.

4.1 Изучение динамических характеристик кислотной промывки насыщенного слабоосновного анионита с первичными аминогруппами

В ходе проводимых лабораторных испытаний рассматривалась необходимость выведения части примесей из основной технологической цепочки с минимальными потерями целевого элемента за счет операции промывки насыщенного ионита перед десорбцией.

В работе исследовались основные закономерности отмывки ионита от основных примесных элементов (Fe, U, Mo, Ti, и др.) растворами различного состава с целью дальнейшего получения наиболее бедного по примесям и наиболее богатого по скандию десорбата.

Состав насыщенного анионита, образцы которого использовали в эксперимент, содержал мг/дм^3: 34500 Sc; 26 Th ; 530 U; 1990 Fe; 2300 Ti; 75 Zr; 3700 Mo; 1300 Al; 215 Ca; 130 Mg; 1700 Al.

При промывке сорбента растворами серной и азотной кислот из колонны предварительно дренировали плавиковокислый раствор после сорбции, после чего ионит отмывали водой до pH 3–4, затем заполняли кислым промывным раствором, по истечении 15-ти минут начинали промывку при подаче раствора в верхнюю часть сорбционной колонки.

В качестве промывных растворов использовали растворы, н: 4 HNO_3; 4 H_2SO_4. На рисунках 16–18 показаны интегральные кривые десорбции некоторых примесей при промывке кислотными растворами различного состава.

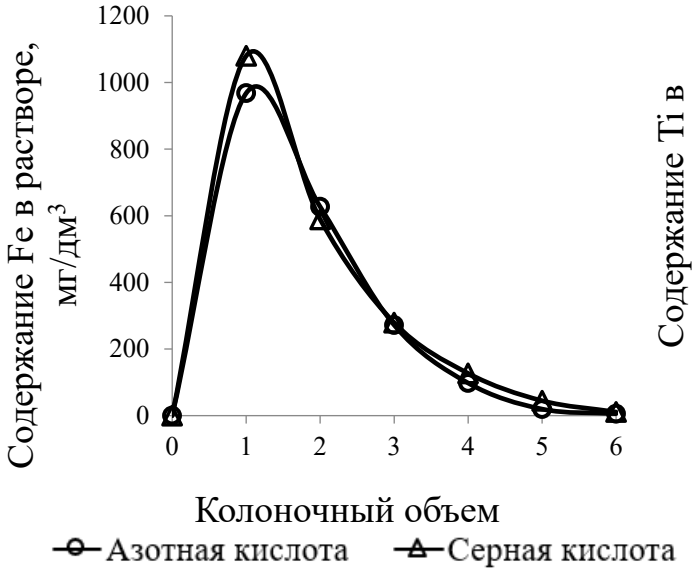


Рисунок 16 – Интегральные кривые десорбции железа из насыщенного анионита растворами различных кислот*

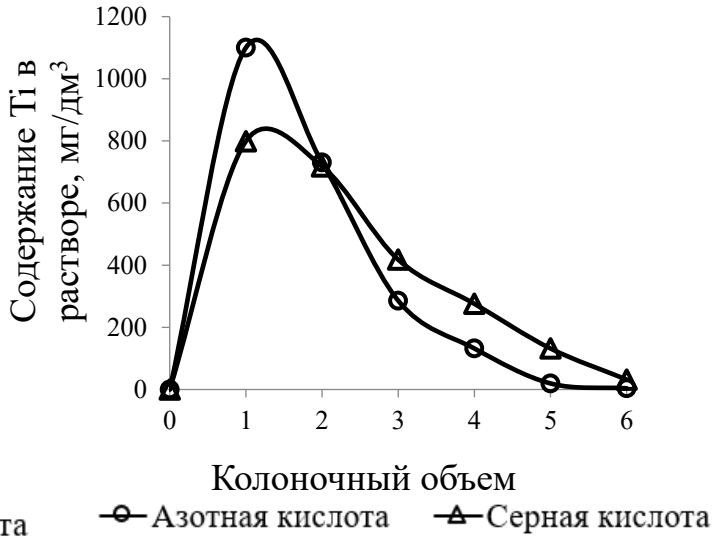


Рисунок 17 – Интегральные кривые десорбции титана из насыщенного анионита растворами различных кислот

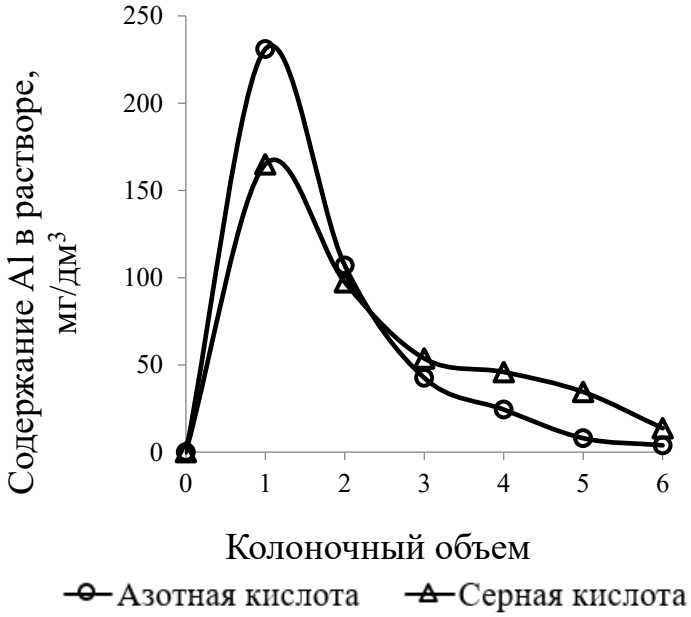


Рисунок 18 – Интегральные кривые десорбции алюминия из насыщенного анионита растворами различных кислот

Полученные результаты количеству извлеченных из насыщенного анионита примесных элементов отражены в таблице 21.

Таблица 21 – Количество извлеченных примесных элементов из насыщенного анионита при его промывке различными кислотами

Кислота	Извлечено из анионита, мг/дм^3										
	Sc	Th	U	Fe	Ti	Zr	Mo	Al	Ca	Mg	Na
HNO_3	323	9,0	500	1991	2272	63,1	3938	417	265	92,2	251
H_2SO_4	453	5,0	493	2131	2375	57,3	4134	410	175	110	279

Установлено, что наиболее эффективной средой для промывки насыщенного анионита от примесей является как серная, так и азотная кислота. Однако, использование серной кислоты на стадии кислотной промывки насыщенного слабоосновного анионита технологически и экономически оправдано, поскольку образующиеся промывные растворы серной кислоты могут быть направлены в оборот процесса скважинного подземного выщелачивания (СПВ) урана без дополнительной корректировки состава, что позволяет минимизировать расход реагентов и снизить объемы жидких отходов.

Для наиболее точной оценки влияния условий промывки серной кислоты на степень удаления примесных компонентов и сохранность целевого металла были проведены исследования влияния концентрации кислоты в промывном растворе на эффективность отмывки насыщенного анионита от примесей и величину потерь скандия в динамическом режиме при пропускании 6 К.О. промывного раствора. Полученные результаты отражены в таблице 22.

Таблица 22 – Влияние концентрации серной кислоты в промывном растворе на эффективность отмывки насыщенного анионита от примесей

Концентрация кислоты в промывном растворе, н.	Потери Sc с промывным раствором, %	Остаточное содержание примесей в анионите, % от исходного
1	Осадок гидратов в колонке в слое анионита	
2	1,91	8,33
4	2,10	8,21
6	2,37	8,12
8	1,89	11,4

Таким образом, эффективность отмывки анионита от примесей и величина потерь скандия не зависит от концентрации кислоты в промывном растворе. Нижняя граница концентрации кислоты в промывном растворе определяется растворимостью примесей, ограничена образованием гидратов примесей в зоне анионита. Верхняя граница концентрации кислоты в промывном растворе определяется экономией расхода кислоты. Оптимальное содержание серной кислоты в промывном растворе оценивается порядка 4 н.

Для оценки необходимого количества промывного раствора 4 н. раствора кислоты были проведены исследования эффективности отмывки насыщенного анионита от примесных компонентов и величины потерь скандия в динамическом режиме при различном количестве пропущенных колоночных объемов. Полученные результаты отражены на рисунке 19.

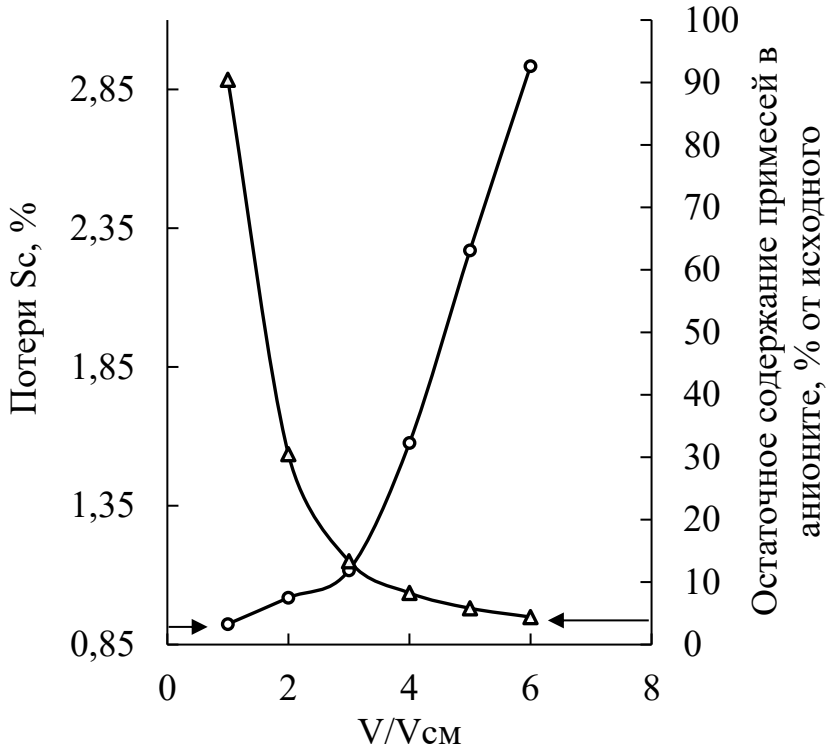


Рисунок 19 – Влияние соотношения объемов промывного раствора кислоты (4 н.) и насыщенного слабоосновного анионита на эффективность отмывки насыщенного анионита от примесей и величину потерь скандия

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что достаточное и необходимое количество для оптимальной промывки от примесей 4 н. раствором кислоты – 3–4 колоночных объема.

4.2 Изучение динамических характеристик десорбции скандия из фазы насыщенного слабоосновного анионита с первичными аминогруппами

После промывки насыщенного ионита десорбцию проводили различными карбонатными растворами, а карбонатный десорбат использовался для прямого осаждения фторида или гидроксида скандия.

Состав десорбирующего раствора подбирался в зависимости от целевого конечного продукта. В случае дальнейшего получения фторида скандия использовали растворы карбоната аммония ($(NH_4)_2CO_3$) и карбоната аммония с добавкой гидрата окиси аммиака (NH_4OH). При рабочем объеме ионита 176 $см^3$

десорбирующий раствор подавали сверху вниз со скоростью 200 $см^3$/ч в количестве 600 $см^3$ после предварительной водной отмывки колонны от промывного раствора кислоты.

Составы полученных десорбатов отражены в таблице 23.

Таблица 23 – Состав полученных карбонатно-аммонийных десорбатов

V, $см^3$	Содержание элементов в десорбате, мг/$дм^3$												г/$дм^3$
	Fe	Sc	Al	Ca	Mg	Mo	Na	Th	Ti	K	U	Zr	F
$(NH_4)_2CO_3$ (200г/$дм^3$)													
600	12,4	9000	111	12,7	11,5	1,2	266	1,7	1,5	13,9	2,6	1,7	8,5
$(NH_4)_2CO_3$ (200 г/$дм^3$) + NH_4OH (20 г/$дм^3$)													
600	9,1	8580	34,7	15,6	8,0	1,9	33,9	4,4	0,54	5,7	3,9	0,10	9,44

Добавка гидрата окиси аммиака к карбонатно-аммонийному десорбирующему раствору не приводит к существенному увеличению концентрации скандия в десорбате и не оказывает значительного влияния на эффективность его десорбции. Несмотря на некоторое снижение содержания отдельных примесных компонентов, достигаемый эффект очистки не является достаточно выраженным с учетом усложнения состава десорбирующего раствора и увеличения расхода реагентов. При использовании раствора карбоната аммония без добавки аммиака также достигается высокая концентрация скандия в десорбате, что свидетельствует о достаточной эффективности данного реагента для проведения процесса десорбции. В связи с этим применение дополнительного количества гидрата окиси аммиака представляется технологически и экономически нецелесообразным.

Для оптимизации дальнейшего получения фторида скандия изучалась возможность снижения концентрации карбоната аммония в десорбирующем растворе для снижения щелочности богатого десорбата. Для этого проведены

опыты десорбции в аналогичных условиях = ионита раствором карбоната аммония с концентрацией 100, 150 и 200 г/дм^3.

Результаты десорбции представлены в таблицах 24–26 и на рисунке 21.

Таблица 24 – Десорбция скандия раствором $(NH_4)_2CO_3$ (100 г/дм^3)

К.О.	Содержание элементов в десорбате, мг/дм^3										
	Fe	Sc	Al	Ca	Mg	Mo	Na	Th	Ti	K	Zr
1	12,5	9950	24,9	8,4	2,1	7,0	4,4	3,0	0,98	5,7	1,5
2	27,1	13400	29,5	16,6	8,0	2,8	7,3	3,0	0,59	7,4	1,7
3	54,2	10460	19,2	20,2	8,9	0,61	4,6	1,4	0,46	5,3	1,9
4	24,1	1690	3,3	14,3	3,4	0,064	<0,5	0,20	1,0	3,7	1,4
5	6,1	154	<0,05	0,94	0,82	<0,05	1,8	0,014	0,068	0,90	0,24
6	4,0	11,8	<0,05	0,68	0,45	<0,05	2,4	0,025	0,026	1,3	0,60
7	2,9	4,5	<0,05	1,4	0,37	<0,05	2,5	<0,01	0,33	1,4	0,57
8	2,0	3,1	<0,05	0,51	0,19	<0,05	2,3	<0,01	0,017	1,2	0,43

Таблица 25 – Десорбция скандия раствором $(NH_4)_2CO_3$ (150 г/дм^3)

К.О.	Содержание элементов в десорбате, мг/дм^3										
	Fe	Sc	Al	Ca	Mg	Mo	Na	Th	Ti	K	Zr
1	22,3	8100	16,8	5,1	4,1	4,6	3,5	2,4	0,62	5,2	2,2
2	74,8	17830	33,7	13,4	9,2	2,3	10,4	3,3	0,94	8,8	3,1
3	47,0	5850	10,5	26,5	6,3	0,24	2,8	0,64	0,27	7,2	1,6
4	7,2	334	0,20	1,2	1,0	0,055	2,9	0,031	0,031	1,1	0,20
5	2,3	12,8	<0,05	1,3	0,43	<0,05	2,5	<0,01	0,13	1,3	0,18
6	0,89	2,9	<0,05	0,86	0,29	<0,05	2,5	0,016	<0,01	1,2	0,18
7	0,48	1,8	<0,05	0,71	0,19	<0,05	2,5	<0,01	0,16	1,2	0,17
8	0,24	0,95	<0,05	0,49	0,10	0,097	2,4	<0,01	<0,01	1,2	0,14

Таблица 26 – Десорбция скандия раствором $(NH_4)_2CO_3$ (200 г/дм^3)

К.О.	Содержание элементов в десорбате, мг/дм^3										
	Fe	Sc	Al	Ca	Mg	Mo	Na	Th	Ti	K	Zr
1	33,0	10050	23,2	25,4	6,2	5,0	14,2	3,1	0,53	8,8	2,0
2	91,3	17540	37,2	14,6	14,3	2,1	15,2	2,8	0,73	22,1	2,1
3	39,3	3460	9,2	21,6	5,5	0,42	4,5	0,43	0,57	6,8	1,9
4	3,2	152	<0,05	1,1	0,57	<0,05	2,5	0,010	0,019	1,1	0,079
5	0,80	6,2	<0,05	0,76	0,26	<0,05	2,5	<0,01	0,014	1,3	0,046
6	0,29	1,2	<0,05	0,79	0,15	<0,05	2,8	<0,01	<0,01	1,3	0,16
7	0,15	0,70	<0,05	0,69	0,10	<0,05	2,5	<0,01	<0,01	1,3	0,20
8	0,18	0,65	<0,05	1,3	0,094	<0,05	2,7	<0,01	0,054	1,3	0,26

При концентрации карбоната аммония в 100 г/дм^3 в первых двух фракциях наблюдалось выпадение осадка, это означает, что десорбирующего вещества в растворе недостаточно для проведения полноценной десорбции. Десорбция скандия раствором с концентрацией 150 г/дм^3 проходит не хуже, чем при 200 г/дм^3 (рисунок 20). Стоит отметить, что при сниженной щелочности отмечается наличие меньшего количества некоторых примесей в десорбате.

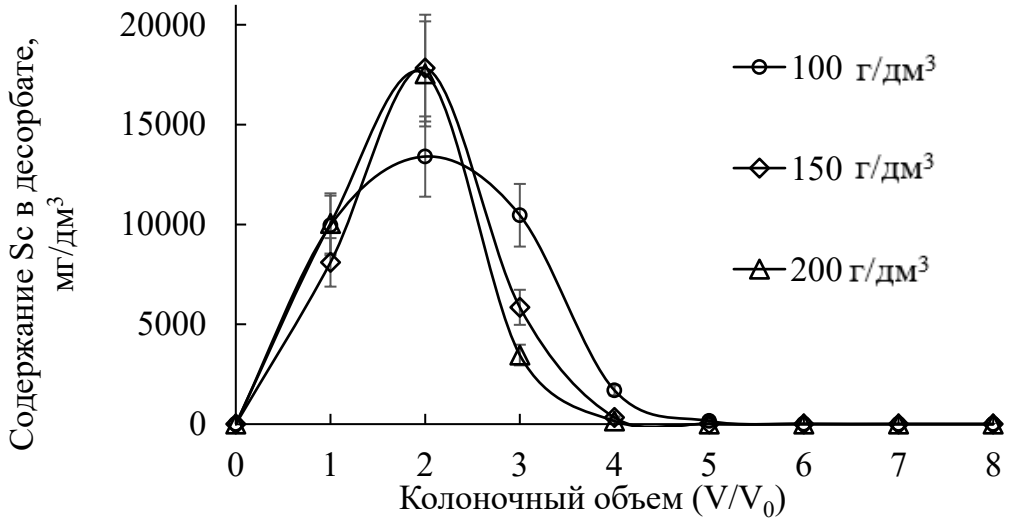


Рисунок 20 – Интегральные выходные кривые десорбции скандия раствором карбоната аммония

С учетом остаточного содержания скандия и примесей в ионите (таблица 27), можно сделать вывод о том, что необходимое и достаточное содержание карбоната аммония в десорбирующем растворе составляет 150 г/дм^3.

Таблица 27 – Остаточное содержание скандия и примесей в ионите после десорбции раствором карбоната аммония различной концентрации

$K_{уд}$	Содержание элементов в ионите, мг/дм^3										
	Fe	Sc	Al	Ca	Mg	Mo	Na	Th	Ti	K	Zr
После десорбции $(NH_4)_2CO_3$ (100 г/дм^3)											
3,28	27,4	<3,1	<3,1	15,2	2,7	<3,1	<15,2	<3,1	0,6	<15,2	39,6
После десорбции $(NH_4)_2CO_3$ (150 г/дм^3)											
3,28	27,4	<3,1	<3,1	27,4	0,9	<3,1	<15,2	<3,1	0,9	<15,2	3,1
После десорбции $(NH_4)_2CO_3$ (200 г/дм^3)											
3,28	15,2	<3,1	<3,1	18,3	2,4	<3,1	<15,2	<3,1	0,6	<15,2	15,2

Предполагается, что десорбция скандия из фазы ионита раствором карбоната аммония протекает в соответствии со следующим уравнением реакции (15):

$$(R{-}NH_3)_3[ScF_6] + 5(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 3R{-}NH_2 + NH_4[Sc(CO_3)_2] + 6NH_4F + 3NH_4HCO_3, \quad (15)$$

В случае дальнейшего получения гидроксида скандия в качестве десорбирующего раствора использовали раствор карбонат калия (K_2CO_3 – 300 г/дм^3) с добавкой гидроксида калия (KOH – 20 г/дм^3), также использовали аналогичный раствор без добавки щелочи. Условия десорбции соответствовали методике, описанной ренее, однако объем десорбирующего раствора составлял 1 дм^3. Результаты десорбции скандия из анионита раствором карбоната калия представлены в таблице 28.

Сравнение результатов десорбции показало, что добавка гидроксида калия к раствору карбоната калия не приводит к повышению эффективности десорбции

скандия, более того, наличие щелочной добавки приводит к нежелательному осадкообразованию в фазе десорбата. При использовании раствора K_2CO_3 без добавки KOH достигается более высокая концентрация скандия в десорбате и снижается содержание ряда примесных компонентов. В связи с этим применение дополнительной щелочной добавки является нецелесообразным.

Таблица 28 – Состав полученных карбонатно-калийных десорбатов

V, см^3	**Содержание элементов в десорбате, мг/дм^3**											**г/дм^3**
	Fe	Sc	Al	Ca	Mg	Mo	Na	Th	Ti	Zr	Mn	F
K_2CO_3 (300 г/дм^3) + KOH (20 г/дм^3)												
980*	<0,1	3070	24,2	27,7	11,6	493	588	5,6	2,1	<0,1	<0,1	3,12
999	<0,1	2990	36,0	52,2	5,9	507	545	5,3	21,5	0,17	<0,1	3,12
K_2CO_3 (300 г/дм^3)												
988	11,4	4850	5,9	5,6	1,9	1,0	302	17,4	0,60	0,18	0,06	4,16

* – без учета образовавшегося в десорбате осадка

Для определения оптимальных условий десорбции скандия были проведены исследования влияния концентрации раствора карбоната калия, а также соотношения объемов десорбирующего раствора и анионита Seplite CT20 на эффективность десорбции скандия (рисунок 21).

В составе десорбата без добавления щелочи выпадение осадка не наблюдалось, а содержание примесей частично ниже в сравнении с более щелочным раствором.

Предполагается, что десорбция скандия из фазы ионита раствором карбоната калия протекает в соответствии со следующим уравнением реакции (16):

$$(\mathrm{R{-}NH_3)_3[ScF_6]} + 5\mathrm{K_2CO_3} \rightarrow 3\mathrm{R{-}NH_2} + \mathrm{K[Sc(CO_3)_2]} + 6\mathrm{KF} + 3\mathrm{KHCO_3}, \quad (16)$$

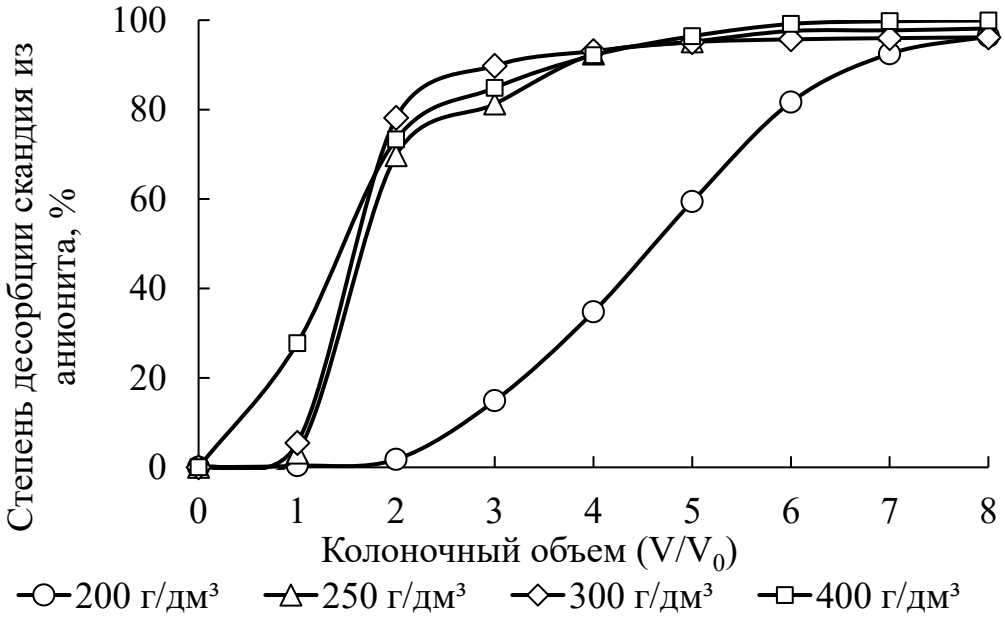


Рисунок 21 – Зависимость эффективности десорбции скандия из анионита карбонатом калия от концентрации раствора карбоната калия и соотношения объемов десорбирующего раствора и анионита Seplite CT20

Однако, при последующем щелочном осаждении скандия из десорбата, в оборотном карбонатном десорбирующем растворе неизбежно сохраняется избыток осадителя (KOH). При повторном использовании этого раствора щелочь может приводить к образованию осадка непосредственно в слое сорбента в процессе десорбции, что способно вызывать кольматацию слоя и ухудшение массообменных характеристик. Решением этой проблемы может стать операция нейтрализации остаточного гидроксида калия путем добавления в раствор соли бикарбоната, при введении которой происходит реакция (17):

$$KOH + KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O, \quad (17)$$

Соответственно, при нейтрализации избыточной щелочи в маточнике осаждения гидроксида скандия, становится возможным его повторное использование в качестве оборотного десорбирующего раствора.

Для реализации оборота десорбирующего раствора необходимым условием является контроль содержания карбоната и гидроксида в растворе, для определения

критерия контроля провели опыт с отслеживанием pH карбонатного раствора при введении в него щелочи (таблица 29).

Таблица 29 – Основность карбонатных растворов

Состав раствора	pH
K_2CO_3 (300 г/дм^3)	12,8
K_2CO_3 (300 г/дм^3) + KOH (5 г/дм^3)	13,9
K_2CO_3 (300 г/дм^3) + KOH (10 г/дм^3)	14,2
K_2CO_3 (300 г/дм^3) + KOH (15 г/дм^3)	14,4
K_2CO_3 (300 г/дм^3) + KOH (20 г/дм^3)	14,5
K_2CO_3 (300 г/дм^3) + KOH (25 г/дм^3)	14,5

Таким образом, корректировку состава оборотного десорбирующего раствора после осаждения гидроксида скандия возможно провести по значению pH.

4.3 Выводы к главе 4

1. При промывке насыщенного анионита от примесных элементов обосновано применение раствора серной кислоты при ее содержании порядка 4 н. при пропускании 3-4 колоночных объема промывного раствора.

2. При необходимости получения в качестве товарной продукции трифторида скандия десорбцию скандия из анионита ведут раствором карбоната аммония. Необходимая и достаточная концентрация карбоната аммония в десорбирующем растворе составляет 150 г/дм^3, а соотношение объемов десорбирующего раствора и анионита 3-4:1. В этом случае степень извлечения скандия из насыщенного анионита в десорбат составляет более 99,8 %, а содержание скандия в десорбате – 8-12 г/дм^3. При уменьшении концентрации карбоната аммония в растворе или уменьшении объемного соотношения десорбирующего раствора и анионита десорбция скандия из анионита проходит не полностью. Увеличение концентрации карбоната аммония в растворе приводит к увеличению расхода, как карбоната

аммония, так и кислоты при последующем осаждении трифторида скандия из десорбата. Увеличение объемного соотношения десорбирующего раствора и анионита приводит к разубоживанию десорбата по скандию.

3. При необходимости получения в качестве товарной продукции оксида скандия десорбцию скандия из анионита ведут раствором карбоната калия. Необходимая концентрация карбоната калия в десорбирующем растворе составляет 300 г/дм^3, а соотношение объемов десорбирующего раствора и анионита 5-6:1. В этом случае степень извлечения скандия из насыщенного анионита в десорбат составляет более 95 %, а содержание скандия в десорбате – 5-6 г/дм^3. При уменьшении концентрации карбоната калия в растворе или уменьшении объемного соотношения десорбирующего раствора и анионита десорбция скандия из анионита проходит не полностью. Увеличение концентрации карбоната калия в растворе приводит к увеличению расхода карбоната калия.

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ КОНДИЦИОННЫХ СКАНДИЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Существенным достоинством применения слабоосновного анионита с первичными аминогруппами является его пригодность к получению разных целевых продуктов за счет корректировки состава карбонатного десорбирующего раствора на этапе элюирования анионита.

Реализуемое прямое осаждение скандия из карбонатного десорбата позволяет исключить безвозвратные потери скандия с осадками примесей, фторидными растворами. Стоит отметить снижение количества скандия в оборотных растворах и нерастворимых осадках, что повышает сквозное извлечение скандия.

5.1 Получение фторида скандия из карбонатно-аммонийного десорбата

При получении фторида скандия в десорбат предварительно добавляли фтор (в виде раствора концентрированной фтористоводородной кислоты) из расчета на получение ScF_3 + 30 % избыточного F^-. Далее проводили отгонку аммиака при разложении карбоната аммония в десорбате. Температура процесса составляла 70-75 °С при непрерывном перемешивании раствора в течение 6-7 часов до остаточной щелочности около 1 н.

В полученный раствор после охлаждения при перемешивании вводили концентрированную серную кислоту до концентрации в растворе около 1 н., этого содержания в растворе достаточно для полноценного осаждения фторида скандия, поскольку выпадение осадка начинается при концентрации кислоты 0,3 н., а завершается в интервале 0,7-0,8 н. Полученный осадок фильтровали, отмывали 1 н. кислотой и дистиллированной водой. Составы исходных растворов, полученных осадков и требования к содержанию примесей во фториде скандия ОК «РУСАЛ» представлены в таблицах 30–32 и на рисунке 22.

Таблица 30 – Содержание скандия и примесей в карбонатно-аммонийном десорбате

Содержание элементов в десорбате, мг/дм^3															г/дм^3
Sc	Fe	Al	Ca	Mg	Mo	Na	Th	Ti	K	U	Zr	Mn	P	Si	F
11390	29,7	23,1	10,8	10,1	2,6	77,3	2,0	0,31	3,5	<0,5	0,73	0,044	<0,5	225	12,44

Таблица 31 – Содержание скандия и примесей в продуктах осаждения трифторида скандия.

Продукт	$V_{исх}$, мл	$V_{ф-т}$, мл	F^-, г/дм^3	m, г	Содержание элементов в фильтрате, мг/дм^3, и осадке, %								
					Sc	Fe	Mo	Si	Th	Ti	Zr	Ca	Mg
фильтрат	200	196	9,1		50,5	26,2	3,2	1260	<0,1	0,7	0,69	21,9	4,1
Пром. р-р H_2SO_4 50 г/л		100	0,74		118	3,3	0,26	274	<0,1	0,15	<0,1	15,6	2,6
Пром. р-р H_2O		99	0,07		60,8	5,9	<0,1	141	<0,1	<0,1	1,6	5,1	0,55
Осадок	–			5,27	42,6	0,008	<0,001	0,025	0,007	<0,001	<0,001	0,007	<0,001

Таблица 32 – Нормы и требования к составу трифторида скандия

Наименование элемента	Содержание примесей, не более %(масс.)
Fe	<0,1
Mg	<0,1
Ti	<0,1
Si	<0,1
Zr	<0,05
Ca	<0,5



Рисунок 22 – Внешний вид полученного образца фторида скандия

Предполагается, что при подкислении карбонатно-аммонийного десорбата осаждение фторида скандия протекает по следующему уравнению реакции (18):

$$NH_4[Sc(CO_3)_2] + 3HF \rightarrow ScF_3 \downarrow + NH_4HCO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O, \quad (18)$$

Потери скандия с промывными растворами незначительны и при соотношении Ж:Т на промывке 10:1 составили 0,9 %. Извлечение скандия в осадок фторида составило 98,6 %.

5.2 Получение оксида скандия из карбонатно-калийного десорбата

В карбонатных растворах скандий образует легкорастворимые анионные комплексы общей формулы $[Sc(CO_3)_n]^{(2n-3)-}$, чья растворимость достаточно высока совместно с щелочными металлами. Для выделения скандия из карбонатных растворов достаточно при нагревании ввести раствор щелочи до образования нерастворимого гидроксида скандия.

Полученный в ходе экспериментов десорбат нагревали до температуры в интервале 85-90 ℃, затем при перемешивании дозированно в течение 40 минут добавляли первую порцию раствора KOH 350 г/дм^3 из расчета 85 % (OH^-) на образование $Sc(OH)_3$, затем производилась выкрутка при той же температуре в течение 4 ч (рисунок 23) По прошествии 4 ч добавлялась оставшаяся порция щелочи с дополнительным избытком, до содержания в растворе свободной щелочи – 10 г/дм^3 в течение 40 минут, после чего дополнительно поддерживали температуру в течение 4 ч (рисунок 24). Остывшую пульпу фильтровали, осадок промывали водой.

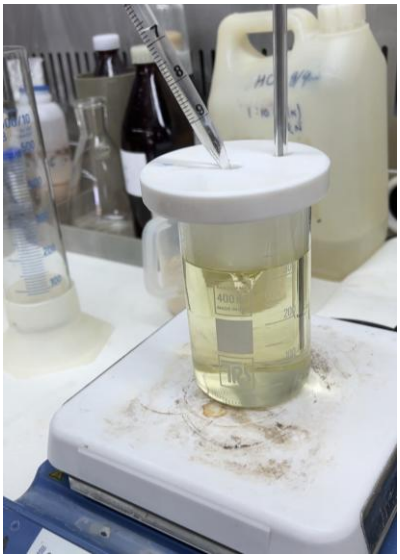


Рисунок 23 – Внешний вид лабораторной установки по осаждению скандиевого осадка

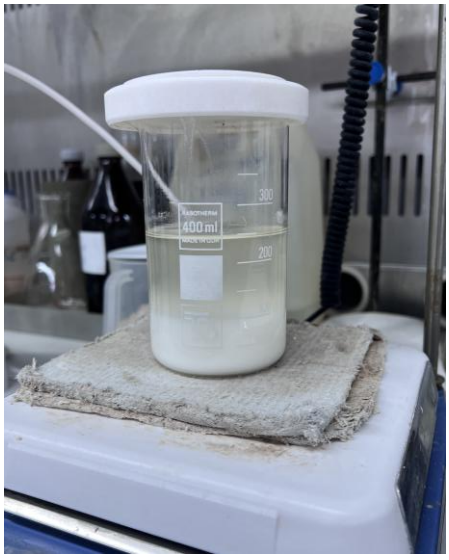


Рисунок 24 – Внешний вид сгущенной пульпы после осаждения скандиевого осадка

В настоящем опыте проблема получения хорошо фильтруемого крупнокристаллического осадка гидроксида скандия была решена дозированным введением раствора щелочи, полученный осадок фильтровался на вакуум-фильтре со скоростью 1,84 м/час от фильтрата и 1,78 м/час при промывке водой.

Всего было проведено три опыта осаждения гидроксида скандия в выбранных условиях с получением устойчивого результата по скорости фильтрации пульпы и полноте осаждения скандия во всех опытах.

Также в ходе опытов было отслежено изменение pH пульпы в ходе осаждения (таблица 33). При остаточном содержании щелочи в растворе на уровне 10 г/дм^3 степень осаждения скандия составляет 99,38 %.

Таблица 33 – Зависимость щелочности раствора от остаточного содержания гидроксида калия

Состав раствора	pH
Десорбат (K_2CO_3 – 300 г/дм^3)	12,8
Десорбат + KOH (5 г/дм^3)	13,9
Десорбат + KOH (10 г/дм^3)	14,2
Десорбат + KOH (15 г/дм^3)	14,4
Раствор после осаждения текущего опыта	14,2

Как видно из таблицы 33, контроль процесса осаждения можно вести по значению pH пульпы, при значении pH более 14,21 происходит полное осаждение гидроксида скандия.

Результаты проведенного осаждения отражены в таблице 34.

Таблица 34 – Результаты осаждение гидроксида скандия

Наименование раствора	V, см^3	Содержание элементов в растворе, мг/дм^3									г/дм^3
		Sc	Fe	Al	Ca	Mg	Mo	Th	Ti	Zr	F
Исходный раствор	560	4670	32,1	23,6	94,0	27,8	3,0	3,8	0,89	1,2	5,90
Раствор осаждения	520	28,8	7,8	71,7	252	83,5	2,8	2,9	1,3	2,6	6,34
Промывной р-р №1	300	2,3	0,024	<0,01	0,28	0,056	0,055	<0,1	<0,01	<0,01	0,12
Промывной р-р №2	100	0,064	0,011	<0,01	0,15	0,054	0,017	<0,1	<0,01	<0,01	0,008

Баланс осаждения гидроксида скандия

Продукт	$V_{исх}$, см^3	m осадка (сух), г	Содержание элементов, мг				
			Sc	Fe	Mo	Th	Ti
Исходный раствор	560	-	2615	17,98	1,68	2,13	0,50
Раствор осаждения	520	-	14,97	4,06	1,46	1,51	0,68
Промывной р-р №1	300	-	0,69	0,0072	0,0165	<0,010	<0,01
Промывной р-р №2	100	-	0,0064	0,0011	0,0017	<0,010	<0,01
Осадок	-	4,68	2605	8,42	0,0046	<0,010	0,14
Дебаланс, % (+/-)	-	-	+0,26	-33,44	-11,73	-29,86	+42,00

Состав полученного осадка гидроксида скандия представлен в таблице 35.

Таблица 35 – Состав полученного осадка

m, г	**Содержание элементов, %**									
	Sc	Ca	Fe	Mg	Mn	Al	Th	Ti	Zr	Si
4,68	55,66	0,062	0,18	0,014	0,0007	0,002	0,002	0,003	0,004	0,015

В составе полученного в текущем опыте осадка наблюдается значительное количество железа, очистка от которого возможна при оксалатном переводе гидроксида скандия в оксид. Полученный продукт имеет хорошую растворимость в кислотах, соответственно является пригодным для дальнейших операций очистки от примесей, в том числе, для оксалатного переосаждения.

Данные рентгенофазового анализа (РФА) полученного образца отражены на рисунке 25.

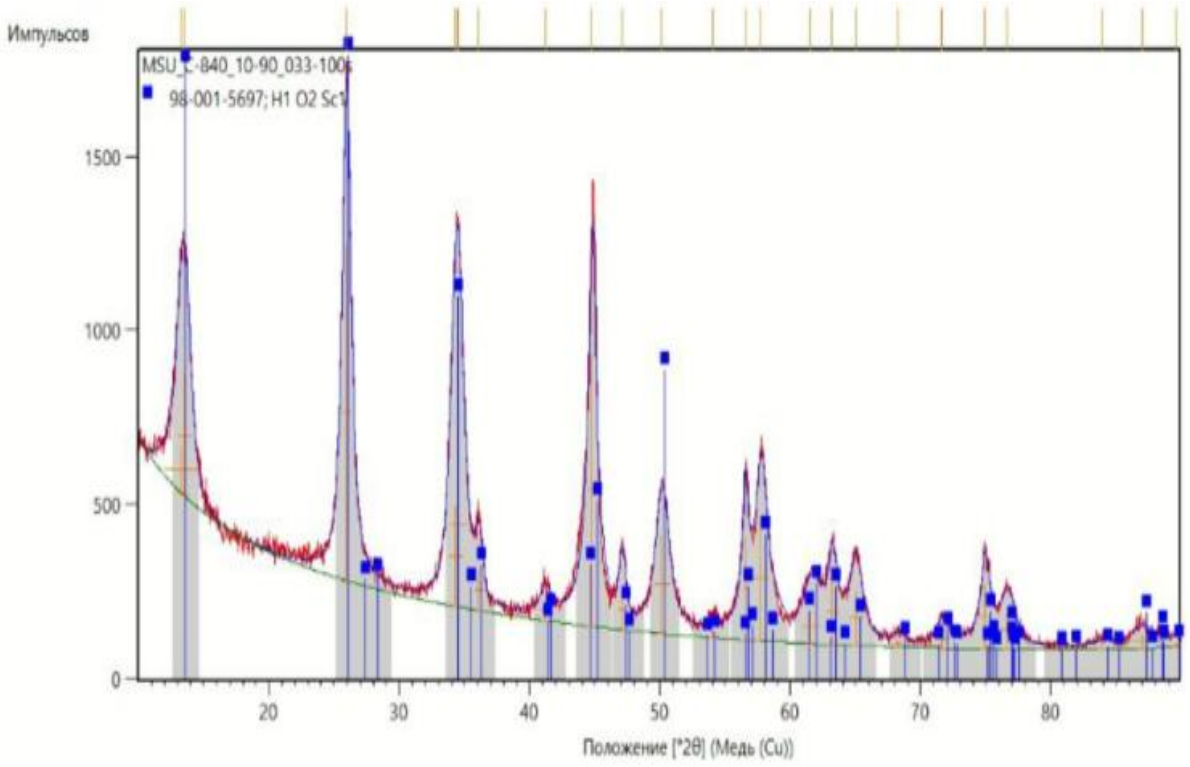


Рисунок 25 – Дифрактограмма полученного осадка

По представленной РФА-дифрактограмме можно предположить, что осадок представляет собой смесь оксида и гидроксида скандия. На дифрактограмме наблюдаются широкие и частично перекрывающиеся рефлексы, характерные для слабокристаллизованных соединений скандия. Основные пики в области 15–35° и 45–60° соответствуют фазам оксида скандия Sc_2O_3 тогда как наличие уширенных малоинтенсивных максимумов свидетельствует о присутствии гидроксидной составляющей $Sc(OH)_3$ либо оксигидроксидных форм. Низкая степень кристалличности и размытость рефлексов могут быть обусловлены неполной дегидратацией гидроксида скандия при сушке образца. Таким образом, исследуемый продукт можно охарактеризовать как смесь оксида и гидроксида скандия с преобладанием оксидной фазы.

Для проведения оксалатной очистки было приготовлено 150 $см^3$ раствора азотной кислоты (90 $г/дм^3$) на бидистилированной воде, в котором было растворено 3 г ранее полученного скандиевого осадка. Растворение проводили при перемешивании, время выкрутки составило 35 минут. После растворения проведена контрольная фильтрация от не растворимых примесей на вакуум-фильтре.

Полученный фильтрат нагревали до 70 °С, затем вводили щавелевую кислоту ($H_2C_2O_4$), из расчета на 1 г скандия 4 г щавелевой кислоты. Выкрутка при 70 °С раствора после добавления осадителя осуществлялась в течение 4 ч, после чего полученный оксалат скандия отфильтровывали на вакуум-фильтре и промывали бидистиллированной водой. В ходе оксалатной очистки были проанализированы растворы до и после введения щавелевой кислоты, а также промывной раствор, содержание скандия и основных примесей в которых указаны в таблице 36.

Таблица 36 – Состав растворов при осаждении

Наименование р-ра	V, $см^3$	Содержание элементов в растворе, $мг/дм^3$								$г/дм^3$
		Sc	Fe	Al	Ca	Mg	Th	Ti	Zr	F
Фильтрат	150	12080	54,2	0,54	20,4	4,6	1,9	0,985	0,83	-
Маточник осаждения	135	481	52,1	0,33	7,3	1,2	0,24	1,1	0,092	0,08
Промывной раствор	175	47,1	0,92	0,052	1,16	0,19	<0,01	0,016	0,018	-

Полученный осадок оксалата скандия предварительно высушивали в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре Т=98 ℃. Высушенный оксалат скандия прокалили при температуре Т=750 ℃ в течение 5 ч. Состав и внешний вид полученного в ходе прокалки образца оксида скандия отражен в таблице 37 и на рисунке 26. Для оценки качества полученного оксида использовали ТУ 95.148-77 для оксида скандия 99,9 %.



Рисунок 26 – Внешний вид полученного образца оксида скандия

Таблица 37 – Состав полученного оксида скандия

Наименование оксида	Содержание, %	
	Полученный ОС	ОС-99,9
Sc_2O_3	99,96	99,9
Al_2O_3	<0,001	0,003
CuO	<0,001	0,005
Fe_2O_3	0,003	0,005
MgO	<0,001	0,003
MnO_2	<0,001	0,003
Na_2O	0,005	нет требований
P_2O_5	<0,001	0,01
TiO_2	<0,001	0,005
SiO_2	0,003	0,01
Y_2O_3	<0,001	0,005
Yb_2O_3	<0,001	0,005
ZrO_2	0,005	0,005
CaO	0,007	0,01
ThO_2	0,006	0,01(СкО-3 ТУ 48-4-417-87)

В ходе проделанной работы получен гидроксид скандия, пригодный для дальнейшего оксалатного переосаждения с получением оксида скандия.

Полученный в ходе оксалатного осаждения оксид скандия удовлетворяет техническим требованиям к составу соединения чистотой 99,9 %.

5.3 Выводы к главе 5

1. Предложен способ осаждения скандия из карбонатно-аммонийного десорбата серной кислотой с получением трифторида скандия (ScF_3), обеспечивающий извлечение скандия в осадок на уровне 98,6 %.

2. Установлено, что потери скандия с промывными растворами при получении фторида скандия не превышают 0,9 %, а полученный продукт соответствует требованиям по содержанию примесей.

3. Предложен способ осаждения гидроксида скандия из карбонатно-калиевого десорбата раствором гидроксида калия при температуре 85–90 °С с достижением степени осаждения скандия 99,38 %.

4. Установлено, что дозированное введение раствора KOH обеспечивает получение крупнокристаллического и хорошо фильтруемого осадка гидроксида скандия.

5. Определено, что контроль процесса осаждения гидроксида скандия может осуществляться по значению pH пульпы, при этом полное осаждение достигается при pH выше 14,21.

6. Показана возможность дальнейшей переработки полученного гидроксида скандия методом оксалатного переосаждения с получением высокочистого оксида скандия. В результате оксалатного переосаждения и последующей прокалки получен оксид скандия чистотой 99,96 % Sc_2O_3, соответствующий требованиям к продукции марки ОС-99,9.

ГЛАВА 6. ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФТОРИСТОВОДОРОДНЫХ РАСТВОРОВ ОПЫТНОГО УЧАСТКА ДОБЫЧИ СКАНДИЯ АО «ДАЛУР»

6.1. Полупромышленные циклические испытания извлечения скандия из насыщенного ТВЭКС и сорбционной переработки полученного плавиковокислого десорбата с получением оборотного десорбирующего раствора и кондиционных соединений скандия

При проведении полупромышленных циклических испытаний извлечения скандия из насыщенного ТВЭКС произведен монтаж полупромышленной сорбционной установки, включающую операции десорбции скандия из насыщенного ТВЭКС раствором фтористоводородной кислоты, сорбцию скандия из плавиковокислого (фтористоводородного) десорбата слабоосновным анионитом с последующей карбонатной десорбцией, при этом фтористоводородный раствор после извлечения скандия оборачивался на этап десорбции ТВЭКС. Испытания в циклах проводили с использованием производственного насыщенного ТВЭКС, предоставленного сотрудниками АО «Далур» и анионита Seplite CT20 производства компании Sunresin.

Десорбция скандия из ТВЭКС проводилась в двух сорбционных колоннах – по 9 дм^3 каждая. За 6 циклов испытаний с использованием оборотного десорбирующего раствора переработано 100 дм^3 ТВЭКС и получено 100 дм^3 плавиковокислого (фтористоводородного) десорбата.

Внешний вид полупромышленной сорбционной установки отражен на рисунках 27,28. Состав полученных оборотных плавиковокислых десорбатов отражен в таблице 38.



Рисунок 27 – Внешний вид полупромышленной сорбционной установки (участок десорбции ТВЭКС)



Рисунок 28 – Внешний вид полупромышленной сорбционной установки (участок сорбции скандия анионитом)

Таблица 38 – Содержание скандия и примесей в плавиковокислых десорбатах ТВЭКС, полученных при циклических испытаниях и направленных на сорбцию скандия анионитом

№ цикла	Содержание элементов в фтористоводородном десорбате, мг/дм^3												г/дм^3
	Fe	Sc	Al	Ca	Mg	Mo	Na	Th	Ti	U	Zr	Mn	F
1	3670	321	58,7	12,5	5,5	268	287	0,19	340	108	10,7	1,0	86,5
2	4610	426	69,0	20,8	18,5	271	321	0,27	326	139	15,6	1,2	84,6
3	7110	466	91,6	19,6	11,9	394	299	1,5	549	145	17,4	1,7	89,8
4	9870	470	76,0	11,6	11,1	441	201	2,2	635	195	18,6	1,7	86,6
5	9700	501	102	15,3	12,0	495	198	2,1	741	163	21,8	2,3	73,0
6	10410	489	114	22,9	17,7	487	241	2,4	748	148	22,4	3,0	88,8

Полученные данные подтвердили накопление примесей в оборотном растворе, идущем на сорбцию скандия анионитом, однако к окончанию циклических испытаний интенсивность увеличения содержания большинства примесей снизилась что подтверждает возможность оборота плавиковокислого раствора после сорбции скандия на этап десорбции ТВЭКС.

В ходе полупромышленных циклических испытаний подтверждены емкостные характеристики используемого сорбента. С увеличением номера цикла емкость слабоосновного анионита с первичными аминогруппами Purolite CT20 составила – не менее 29,4 г/дм^3.

В сорбционно-десорбционных циклах с применением слабоосновного анионита получено 2,4 дм^3 аммонийно-карбонатного десорбата скандия и 2 дм^3 десорбата скандия на основе карбоната калия.

Из аммонийно-карбонатного десорбата осаждением серной кислотой получены образцы кондиционного трифторида скандия (таблица 39)

Таблица 39 – Состав полученного в ходе полупромышленных сорбционных испытаний трифторида скандия (ScF_3)

Элемент	Содержание во фториде скандия, %	
	Полученный трифторид скандия	Требования ОК «Русал»
Sc	39,81	>35
Fe	0,007	<0,1
Mg	0,023	<0,1
Ti	<0,001	<0,1
Si	0,025	<0,1
Zr	<0,001	<0,05
Ca	0,008	<0,5
Th	0,008	нет данных
U	<0,001	нет данных

Из десорбата на основе карбоната калия получен образец гидроксида скандия и, после однократного осаждения оксалата скандия и прокалки, получен образец кондиционного оксида скандия (таблица 40).

Таблица 40 – Состав полученных в ходе полупромышленных сорбционных испытаний оксигидроксида и очищенного оксида скандия

Соединение	Содержание, %			
	Образец после щелочного осаждения	Оксид скандия после переосаждения и прокалки	Требования к оксиду скандия ТУ 95.148-77	
			ОС-99,9	ОС-99,0
Sc_2O_3	99,51	99,97	99,9	99,0
Al_2O_3	0,037	<0,001	0,003	0,01
CuO	<0,002	<0,001	0,005	0,01
Fe_2O_3	0,044	0,003	0,005	0,05
MgO	0,022	<0,001	0,003	0,01
MnO_2	<0,001	<0,001	0,003	0,01
P_2O_5	0,006	0,005	0,010	0,02
TiO_2	0,243	<0,001	0,005	0,05
SiO_2	<0,003	<0,001	0,010	0,05
Y_2O_3	0,015	0,002	0,005	0,05
Yb_2O_3	0,006	<0,001	0,005	0,05
ZrO_2	0,002	<0,001	0,005	0,1
CaO	0,080	0,005	0,010	0,05
ThO_2	0,030	0,007	0,01*	нет данных

* – требования к СкО-3 (ТУ 48-4-417-87)

При проведении полупромышленных испытаний экспериментально подтверждены значения степени чистоты получаемых скандиевых продуктов в соответствии с требованиями ОК «Русал» для фторида скандия и СкО-3 по ТУ 48-4-417-87 для оксида скандия. В ходе испытаний отработаны предлагаемые в предыдущих главах работы основные технические решения при сорбции скандия из плавиковокислого десорбата слабоосновным анионитом, промывки насыщенного анионита раствором серной кислоты и последующей десорбции скандия из насыщенного анионита с получением из карбонатных десорбатов кондиционных скандиевых продуктов. Полученные положительные результаты подтверждены двусторонним актом (от АО «ВНИПИпромтехнологии» и АО «Далур») о проведении полупромышленных циклических испытаний (приложение 1).

При проведении полупромышленных циклических испытаний сквозное извлечение скандия из плавиковокислого десорбата в трифторид скандия составило более 95 %, а также подтверждена возможность использования технологических растворов в оборотах технологии. На основании полученных данных получен патент (приложение 2).

6.2. Разработка блок-схемы сорбционного извлечения скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания

На основании полученных данных лабораторных и полупромышленных испытаний предложены две принципиальные блок-схемы переработки плавиковокислых растворов (фтористоводородных десорбатов) комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания с сорбционным выделением скандия (рисунки 29, 30).

В соответствии с первой схемой фтористоводородный десорбат последовательно поступает в две сорбционные колонны, заполненные слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами марки Seplite CT20. В процессе сорбции в первой колонне осуществляется полное насыщение сорбента

по скандию до достижения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ), а во второй колонне осуществляется доизвлечение целевого компонента из раствора после сорбции от первой колонны для достижения минимального содержания скандия в оборотном плавиковокислом растворе.

В следующем сорбционном цикле в первой колонне, заполненной десорбированным анионитом, осуществляется доизвлечение целевого компонента из раствора после сорбции, тогда как во второй колонне, заполненной частично насыщенным анионитом, продолжается донасыщение до достижения ПДОЕ анионита по скандию. Каждый цикл осуществляется обмен последовательности аппаратов при подаче раствора в колонны.

После сорбции насыщенный анионит в первой колонне промывают раствором серной кислоты для удаления железа и других сопутствующих примесных металлов. Промывной раствор оборачивают в накопитель возвратного раствора участка по добыче урана методом СПВ. Десорбцию насыщенного анионита проводят раствором карбоната аммония с концентрацией 150 г/дм^3.

После десорбции скандия из образовавшегося карбонатного десорбата после доукрепления по фторид-иону с использованием серной кислоты осаждают трифторид скандия. После промывки и сушки полученный осадок трифторида скандия соответствует требованиям, предъявляемым потенциальным поставщиком.

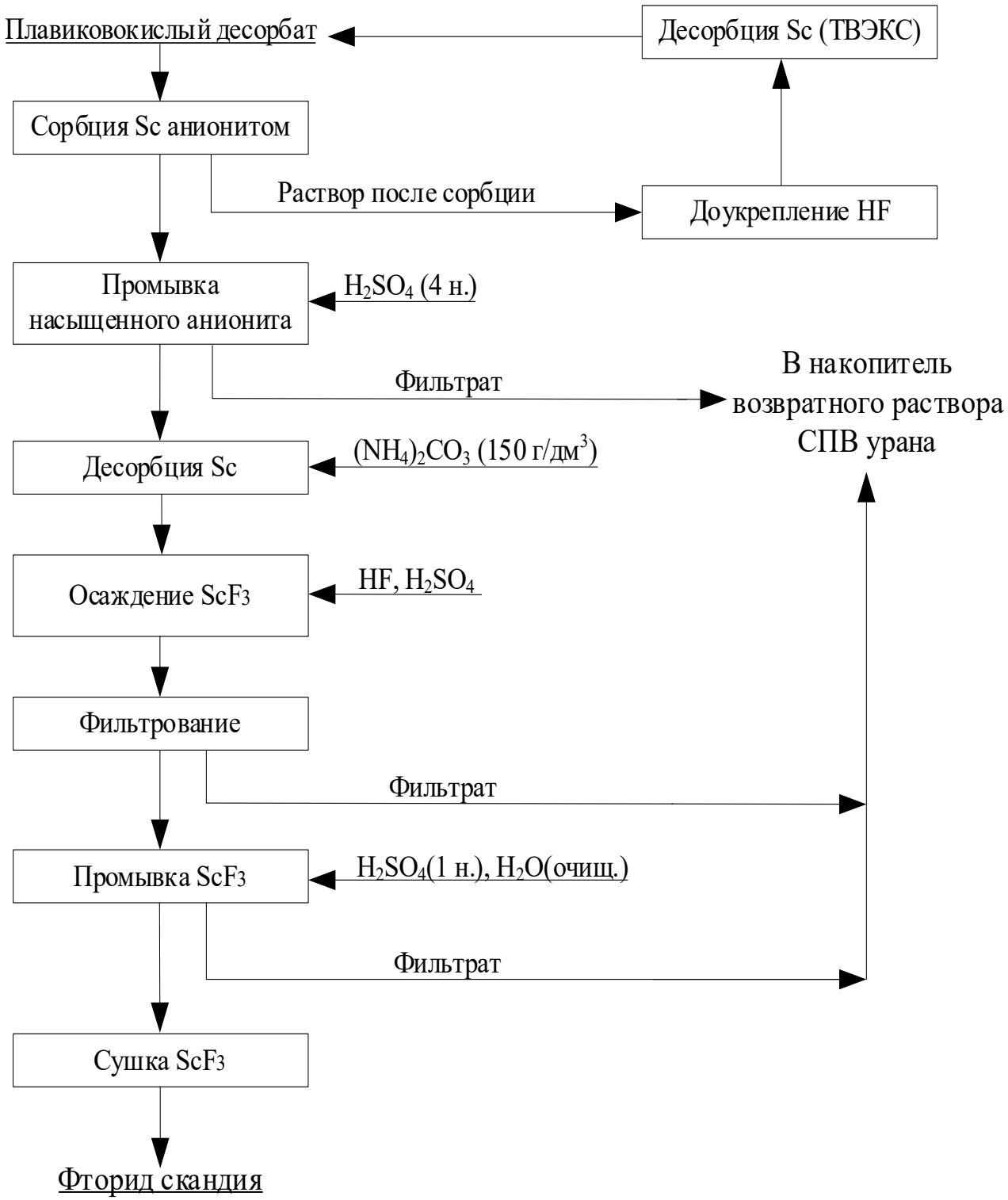


Рисунок 29 – Принципиальная блок-схема сорбционного извлечения скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания с получением трифторида скандия

В соответствии со второй схемой последовательность первичных операций до десорбции насыщенного анионита марки Purolite CT20 аналогична первой схеме.

Десорбцию насыщенного анионита проводят раствором карбоната калия с концентрацией 300 г/дм^3.

После десорбции скандия из образовавшегося карбонатного десорбата с использованием раствора гидроксида калия (350 г/дм^3) осаждают смесь оксида и гидроксида скандия. Полученную пульпу фильтруют с последующей промывкой осадка на фильтре раствором гидроксида калия (40 г/дм^3).

Щелочные раствор промывки и осаждения направляют на операцию восстановления десорбирующего раствора с использованием бикарбоната калия (270 г/дм^3).

Полученный влажный осадок смеси оксида и гидроксида скандия растворяют в растворе азотной кислоты (90 г/дм^3), после чего при нагревании осаждают оксалат скандия. Полученный оксалат скандия направляют на операцию промывки деионизированной водой.

Растворы промывки и осаждения оксалата скандия направляют на операцию промывки, а промытый влажный осадок направляют на операции сушки и прокалки до образования кондиционного оксида скандия, соответствующего оксиду скандия марки ОС–99,0 (ТУ 95.148-77).

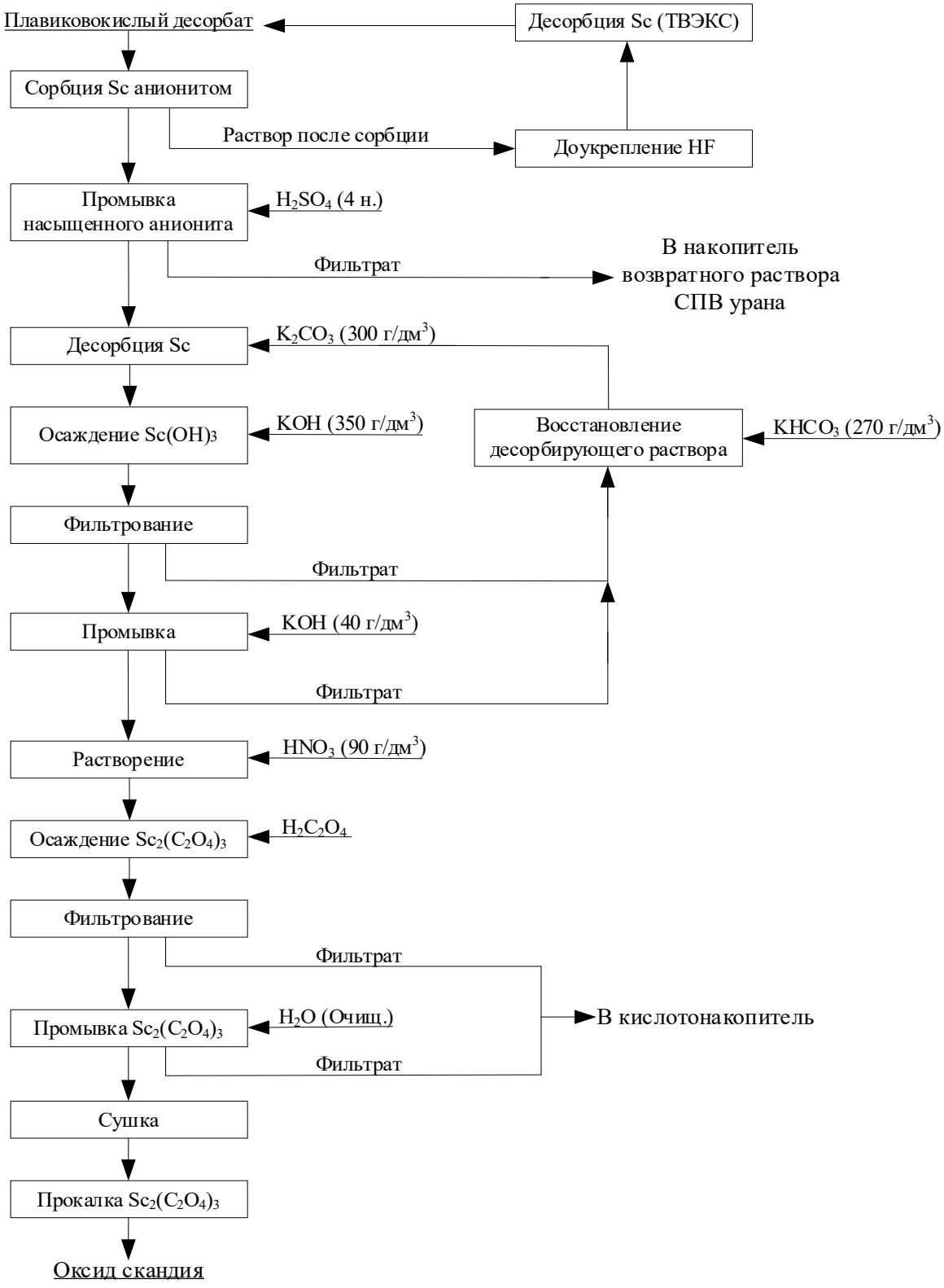


Рисунок 30 – Принципиальная блок-схема сорбционного извлечения скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания с получением оксида скандия

6.3. Технико-экономическая оценка предлагаемой технологии сорбционного извлечения скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания

На основании действующих производственных мощностей АО «Далур» потенциальный объём выпуска оксида скандия может составлять порядка 40 кг в месяц, что эквивалентно 480 продукции в год. С учётом того, что массовая доля металлического скандия в оксиде скандия составляет около 65,2 %, указанное количество соответствует получению металлического скандия около 313 кг в год. При средней концентрации скандия в десорбате, принятой на уровне 490 мг/дм^3, для обеспечения такого объёма производства требуется переработка около 81 632 м^3 технологического раствора СПВ урана ежемесячно, что соответствует около 640 м^3 переработанному плавиковокислому десорбату в год. Таким образом, в качестве расчётной производительности скандиевого участка принимается переработка порядка 640 м³ скандиевого десорбата в год.

При выполнении технико–экономической оценки сквозную степень извлечения скандия в трифторид скандия принимали равной 95 %, а в оксид скандия принимали равной 90 % (таблица 41).

Таблица 41 – Оценка годового дохода от продажи продуктов, полученных при переработке 640 м³ скандиевого десорбата в год

Наименование готовой продукции	Фторид скандия ScF_3	Оксид скандия Sc_2O_3
Степень извлечения	95 %	90 %
Расчетная производительность, кг/год	676	433
Цена за кг продукта, руб.	87600	125 000
Годовая выручка (валовой доход), млн. руб./год	59,218	54,125

* – цены реализации продукции в марте 2026 г.

В таблицах 42–44 приведены ориентировочные расходы без учета стоимости

оборудования. При подсчете учитывались расходы на этапы первичной сорбции скандия с применением ТВЭКС и его последующей десорбции фтористоводородной кислотой, поскольку эти операции входят в технологический передел попутной добычи скандия при переработке возвратных растворов выщелачивания урана.

Таблица 42 – Оценка годовых реагентных и ресурсных расходов попутной добычи скандия при получении фторида скандия (ScF_3)

Операция	Реагент/Ресурс	Удельный расход, кг/кг ScF_3	Цена, руб./кг	Стоимость, руб.
Сорбция № 1	ТВЭКС–Д2ЭГФК	5,22	1500	5 295 000
Промывка № 1	HF 70 %	0,67	250	113 460
	H_2O технич.	630,6	0,025	10 658
Десорбция № 1	HF 70 %	27,9	250	4 723 750
	H_2O технич.	135,25	0,025	2 285
Сорбция № 2	Seplite CT20	0,16	1200	134 400
Промывка № 2	H_2SO_4 96 %	13,1	25,0	220 800
	H_2O технич.	59,7	0,025	1 009
Десорбция № 2	$(NH_4)_2CO_3$	10,7	80,0	578 304
	H_2O технич.	53,5	0,025	904
Осаждение ScF_3	HF 40 %	0,36	190	46 740
	H_2SO_4 96 %	7,0	60,0	283 020
Промывка ScF_3	H_2SO_4 96 %	0,37	60,0	15 060
	H_2O очищ.	13,0	0,5	4 393
∑Электроэнергия		33,875 тыс. кВт · ч/год		271 000
Итого				11 700 783

Таблица 43 – Оценка годовых расходов попутной добычи скандия при получении оксида скандия (Sc_2O_3)

Операция	Реагент/Ресурс	Удельный расход, кг/кг Sc_2O_3	Цена, руб./кг	Стоимость (год), руб.
Сорбция № 1	ТВЭКС–Д2ЭГФК	8,15	1500	5 295 000
Промывка № 1	HF 70 %	1,05	250	113 460
	H_2O технич.	984,5	0,025	10 658
Десорбция № 1	HF 70 %	43,6	250	4 723 750
	H_2O технич.	211	0,025	2 285
Сорбция № 2	Seplite CT20	0,26	1200	134 400
Промывка № 2	H_2SO_4 96 %	20,4	25	220 800
	H_2O технич.	93,2	0,025	1 009
Десорбция № 2	K_2CO_3	10,4	120	542 160
	H_2O технич.	34,8	0,025	377
Осаждение	KOH	3,44	160	238 560
	H_2O технич.	11,5	0,025	124
Промывка	KOH	0,28	160	19 360
	H_2O технич.	74,5	0,025	807
Растворение	HNO_3 68 %	8,58	180	669 016
	H_2O очищ.	58,8	0,5	12 741
Осаждение	$H_2C_2O_4$	2,89	180	225 360
Промывка	H_2O бидист.	75,8	30	984 090
∑Электроэнергия		44,375 тыс. кВт · ч/год		355 000
Итого				14 548 957

Таблица 44 – Численность персонала*

Наименование структурных подразделений, профессий и должностей	Явочная численность работающих, чел.	
	Получение ScF_3	Получение Sc_2O_3
	Кол–во чел.	Кол–во чел.
Административно–управленческий персонал		
Начальник участка	1	1
ИТОГО	1	1
Производственный персонал		
Аппаратчик	16	16
Инженер КИПиА	2	2
Лаборант	4	4
Водитель	2	2
Обслуживающий персонал	2	2
ИТОГО	26	26
ВСЕГО	27	27

* – режим работы ОПУ: непрерывный, круглогодичный 340 дней.

Административно–управленческий персонал: 2 смены по 8 часов, работающие в 2 вахты. Производственный персонал: 2 смены по 12 часов, работающие в 2 вахты. Предполагаемое размещение перерабатывающего комплекса планируется в охранной зоне действующего участка по добыче скандия АО «Далур», не требующей дополнительного персонала. Ориентировочная стоимость содержания рабочего персонала в год составит 18 900 000 руб. для обоих вариантов реализации разработанной технологии. Годовые расходы совместно с содержанием рабочего персонала и рентабельность при реализации вариантов переработки плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания с сорбционным выделением скандия отражены в таблице 45 рентабельность рассчитывалась как отношение прибыли от переработки к доходу с продажи продуктов (валовой доход) в процентах.

Таблица 45 – Технико-экономические показатели

Вариант переработки	Получение ScF_3	Получение Sc_2O_3
Эксплуатационная стоимость, руб.	30 600 783	33 448 957
Прибыль от переработки, руб.	28 617 217	20 676 043
Рентабельность, %	48,3 %	38,2 %

Проведённая технико-экономическая оценка показала, что организация попутного извлечения скандия из плавиковокислых десорбатов переработки урановых руд на базе действующих мощностей АО «Далур» является экономически целесообразной для обоих рассмотренных вариантов получения товарной продукции. При переработке около 640 $м^3$ скандиевого десорбата в год возможно получение до 676 кг трифторида скандия или 433 кг оксида скандия, что обеспечивает годовую выручку 59,218 и 54,125 млн руб. соответственно. Установлено, что вариант получения ScF_3 характеризуется более высокой экономической эффективностью за счёт меньших реагентных и энергетических затрат, а также более высокой сквозной степени извлечения скандия (95 %). Эксплуатационные расходы для данного варианта составляют порядка 30,601 млн руб./год при прибыли 28,617 млн руб./год и рентабельности 48,3 %. Для варианта получения Sc_2O_3 эксплуатационные затраты возрастают до 33,449 млн руб./год вследствие увеличения числа технологических операций, снижая прибыль и рентабельность до 38,2 %. При этом в обоих случаях основную долю расходов формируют затраты на сорбенты, содержание персонала и электроэнергию. Полученные результаты свидетельствуют о высокой перспективности внедрения технологии попутного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана, особенно в варианте получения трифторида скандия как более рентабельного и технологически менее сложного продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований, направленных на сорбционное извлечение скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания, выявлен тип сорбента, обладающий лучшими емкостными характеристиками: слабоосновный анионит с первичными аминогруппами – Seplite CT20.

Выводы:

1. Впервые изучены сорбционно–десорбционные характеристики слабоосновного анионита с первичными аминогруппами (Seplite CT20) при извлечении скандия из плавиковокислых (фтористоводородных) растворов, получаемых при комплексной переработке урановых руд методом скважинного подземного выщелачивания; показано преимущество этого сорбента в сравнении с полиаминными анионитами по динамической обменной ёмкости и селективности.

2. По выходным кривым сорбции в динамических условиях установлено, что на начальном этапе анионит преимущественно сорбирует примесные компоненты (Fe, Ti, Mo и др.), которые затем вытесняются ионом скандия, обладающим большим сродством к первичным аминогруппам. Скорость достижения полной обменной ёмкости по скандию определяется кинетикой вытеснения ранее сорбированных примесей.

3. Получены интегральные кривые сорбции скандия и примесей, определены динамические характеристики сорбции скандия: полная динамическая обменная ёмкость – 34,7 г/дм^3, коэффициент концентрирования – 70,3, кинетический коэффициент сорбции – 0,14 ч;

4. Установлены оптимальные условия кислотной промывки насыщенного анионита: концентрация кислоты 4 н., объёмное соотношение промывного раствора к аниониту 3–4:1) и карбонатной десорбции (для получения ScF_3 – раствор карбоната аммония 150 г/дм^3, соотношение 3–4:1; для получения Sc_2O_3 – раствор карбоната калия 300 г/дм^3, соотношение 5–6:1), обеспечивающие высокую очистку от примесей и получение кондиционных продуктов.

5. Разработаны условия осаждения кондиционного трифторида скандия

(ScF_3) из аммонийно-карбонатного десорбата и осаждения смеси оксида и гидроксида скандия (Sc_2O_3, $Sc(OH)_3$) из калийно-карбонатного десорбата с последующей конверсией в оксид скандия. Полученные продукты соответствуют требованиям потребителей (ОК «РУСАЛ» и ТУ 95.148–77).

6. Предложена и апробирована в полупромышленном масштабе (с проведением циклических испытаний) технологическая схема сорбционного извлечения скандия из плавиковокислых растворов с получением кондиционных трифторида и оксида скандия. Подтверждена возможность многократного оборота плавиковокислого раствора без существенного накопления примесей и высокая технико-экономическая эффективность процесса.

7. Установлено, что получение трифторида скандия (ScF_3) является более экономически выгодным вариантом переработки скандиевого десорбата по сравнению с получением оксида скандия (Sc_2O_3), что обусловлено более высокой степенью извлечения скандия, меньшими эксплуатационными затратами и более высокой рентабельностью процесса (48,3 % против 38,2 %).

Полученные научные результаты по выбору и применению слабоосновного анионита с первичными аминогруппами Purolite CT20 могут быть использованы для извлечения скандия из плавиковокислых растворов комплексной переработки урановых руд методом подземного выщелачивания. Перспективы практического использования результатов работы связаны с получением товарных продуктов (трифторида и оксида скандия) при внедрении разработанного способа извлечения скандия при комплексной переработке урановых руд методом подземного выщелачивания.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки

Полученные результаты по выбору и апробации макропористого анионита Seplite CT20 для извлечения и концентрирования скандия позволяют рекомендовать подобный тип анионита для комплексной переработки плавиковокислых растворов, образующихся при переработке продуктивных растворов подземного выщелачивания урана, с попутным получением соединений скандия. Проведённая технико-экономическая оценка показала перспективность внедрения технологии

сорбционного извлечения скандия в виде трифторида и оксида скандия на базе действующих производственных мощностей АО «Далур».

Научные перспективы развития темы:

1. Поиск и апробация альтернативных сорбентов и твердофазных экстрагентов, обеспечивающих более высокую степень концентрирования скандия, снижение расхода сорбента и уменьшение эксплуатационных затрат по сравнению с ТВЭКС-Д2ЭГФК на стадии первичной сорбции скандия и получение более чистых плавиковокислых растворов для последующего вторичного сорбционного концентрирования скандия с применением слабоосновного анионита.

2. Исследование влияния содержания тория и железа в плавиковокислых растворах на степень извлечения и селективность сорбции скандия слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами.

3. Оптимизация параметров промывки насыщенных сорбентов и осадков соединений скандия с целью снижения содержания примесей железа, алюминия, титана и редкоземельных элементов в конечных продуктах. Разработка дополнительных стадий очистки растворов и соединений скандия для получения высокочистого оксида скандия квалификации 99,99 %.

Технологические перспективы развития темы:

1. Проведение промышленных испытаний разработанной схемы сорбционного извлечения скандия из плавиковокислых растворов переработки урановых руд.

2. Оптимизация и сокращение реагентного расхода на стадиях десорбции и осаждения.

3. Масштабирование технологии получения трифторида скандия как наиболее экономически эффективного варианта переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schrödle S., Wachter W., Buchner R., Hefter G. Scandium Sulfate Complexation in Aqueous Solution by Dielectric Relaxation Spectroscopy // Inorganic Chemistry. 2008. Vol. 47. No. 19. P. 8619–8628. DOI: 10.1021/ic702396r.

2. Перельман А. И., Касимов Н. С. Геохимия ландшафта. М.: Астрея-2000, 1999. 762 с.

3. Усова Т. Ю. Новое в развитии минерально-сырьевой базы редких металлов. сб. науч. ст. / ИМГРЭ. отв. ред. Э. К. Буренков. М.: ИМГРЭ, 1991. 256 с.

4. Борисенко Л. Ф. Скандий // Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам. М.: Недра, 1989. С. 42–86.

5. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1: Геохимия редких элементов. М.: Наука, 1964. 687 с.

6. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2: Минералогия редких элементов. М.: Наука, 1964. 830 с.

7. Семенов Е. И. Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантанидов и актинидов). М.: ГЕОС, 2001. 306 с.

8. Борисенко Л. Ф. Скандий. Основные черты геохимии, минералогии, генетические типы месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 130 с.

9. Комиссарова Л. Н., Борисенко Л. Ф. Минерально-сырьевые источники скандия и технология его извлечения. М.: ВИЭМС, 1989. 59 с.

10. Захаров В. В., Фисенко И. А. Об экономии скандия при легировании им алюминиевых сплавов // Технология легких сплавов. 2013. № 4. С. 52–60.

11. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М.: Металлургия, 1987. 184 с.

12. Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов активированными углями различного происхождения // Успехи в химии и химической технологии 2018. Т. 32. №9. С. 59–61.

13. Жуков В.В., Щербаков Д.А., Сорокин П.Б. Зависимость физических свойств пьезоэлектрика нитрида алюминия-скандия от концентрации скандия // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. Вып. 6. С. 95–103.

14. Mikolajczak R., Huclier-Markai S., Alliot C., Haddad F., Szikra D., Forgacs V., Garnuszek P. Production of scandium radionuclides for theranostic applications: towards standardization of quality requirements // EJNMMI Radiopharmacy and Chemistry. 2021. Vol. 6. Art. 19. DOI: 10.1186/s41181–021–00131–2.

15. Мирошин П.А., Ларенков А.А. Катионообменное кондиционирование элюата генератора Ti/Sc для получения растворов скандия-44 и синтеза радиофармпрепаратов на их основе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25. № 1. С. 35–44.

16. Wang W., Pranolo Y., Cheng C. Y. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: a review // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 108. No. 1–2. P. 100–108. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.03.001.

17. Скандий [Электронный ресурс] // ИНФОМАЙН. URL: https://www.infomine.ru/research/38/378 (дата обращения: 25.01.2026 г.).

18. Роговой В. М., Егорова М. Г., Межуева Г. С. [и др.] Минерально-сырьевая база редких элементов СНГ и зарубежных стран. М.: ИМГРЭ, 1992. 46 с

19. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.

20. Борисенко Л. Ф. Сырьевые ресурсы скандия // Известия вузов. Геология и разведка. 1981. № 9. С. 51–56.

21. Yoshida W., Goto M. Recent Advances in Solvent Extraction for the Efficient Recovery of Scandium: A Review // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2025. Vol. 43. No. 1. P. 108–143. DOI: 10.1080/07366299.2024.2447483.

22. Коган Б. И., Названова В. А. Скандий (экономический анализ). М.: Изд-во АН СССР, 1963. 304 с.

23. Борисенко Л. Ф., Поликашина Н. С. Перспективы получения скандия из техногенных отходов. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. 64 с.

24. Schreiter W. Seltene Metalle. Bd. 2: Indium, Lithium, Molybdän, Niob, Platinmetalle, Radium, Rhenium, Rubidium, Selen, Seltene Erden, Silizium, Skandium. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1961. 435 c.

25. Навтанович М. Л., Черняк А. С., Сутырин Ю. Е. О селективной экстракции скандия алкилфосфорными кислотами // Журнал прикладной химии. 1965. № 2. С. 345–348.

26. Смирнов Г. И., Черняк А. С., Иванов О. П. [и др.] Разработка и исследование металлургических процессов извлечения благородных и редких металлов из руд и концентратов // Разработка и исследование металлургических процессов извлечения благородных и редких металлов из руд и концентратов: сб. науч. тр. Иркутск: Вост-Сиб. изд-во, 1972. Вып. 27. С. 128–137.

27. Wang W., Pranolo Y., Cheng C. Y. Hydrometallurgical extraction of scandium from bauxite residue based on sulfuric acid process // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 108. No. 1–2. P. 100–108. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.02.009.

28. Кудрявский Ю. П., Волков В. В., Рымкевич А. А. [и др.] Способ сорбционного извлечения скандия и тория: авт. свид. СССР № 1424174. 1991. Бюл. № 27.

29. Комиссарова Л. Н., Борисова Т. Ф., Гурен Г. Ф., Шацкий В. М. Распределение скандия в буром и каменном угле // Химия твердого топлива. 1976. № 3. С. 65–68.

30. Семенов А. А. Физико-химическое обоснование процесса экстракции скандия олигомерным реагентом из сульфатных растворов: автореф. дис. канд. хим. Наук: 05.17.02. М., 2000. 24 с.

31. Фаворская Л. В., Никифорова Г. А. Осаждение скандия из сульфатных растворов, содержащих алюминий, бериллий и железо // Тр. КазИМС. Алма-Ата, 1960. № 3. С. 354–358.

32. McGinley R. E., Facer J. F. Uranium as a by-product and by-products of uranium production // Uranium ore processing: IAEA. Vienna, 1976. P. 181–190.

33. Zhu X., Li W., Xing B., Zhang Y. Extraction of scandium from red mud by acid leaching with CaF_2 and solvent extraction with P507 // Journal of Rare Earths. 2020. Vol. 38. No. 9. P. 1003–1008. DOI: 10.1016/j.jre.2019.12.001.

34. Daminescu D., Duteanu N., Ciopec M., Negrea A., Negrea P., Nemeş N. S., Pascu B., Ianăşi C., Cotet L. Kinetic Modelling the Solid–Liquid Extraction Process of Scandium from Red Mud: Influence of Acid Composition, Contact Time and Temperature // Materials. 2023. Vol. 16. No. 22. Art. 6998. DOI: 10.3390/ma16226998.

35. Ding W., Bao S., Zhang Y., Xiao J. Efficient Selective Extraction of Scandium from Red Mud // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2023. Vol. 44. No. 4. P. 304–312. DOI: 10.1080/08827508.2022.2047044.

36. Salman A. D., Juzsakova T., Mohsen S., Abdullah T. A., Le P.–C., Sebestyen V., Sluser B., Cretescu I. Scandium Recovery Methods from Mining, Metallurgical Extractive Industries, and Industrial Wastes // Materials. 2022. Vol. 15. No. 7. Art. 2376. DOI: 10.3390/ma15072376.

37. Akcil A., Swami K. R., Gardas R. L., Hazrati E., Dembele S. Overview on Hydrometallurgical Recovery of Rare–Earth Metals from Red Mud // Minerals. 2024. Vol. 14. No. 6. Art. 587. DOI: 10.3390/min14060587.

38. Zinoveev D., Pasechnik L., Fedotov M., Dyubanov V., Grudinsky P., Alpatov A. Extraction of Valuable Elements from Red Mud with a Focus on Using Liquid Media—A Review // Recycling. 2021. Vol. 6. No. 2. Art. 38. DOI: 10.3390/recycling6020038.

39. Shoppert A., Loginova I., Napol'skikh J., Kyrchikov A., Chaikin L., Rogozhnikov D., Valeev D. Selective Scandium (Sc) Extraction from Bauxite Residue (Red Mud) Obtained by Alkali Fusion–Leaching Method // Materials. 2022. Vol. 15. No. 2. Art. 433. DOI: 10.3390/ma15020433.

40. Anawati J., Azimi G. Recovery of scandium from Canadian bauxite residue utilizing acid baking followed by water leaching // Waste Management. 2019. Vol. 95. P. 549–559. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.06.044.

41. Salman A. D., Juzsakova T., Jalhoom M. G., Abdullah T. A., Le P.–C., Sebestyen V., Domokos E., Nguyen X. C., La D. D., Nadda A. K., Nguyen D. D. A selective hydrometallurgical method for scandium recovery from a real red mud leachate: a comparative study // Environmental Pollution. 2022. Vol. 308. Art. 119596. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119596.

42. Wang L., Sun N., Tang H., Sun W. A Review on Comprehensive Utilization of Red Mud and Prospect Analysis // Minerals. 2019. Vol. 9. No. 6. Art. 362. DOI: 10.3390/min9060362.

43. Zhang D., Chen H., Nie Z., Xia J., Li E., Fan X., Zheng L. Extraction of Al and rare earths (Ce, Gd, Sc, Y) from red mud by aerobic and anaerobic bi–stage bioleaching // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 401. Art. 125914. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125914.

44. Xiao J., Zou K., Zhong N., Gao D. Selective separation of iron and scandium from Bayer Sc–bearing red mud // Journal of Rare Earths. 2023. Vol. 41. No. 7. P. 1099–1107. DOI: 10.1016/j.jre.2022.06.003.

45. Ding W., Xiao J., Yang P. Extraction of Scandium and Iron from Red Mud // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2022. Vol. 43. No. 1. P. 61–68. DOI: 10.1080/08827508.2020.1739816.

46. Li G., Ye Q., Deng B. Luo J., Rao M., Peng Z., Jiang T. Extraction of scandium from scandium–rich material derived from bauxite ore residues // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 176. P. 62–68. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.01.007.

47. Ray A. R., Mishra S. Hydro Metallurgical Technique as Better Option for the Recovery of Rare Earths from Mine Tailings and Industrial Wastes // Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2023. Vol. 36. Art. 101311. DOI: 10.1016/j.scp.2023.101311.

48. Chi J., Wang C., Zhou G., Fu X., Chen X., Yin X., Zhang Z., Wang Y. A critical review on separation and extraction of scandium from industrial wastes: Methods, difficulties, and mechanism // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11. No. 5. Art. 111068. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111068.

49. Jammulamadaka H. S., Rezaee M., Pisupati S. V. Unlocking scandium from red mud: A critical review of challenges, opportunities, and recovery methods // Hydrometallurgy. 2025. Vol. 236. Art. 106522. DOI: 10.1016/j.hydromet.2025.106522.

50. Пасечник Л. А. Селективность осаждения скандия в условиях кристаллизации двойных сульфатов со щелочными металлами или аммонием // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14. № 2. С. 197–202.

51. Яценко С. П., Пасечник Л. А. Скандий: наука и технология / Отв. ред. Сабирзянов Н. А. Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. 363 с. ISBN 978-5-7691-2442-6.

52. Napolskikh J., Shoppert A., Loginova I., Kirillov S., Valeev D. Selective Recovery of Scandium (Sc) from Sulfate Solution of Bauxite Residue Leaching Using Puromet MTS9580 Ion–Exchange Sorption // Metals. 2024. Vol. 14. No. 2. Art. 234. DOI: 10.3390/met14020234.

53. Wang W., Pranolo Y., Cheng C. Y. Recovery of Scandium from Synthetic Red Mud Leach Solutions by Solvent Extraction with D2EHPA // Separation and Purification Technology. 2013. Vol. 108. P. 96–102. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.02.001.

54. Abhilash, Sinha S., Sinha M. K., Pandey B. D. Extraction of Lanthanum and Cerium from Indian Red Mud // International Journal of Mineral Processing. 2014. Vol. 127. P. 70–73. DOI: 10.1016/j.minpro.2013.12.009.

55. Liu Z., Li H., Jing Q., Zhang M. Recovery of Scandium from Leachate of Sulfation–Roasted Bayer Red Mud by Liquid–Liquid Extraction // JOM. 2017. Vol. 69. No. 11. P. 2373–2378. DOI: 10.1007/s11837-017-2518-0.

56. Das S., Behera S. S., Murmu B. M., Mohapatra R. K., Mandal D., Samantray R., Parhi P. K., Senanayake G. Extraction of Scandium(III) from Acidic Solutions Using Organo–Phosphoric Acid Reagents: A Comparative Study // Separation and Purification Technology. 2018. Vol. 202. P. 248–258. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.03.023.

57. Варламова Д. О., Хейн П., Маунг М. А., Чжо С., Бояринцев А. В., Степанов С. И. Извлечение скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК+сульфат МТОА(ТОА) // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. XXVII. № 6. С. 7–11.

58. Кузьмин В. И., Кузьмина А. А., Калякин С. Н., Мулагалеева М. А. Экстракция галогенидов скандия смесями трибутилфосфата и молекулярного йода // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2020. Т. 13. № 3. С. 426–428. DOI: 10.17516/1998-2836-0194.

59. Пягай И. Н. Извлечение скандия и других металлов из красного шлама глиноземного производства с поглощением токсичных газов печей спекания: автореф. дис. д-ра техн. наук. СПб., 2017. 40 с.

60. Zhou F., Wang L., Zhang Y. Solvent extraction of scandium from nitric acid solutions using D2EHPA in kerosene // Hydrometallurgy. 2019. Vol. 189. Art. 105123. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105123.

61. Семенов С. А., Резник А. М., Юрченко Л. Т. Взаимодействие хлорида скандия с сульфоксидами // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1983. Т. 26. Вып. 2. С. 251–254..

62. Cox M. Liquid–Liquid Extraction and Liquid Membranes in the Perspective of the Twenty-First Century // Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials / ed. M. Aguilar, J. L. Cortina. Boca Raton [et al.]: CRC Press, Taylor & Francis, 2008. XVIII, 344 p.

63. Bock R. Die Darstellung reiner Scandiumverbindungen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1972. Vol. 394. No. 3. P. 199–208.

64. Morris D. F. C., Sutton K. J. Extraction of scandium(III) with tri-n-butylphosphate from aqueous chloride solutions // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1967. Vol. 40. No. 4. P. 786–787.

65. Коровин С. С., Бережно П. Г., Резник А. М., Филатов Г. С. О состоянии сольватов хлорида скандия с три-n-бутилфосфатом // Химия и химическая технология. 1969. Т. 12. Вып. 11. С. 1607–1608.

66. Peppard D. F., Faris J. R., Gray P. R., Mason G. W. Studies of the Solvent Extraction Behavior of the Transition Elements. I. Order and Degree of Fractionation of the Trivalent Rare Earths // Journal of Physical Chemistry. 1953. Vol. 57. No. 3. P. 294–301.

67. Коровин С. С., Жамбулова М. Ш., Ключников В. М., Апраксин И. А. Экстракция скандия трибутилфосфатом из нитратных растворов с дефицитом кислоты // Журнал неорганической химии. 1972. Т. 17. Вып. 1. С. 207–210.

68. Самоделов А. П. Состояние и комплексообразование скандия в растворах минеральных кислот // Радиохимия. 1964. Т. 6. Вып. 5. С. 568–581.

69. Ferraro J. R. The Nature of the Nitrate in the TBP Solvates $M(NO_3)_3 \cdot 3TBP$, $M(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ and $MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1959. Vol. 10. No. 3–4. P. 319–322.

70. Бережко П. Г., Резник А. М., Коровин С. С., Орнис Ю. Н. Экстракция скандия и сопутствующих элементов из сернокислых растворов трибутилфосфатом // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18. Вып. 6. С. 1650–1655.

71. Zhou J., Yu Q., Huang Y., Meng J., Chen Y., Ning S., Wang X., Wei Y., Yin X., Liang J. Recovery of scandium from white waste acid generated from the titanium sulphate process using solvent extraction with TRPO // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 195. Art. 105398. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105398.

72. Абдурахмонов О. Э., Семенов С. А., Соколова Ю. В. Экстракционное извлечение скандия из сернокислых растворов выщелачивания красных шламов алюминиевого производства // Цветные металлы. 2022. № 4. С. 33–39. DOI: 10.17580/tsm.2022.04.04.

73. Singh M., Rajput R., Verma A. Synergistic extraction of scandium // Hydrometallurgy. 2022. Vol. 208. Art. 105741. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105741.

74. Kimura T., Ohta A., Suzuki S., Taitai K. Solvent extraction of scandium with thenoyltrifluoroacetone and trioctylphosphine oxide // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1982. Vol. 44. No. 11. P. 1795–1801. DOI: 10.1016/0022–1902(82)80502–0.

75. Luo B., [и др.] A Synergistic Extraction for the Separation of Scandium with Cyanex 572 and Cyanex 923 // ChemistrySelect. 2023. Vol. 8. No. 42. DOI: 10.1002/slct.202301320.

76. Sun X., Wu D., Chen J., Li D. Separation of scandium(III) from lanthanides(III) with room temperature ionic liquid based extraction containing Cyanex 925 // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2007. Vol. 82. No. 3. P. 267–272. DOI: 10.1002/jctb.1664.

77. Ushizaki S., Kanemaru S., Sugamoto K. [и др.] Selective extraction equilibria of Sc(III), Y(III), Fe(III) and Al(III) from acidic media with toluene mixture of deep eutectic solvent composed of TOPO and isostearic acid // Analytical Sciences. 2023. Vol. 39. P. 473–481. DOI: 10.1007/s44211-022-00234-z.

78. Патент RU 2083710 C1 РФ, МПК C22B 59/00. Способ получения фторидного скандиевого продукта / Соколова Ю. В., Коряков В. Б., Перьков П. Г., Безродный С. А. Заявка № 93057315/02; заявл. 27.12.1993; опубл. 10.07.1997.

79. Разработка технологических принципов получения оксида скандия с заданной степенью чистоты из красного шлама: отчет о НИР / Соколова Ю. В. М.: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 2015. 312 с.

80. Соколова Ю. В., Коряков В. Б., Перьков П. Г. Экстракционное концентрирование скандия(III) с получением фторидного концентрата // Известия вузов. Цветная металлургия. 2004. № 4. С. 30–36.

81. Соколова Ю. В., Черепанин Р. Н., Махов С. В., Тер-Акопян М. Н. Экстракционное концентрирование скандия с получением фторидного концентрата при комплексной переработке ильменита // Новые подходы в химической технологии минерального сырья: материалы науч. конф. М.; СПб., 2013. Ч. 1. С. 171.

82. Фаворская Л. В., Преснецова В. А., Вайнбергер Г. Н. Технология минерального сырья // Технология минерального сырья. Алма-Ата: КазИМС, 1972. Вып. 2. С. 173–180.

83. Способ получения оксида скандия из концентрата скандия: пат. RU 2618012 C1 РФ, МПК C01F 17/00 / Рычков В. Н., Кириллов Е. В., Кириллов С. В., Буньков Г. М., Баталов М. С., Попонин Н. А., Смирнов А. Л., Машковцев М. А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина». № 2015144441; заявл. 15.10.2015; опубл. 02.05.2017, Бюл. № 15.

84. Kumar V., Singh R., Sharma N. Extraction of scandium from aqueous solution using 8-hydroxyquinoline: kinetics and mechanism // Journal of Rare Earths. 2018. Vol. 36. No. 3. P. 289–295. DOI: 10.1016/j.jre.2017.08.003.

85. Wen Ju Xiao, Jiang Tao Li, Qiang Meng, Chun Xia Wu. Experimental Study on Extraction of Scandium from Hydrochloric Acid Solution // Advanced Materials

Research. 2013. Vols. 807–809. P. 2440–2445. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.807–809.2440.

86. Широкова А. Г. Мониторинг экстракционных процессов в твердых экстрагентах, содержащих дибензо-18-краун-6 и трибутилфосфат, при извлечении скандия // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8, № 2. С. 162–167.

87. Liu Y., Zhang X., Li H. Highly selective extraction of scandium using PC-88A in hydrochloric medium // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 250. Art. 117257. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117257.

88. Pan Y., Wu X., Chen L. Extraction of scandium with ionic liquid-based system // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 417. Art. 128081. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128081.

89. Киселёв А. В., Кирсанов А. Ю., Лосев К. С. Исследование экстракции скандия(III) ди-2-этилгексилфосфиновой кислотой из хлоридных растворов // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1289–1295.

90. Резник А. М., Павленко В. С., Власова Л. Г. Экстракция скандия(III) из сернокислых растворов с использованием ТВР // Радиохимия. 1979. Т. 21. № 2. С. 178–182.

91. Корепанова Д. А., Волкова Е. С., Горбаткова С. А. Сорбционное извлечение скандия с использованием твёрдых экстрагентов на основе крон-эфиров: дипломная работа. Екатеринбург: УрФУ, 2017. 85 с.

92. Kudryavtsev A. V., Ezhov V. M., Vinokurov S. E. Extraction of scandium using Cyanex 272 and TBP from chloride solutions // Advanced Materials Research. 2013. Vols. 807–809. P. 2440–2445. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.807–809.2440.[4].

93. Popov A. P., Grigor'ev M. S., Smirnova L. M. Chelating extraction of scandium with hydroxyarylaldoximes // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2002. Vol. 251. No. 1. P. 111–115. DOI: 10.1023/A:1014983413515.

94. Власова Л. Г., Калинин А. Ю., Протасов Е. В. Экстракция скандия оксидфосфином ТОРО из азотнокислых растворов // Радиохимия. 1984. Т. 26. № 4. С. 465–469.

95. Хохлов А. В., Брагина И. М., Черкашин А. Ю. Использование РС-88А для разделения скандия и редкоземельных элементов // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 6. С. 558–563.

96. Ross J. R., Rosenbaum J. B. Reconnaissance of scandium sources and recovery of scandium from uranium mill solutions // U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations. 1962. No. 6064.

97. Dalvi M. B., Khopkar S. M. Solvent extraction of scandium from malonic acid with high molecular weight amines // Talanta. 1979. Vol. 26. No. 9. P. 892–894. DOI: 0.1016/0039-9140(79)80273-8.

98. Vibhute C. P., Khopkar S. M. Separation of scandium(III) as citrate complex by extraction with Aliquat 336S // Indian Journal of Chemistry. Section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry. 1985. Vol. 24. No. 5. P. 444–446.

99. Зайцева А. Д., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н., Смакотина В. В., Рублева С. А. Извлечение скандия из сернокислых растворов с помощью импрегнатов на основе активированных углей и смеси Д2ЭГФК и ТБФ // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 32. № 12. С. 60–61.

100. Shaban A. M. [и др.] Extraction and separation of scandium(III) using impregnated resins with D2EHPA // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 361. Art. 119543. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119543.

101. Соколова Ю. В. Некоторые закономерности извлечения Sc(III) фосфорсодержащими ионитами // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 4. С. 583–588.

102. Пьяе П. А., Трошкина И. Д., Веселова О. А., Давидович Ю. А., Цюрупа М. П., Даванков В. А. Сорбция скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 1. С. 45–53.

103. Пироженко К. Ю., Соколова Ю. В., Теселькина А. Э., Глинская И. В. Сорбционное извлечение скандия из сернокислых растворов сферически гранулированным фосфатом титана // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 306–312.

104. Song J. [и др.] Selective extraction of scandium from red mud leachate using organophosphorus extractants // Molecules. 2021. Vol. 26. No. 15. Art. 4531. DOI: 10.3390/molecules26154531.

105. Kauczor H. W., Meyer A. Structure and Properties of Levextrel Resins // Hydrometallurgy. 1978. Vol. 3. No. 1. P. 65–73. DOI: 10.1016/0304-386X(78)90007-5.

106. Korovin V., Shestak Y., Pogorelov Y., Cortina J. L. Solid Polymeric Extractants (TVEX). Synthesis, Extraction Characterization, and Applications for Metal Extraction Processes // ChemInform. 2009. Vol. 40. No. 45. Art. no 200927276. DOI: 10.1002/chin.200927276.

107. Шаталов В. В., Никонов В. И., Соловьева Л. Г., Паршин А. П. Производство соединений скандия при комплексной переработке различных руд // ВНИИХТ 50 лет: юбилейный сборник трудов. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2001. С. 307–311.

108. Korovin V., Shestak Y. Scandium Extraction from Hydrochloric Acid Media by Levextrel-Type Resins Containing Di-Isooctyl Methyl Phosphonate // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 95. No. 3–4. P. 346–349. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.05.011.

109. Beloussova N. V. [и др.] Solid-phase extraction of rare earth elements using impregnated polymeric resins // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. Vol. 89. No. 6. P. 1093–1098. DOI: 10.1134/S1070427216060203.

110. Широкова А. Г., Корякова О. В., Яценко С. П. Использование экстрагентов в капельно-жидком состоянии для извлечения скандия // Современные проблемы химии и технологии экстракции: сб. статей. М., 1999. Т. 2. С. 284–293.

111. Способ получения твёрдых экстрагентов для извлечения редких металлов из кислых растворов: пат. RU 2395529 C1 РФ, МПК C08F 212/08, C22B 59/00, C08F 2/24 / Широкова А. Г., Яценко С. П.; заявитель и патентообладатель ВНИИХТ УрО РАН «Институт химии твёрдого тела УрО РАН». № 2008146800/04; заявл. 26.11.2008; опубл. 27.07.2010, Бюл. № 21.

112. Твёрдый экстрагент для извлечения скандия и способ его получения: пат. RU 2487184 C1 РФ, МПК C22B 59/00, C22B 3/26, C08F 2/00 / Широкова А. Г., Яценко С. П.; заявитель и патентообладатель ИХТТ УрО РАН «Учреждение Российской

академии наук Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН». № 2011144755/02; заявл. 03.11.2011; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 19.

113. Способ извлечения скандия из скандийсодержащих растворов, твёрдый экстрагент (ТВЭКС) для его извлечения и способ получения ТВЭКСа: пат. RU 2417267 C1 РФ, МПК C22B 59/00, C22B 3/24, C22B 3/26, C08F 2/00 / Горохов Д. С., Попонин Н. А., Кукушкин Ю. М., Казанцев В. П.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Далур». № 2009134931/02; заявл. 17.09.2009; опубл. 27.04.2011, Бюл. № 12.

114. Zhang W. Z., Koivula R., Wiikinkoski E. Efficient and Selective Recovery of Trace Scandium by Inorganic Titanium Phosphate Ion-Exchangers from Leachates of Waste Bauxite Residue // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2017. Vol. 5. No. 4. P. 3589–3598. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02870.

115. Cao X., Zhang T.–a., Zhang W., Lv G. Solvent Extraction of Sc(III) by D2EHPA/TBP from the Leaching Solution of Vanadium Slag // Metals. 2020. Vol. 10. No. 6. Art. 790. DOI: 10.3390/met10060790.

116. Широкова А. Г., Корякова О. В., Яценко С. П. Мониторинг экстракционных процессов в твёрдых экстрагентах // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 2. С. 127–130.

117. Daminescu D., Duteanu N., Ciopec M., Negrea A., Negrea P., Nemeş N. S., Pascu B., Ianăşi C., Cotet L. Adsorption of Scandium Ions by Amberlite XAD7HP Polymeric Adsorbent Loaded with Tri-n-octylphosphine Oxide // Molecules. 2024. Vol. 29. No. 7. Art. 1578. DOI: 10.3390/molecules29071578.

118. Zhang G. F., Yan P., Yang Q. R. Experimental Study on Extraction of Scandium from Hydrochloride Acid Leaching Liquid in TBP // Advanced Materials Research. 2013. Vols. 807–809. P. 2440–2443. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.807–809.2440.

119. Toli A., Mikeli E., Marinos D., Balomenos E., Panias D. Assessing the Efficiency of Ion Exchange Resins for the Recovery of Scandium from Sulfuric Acid Leaching Solutions // Separations. 2023. Vol. 10. No. 7. Art. 366. DOI: 10.3390/separations10070366.

120. Свирский М. В., Рычков В. Н., Смирнова Т. Н. Сорбция скандия и тория из сернокислых растворов ионообменными смолами // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 9. С. 50–56.

121. Окилов А. М., Боталов А. А., Рычков В. Н. Извлечение скандия из растворов янтарной кислоты сорбцией на фосфорсодержащих смолах // Технология редких и рассеянных элементов. 2021. № 2. С. 29–36.

122. Рычков В. Н., Смирнова Т. Н., Титова Е. М. Кинетика сорбции скандия из сернокислых растворов титанового производства // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2174. No. 1. Art. 020189. DOI: 10.1063/1.51284.

123. Troshkina I. D., Marchenko M. V., Wai Moe Aung [et al.] Sorption of Scandium from Sulfuric-Chloride Solutions by Activated Carbons // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2019. Vol. 60. No. 6. P. 646–651. DOI: 10.3103/S1067821219060038.

124. Komnitsas K., Zaharaki D., Bartzas G., Alevizos G. Adsorption of Scandium and Neodymium on Biochar Derived after Low-Temperature Pyrolysis of Sawdust // Minerals. 2017. Vol. 7. No. 10. Art. 200. DOI: 10.3390/min7100200.

125. Schwarzenbach L. [и др.] Kinetics of Sc^{3+} sorption onto oxidized carbon nanotubes: modeling and mechanisms // Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly. 2019. Vol. 150. No. 8. P. 1149–1156. DOI: 10.1007/s00706-019-02472-w.

126. Su W., Tan X., Wang Z. Critical applications of scandium and progress in the extraction of different scandium resources // E3S Web of Conferences. 2024. Vol. 520. Art. 03001. DOI: 10.1051/e3sconf/202452003001.

127. Watanabe H., Asano S., Murase K. Kinetics Study of Adsorption Behaviors of Trivalent Metal Ions onto Chelating Resin: Comparison between Scandium(III) and Other Metal Ions // Materials Transactions. 2024. Vol. 65. No. 1. P. 61–70. DOI: 10.2320/matertrans.M-M2023813.

128. Su X., Liu H., Li H., Zhou Y., Bai R., Yu Q. Highly Selective Recovery of Scandium over Aluminum from Sulfuric Acid Leaching Solution of Red Mud Using Ionic Liquids // ACS Omega. 2026. Vol. 11. No. 14. P. 21722–21729. DOI: 10.1021/acsomega.5c10044.

129. Mao S., Huang K., Lu Y., Shan X., Dong H., Zhai R., Zhou T. Selectively recovering scandium from red mud by a combination process of sulfation roasting and

water leaching // Minerals Engineering. 2025. Vol. 228. Art. 109357. DOI: 10.1016/j.mineng.2025.109357.

130. Zhou J., Ma S., Chen Y., Ning S., Wei Y., Fujita T. Recovery of scandium from red mud by leaching with titanium white waste acid and solvent extraction with P204 // Hydrometallurgy. 2021. Vol. 204. Art. 105724. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105724.

131. Method for preparing scandium fluoride: patent CN102153128A. Application CN2011101387380A: filed 26.05.2011: published 17.08.2011.

132. Zhang L., Wang Y., Chen H. Advances in fluoride technologies for scandium purification // Journal of Rare Earths. 2015. Vol. 33. No. 8. P. 873–881. DOI: 10.1016/S1002–0721(14)60146–2.

133. Li Y., Zhou J., Xu K. Thermal conversion of Sc_2O_3 with NH_4HF_2: phase evolution and purity // Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2017. Vol. 27. No. 4. P. 812–819. DOI: 10.19476/j.ysxh.1004–5855.2017.04.019.

134. Wang H., Liu Z., Sun D. Wet chemical preparation of high-purity ScF_3 via ammonium fluorides // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 162. P. 86–92. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.12.007.

135. Chen X., Hu J., Fang M. Controlled calcination of ScF_3 to Sc_2O_3 and phase stability issues // Rare Metals. 2018. Vol. 37. No. 2. P. 135–142.

136. Liu J., Tang Q., Zhao W. Solvent extraction and fluoride crystallization of scandium from TiO_2 waste acid // Journal of Rare Earths. 2019. Vol. 37. No. 5. P. 567–574. DOI: 10.1016/j.jre.2018.10.016.

137. Li F. C., Li X., Shi L., Li X., Liang D., Wei Y., Fujita T. Solvent extraction of scandium from leaching solution of red mud roasted with ammonium sulfate using D2EHPA/TBP // Journal of Rare Earths. 2024. Vol. 42. No. 10. P. 1943–1949. DOI: 10.1016/j.jre.2023.12.010.

138. Zhong Y., Ning S., Wang X., He C., Fujita T., Hamza M. F., Wei Y. Highly efficiently selective separation of zirconium from scandium by TRPO modified adsorbent // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11. No. 3. Art. 109906. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109906.

139. Peters E. M., Kaya Ş., Dittrich C., Forsberg K. Recovery of Scandium by Crystallization Techniques // Journal of Sustainable Metallurgy. 2019. Vol. 5. P. 48–56. DOI: 10.1007/s40831-019-00210-4.

140. Peters E. M., Svärd M., Forsberg K. Solubility of Ammonium Metal Fluorides in Aqueous Ethanol Mixtures–Implications for Scandium Recovery by Antisolvent Crystallization // RSC Advances. 2023. Vol. 13. No. 5. P. 1288–1294. DOI: 10.1039/D2RA07516D.

141. Li Z., Wei Y., Li X., Zhang Y., Li F. Study on the Fluorination Process of Sc_2O_3 by NH_4HF_2 // Materials. 2023. Vol. 16. № 17. Art. 5984. DOI: 10.3390/ma16175984.

142. EU – Compounds of rare–earth metals, of yttrium or of scandium or mixtures of these metals – Market analysis, forecast, size, trends and insights [Электронный ресурс] / IndexBox. – Режим доступа: https://www.indexbox.io/blog/compounds–of–rare–earth–metals–european–union–market–overview–2024–1/ (дата обращения: 25.01.2026).

143. Zhang, W., Pei, L., & Ma, B. The current status of scandium supply projects and their technical challenges [Электронный ресурс] // ResearchGate. 2016. URL: https://www.researchgate.net/publication/318381192_THE_CURRENT_STATUS_OF_SCANDIUM_SUPPLY_PROJECTS_AND_THEIR_TECHNICAL_CHALLENGES (дата обращения: 13.07.2025).

144. Путилов А. В., Шаталов В. В. Сырьевая база развивающейся атомной энергетики: радиоактивные элементы // Цветные металлы. 2006. № 9. С. 102–108.

145. Li D., Wang C. Solvent extraction of scandium(III) by Cyanex 923 and Cyanex 925 // Hydrometallurgy. 1998. Vol. 48. No. 3. P. 301–312. DOI: 10.1016/S0304–386X(97)00080–7.

146. Способ получения скандийсодержащих концентратов: пат. RU 2048564 C1 РФ / Кудрявский Ю. П., Волков В. В., Колесников В. М. [и др.]. Заявл. 14.10.1992; опубл. 27.11.1995, Бюл. № 32.

147. Спoршева Т. М., Кочеткова Н. В., Лайнер Ю. А. Извлечение редких металлов из техногенных отходов // Комплексное использование минерального сырья. 1990. № 6. С. 44–48.

148. Яценко С. П., Сабирзянов Н. А., Пасечник Л. А., Пягай И. Н. [и др.] Комплексная переработка красного шлама с извлечением скандия // Экология и промышленность России. 2012. № 11. С. 2–5.

149. Hengevoss D., Misev V., Feigl V., Fekete-Kertész I., Molnár M., Balomenos E., Davris P., Hugi C., Lenz M. Life cycle assessment of a novel production route for scandium recovery from bauxite residues // Cleaner Waste Systems. 2024. Vol. 7. Art. 100129. DOI: 10.1016/j.clwas.2024.100129.

150. Вайлерт А. В., Пягай И. Н., Кожевников В. Л., Пасечник Л. А., Яценко С. П. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка красного шлама // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 34–38.

151. Медянкина И. С., Пасечник Л. А., Пягай И. Н., Сабирзянов Н. А., Яценко С.П. Эффективный способ масштабного получения соединений скандия из отхода глиноземного производства // Физика. Технологии. Инновации. 2015. С. 155–160.

152. Смышляев В. Ю. О попутной добыче скандия из продуктивных растворов подземного выщелачивания на Далматовском месторождении урана // Горный журнал. 2017. № 8. С. 28–32. DOI: 10.17580/gzh.2017.08.05.

153. Способ попутного получения концентрата скандия из растворов выщелачивания урана: пат. RU 2813590 C1 РФ. Заявители и патентообладатели: Рычков В. Н. [и др.]. Заявл. 02.08.2022; опубл. 13.02.2024, Бюл. № 5.

154. Smirnov A. L., Titova S. M., Rychkov V. N., Bunkov G. M., Semenishchev V. S., Kirillov E. V., Poponin N. N., Svirsky I. A. Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2017. Vol. 312. No. 2. P. 277–283. DOI: 10.1007/s10967-017-5234-x.

155. Семушкин А. М., Яковлев В. А., Иванова Е. В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л. : Химия, 1980. 96 с.

156. Углянская В. А. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж : ВГУ, 1989. 205 с. 208.

157. Курегян А. Г., Печинский С. В. ИК-спектрометрия: теория и практика метода : Электронное учебно–методическое пособие. Казань : ООО «БУК», 2023. 80 с.

158. Солдатов В.С., Бычков В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника. 1988. 358 с. ISBN 5-343-00242-0.

159. Matovic L.L., Vukelic N.S., Jovanovic U.D., Kumric K.R., Krstic J.B., Babic B.M., Dukic A.B. Mechanochemically improved surface properties of activated carbon cloth for the removal of As(V) from aqueous solutions // Arab. J. Chem. 2016. V. 12. № 8. P. 4446–4457. DOI:10.1016/j.arabjc.2016.07.004.

160. Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // Trans. Inst. Chem. Eng. 1998. V. 76. P. 332–340. DOI: 10.1205/095758298529696.

161. Weber W. J. Jr., Morris J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution // J. Sanit. Eng. Div., Am. Soc. Civ. Engrs. 1963. V. 89. P. 31–59. DOI: 10.1061/JSEDAI.0000430.

162. Зельдович Я.Б. К вопросу о механизме каталитического окисления окиси углерода на двуокиси марганца // Журн. прикл. химии. 1935. Т. 6. С. 234–242.

163. Chien S.H., Clayton W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1980. V. 44. P. 265–268. https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x.

164. You X., Farrana A., Guaya D., Valderrama C., Soldatov V., Cortina J.L Phosphate removal from aqueous solutions using a hybrid fibrous exchanger containing hydrated ferric oxide nanoparticles // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. Vol. 4. P. 388–397.

165. Смышляев Д. В. Разработка и исследование твёрдых экстрагентов для извлечения скандия из сернокислых растворов : дис. канд. хим. наук. Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 2022. 153 с.

166. Межов Э.А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований. Москва: Атомиздат. 1977. С. 121.

167. Волков В. П. Сорбционные процессы действующих производств / В. П. Волков. Москва: Руда и металлы, 2014. 159 с. ISBN 978-5-98191-076-0.

168. Ahmed H. R., Kayani K. F., Ealias A. M., Hama Aziz K. H. A Comprehensive Review of Forty Adsorption Isotherm Models: An In-depth Analysis of Ten Statistical Error Measures // Water, Air, & Soil Pollution. 2025. Vol. 236. No. 6. Art. 346. DOI: 10.1007/s11270–025–07982–4.

169. Foo K. Y., Hameed B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // Chemical Engineering Journal. 2010. Vol. 156. No. 1. P. 2–10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

170. Al-Ghouti M. A., Da'ana D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 393. Art. 122383. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.

171. Kober R., Schwaab M., Steffani E., Barbosa-Coutinho E., Pinto J. C. D-optimal experimental designs for precise parameter estimation of adsorption equilibrium models: initial concentration and solvent volume to adsorbent mass ratio as independent variables // Adsorption. 2021. Vol. 27. No. 7. P. 1013–1022. DOI: 10.1007/s10450-021-00325-9.

172. Kaya S., Peters E. M., Forsberg K., Dittrich C., Stopic S., Friedrich B. Scandium Recovery from an Ammonium Fluoride Strip Liquor by Anti-Solvent Crystallization // Metals. 2018. Vol. 8. No. 10. Art. 767. DOI: 10.3390/met8100767.

Приложение 1.

УТВЕРЖДАЮ
/Генеральный директор АО
«ВНИПИпромтехнологии»
Гладышев А.В.
«22» января 2024 г.

УТВЕРЖДАЮ
/Генеральный директор
АО «Далур»
Ежуров Л.О./
«05» февраля 2024 г.

АКТ

О проведении полупромышленных циклических испытаний извлечения скандия из насыщенного ТВЭКС и сорбционной переработки полученного десорбата с получением оборотного десорбирующего раствора и кондиционных соединений скандия

Комиссия в составе: Начальник производственного отдела-заместитель директора по производству Лавров А.С. – АО «Далур»; Начальник научно-исследовательского отдела комплексной переработки сырья Соловьев А.А. – АО «ВНИПИпромтехнологии» составила настоящий акт о том, что в результате проведения научно-исследовательской работы получены следующие результаты.

В период с 15.05.2023 г. по 15.11.2023 г. был осуществлен монтаж полупромышленной сорбционной установки с последующим проведением полупромышленных циклических испытаний извлечения скандия из насыщенного ТВЭКС, включающих десорбцию скандия из ТВЭКС раствором фтористоводородной кислоты, сорбцию скандия из фтористоводородного десорбата слабоосновным анионитом с последующей карбонатной десорбцией, при этом фтористоводородный раствор после извлечения скандия оборачивался на этап десорбции ТВЭКС. Испытания в циклах проводили с использованием производственного насыщенного ТВЭКС АО «Далур» и анионита Seplite CT20 производства Sunresin.

Десорбция скандия из ТВЭКС проводилась в двух сорбционных колоннах – по 9 дм^3 каждая. За 6 циклов испытаний с использованием оборотного десорбирующего раствора переработано 100 дм^3 ТВЭКС и получено 100 дм^3 фтористоводородного десорбата. В сорбционно-десорбционных циклах с применением слабоосновного анионита получено 2,4 дм^3 аммонийно-карбонатного десорбата скандия и 2 дм^3 десорбата скандия на основе карбоната калия.

Из аммонийно-карбонатного десорбата осаждением серной кислотой получены образцы кондиционного трифторида скандия.

Из десорбата на основе карбоната калия осаждением получен образец моногидроксида скандия и, после однократного оксалатного переосаждения, кондиционный оксид скандия.

Экспериментально подтверждены значения степени чистоты получаемого скандиевого продукта в соответствии с требованиями ОК «Русал» для трифторида скандия и СкО-3 ТУ 48-4-417-87 для оксида скандия. В ходе испытаний отработаны и оптимизированы режимы операций десорбции скандия из ТВЭКС, сорбции скандия из плавиковокислого десорбата слабоосновным анионитом, промывки насыщенного анионита, десорбции скандия из анионита и осаждения кондиционных скандиевых продуктов, показано высокое сквозное извлечение (более 95%), подтверждена возможность получения кондиционных продуктов и использования технологических растворов в оборотах технологии. Научно-исследовательская работа проводилась при участии Андреевой С.И. – соискателя РХТУ им. Д.И. Менделеева.

От АО «ВНИПИпромтехнологии»:
Начальник НИО – 32
Соловьев А.А. /

От АО «Далур»:
Начальник производственного отдела
Лавров А.С. /

Приложение 2.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 854 951** (13) **C2**

(51) МПК
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)
C01F 17/13 (2020.01)
C01F 17/212 (2020.01)
C01F 17/253 (2020.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
***C22B 59/00** (2025.01); **C22B 3/24** (2025.01); **C01F 17/13** (2025.01); **C01F 17/212** (2025.01); **C01F 17/253** (2025.01)*

(21)(22) Заявка: **2024118203, 26.06.2024**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.06.2024

Дата регистрации:
22.01.2026

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **26.06.2024**

(43) Дата публикации заявки: **26.12.2025** Бюл. № 36

(45) Опубликовано: **22.01.2026** Бюл. № 3

Адрес для переписки:
641750, Курганская обл., Далматовский муниципальный окр., с. Уксянское, ул. Лесная, 1, АО "Далур"

(72) Автор(ы):
Ежуров Динис Олегович (RU),
Лавров Антон Сергеевич (RU),
Андреева Софья Иннокентьевна (RU),
Мешков Евгений Юрьевич (RU),
Соловьев Алексей Александрович (RU),
Татарников Алексей Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Акционерное общество "Далур" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **ПИРОЖЕНКО К.Ю. Сорбционное извлечение скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2016, с. 52-109. RU 2731951 C2, 09.09.2020. RU 2694866 C1, 17.07.2019. RU 2684663 C1, 11.04.2019. EP 3369097 B1, 29.06.2022. СОКОЛОВА Ю.В. и др. Сорбция** (см. прод.)

RU 2854951 C2

RU 2854951 C2

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СКАНДИЙСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии и металлургии, а именно к технологии извлечения скандия из техногенных и продуктивных скандийсодержащих растворов - маточных растворов от сорбции урана при добыче урана методом скважинного подземного выщелачивания. Способ включает сорбцию скандия фосфорсодержащим ионитом и десорбцию скандия фторидным раствором. Регенерированный фосфорсодержащий ионит возвращают на операцию сорбции скандия. Скандий извлекают из фторидного десорбата сорбцией анионитом с получением насыщенного скандием анионита и раствора, который насыщают фторидным реагентом и повторно направляют на операцию десорбции скандия из фосфорсодержащего ионита. Насыщенный скандием анионит промывают, скандий из промытого анионита десорбируют и осуществляют осаждение трифторида скандия или оксигидроксида скандия из десорбата. При этом для сорбции скандия из фторидного раствора используют низкоосновный анионит, содержащий в качестве ионообменных групп первичные аминогруппы. Обеспечивается снижение безвозвратных и оборотных потерь скандия, сокращение числа операций, сокращение расхода дорогостоящих реагентов. 7 з.п. ф-лы, 10 ил., 10 пр.

(56) (продолжение):
скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок. Сорбционные и хроматографические процессы, 2015, Т. 15, Вып. 4, с.563-570.

RU 2854951 C2

RU 2854951 C2

Приложение 3.



April 3-5

RARE MET 2024

The 3rd International Conference on Technologies, Properties and Applications of Rare Metals and Related Materials

GIREDMET
ROSATOM

ДИПЛОМ I СТЕПЕНИ

Андреева Софья Иннокентьевна

за лучший стендовый доклад

на тему:

«Сорбция урана из сернокислых растворов скважинного подземного выщелачивания в присутствии депрессирующих примесей»

в рамках работы III Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РЕДМЕТ-2024)

Председатель оргкомитета А. И. Голиней

Москва



Г. ЯКУТСК, РЕСПУБЛИКА САХА, 18-23 АВГУСТА, 2024

НТЦ РеаСиб

СОЮЗБЕТОН

ЗАВОД РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

ГХК

Certificate

Андреева С.И.

Принял(а) участие в VI МЕЖДУНАРОДНОМ СИМПОЗИУМЕ «ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОЛОГИИ, ДОБЫЧИ, РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ, РЕЗДКОЗЕМЕЛЬНЫХ, БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ» который состоялся с 18 по 23 августа 2024 года

Participated in the VI INTERNATIONAL SYMPOSIUM «FUNDAMENTAL ISSUES OF GEOLOGY, MINING SEPARATION OF RARE, RARE-EARHE, NOBEL METALS AND CREATION OF MODERN MATERIALS BASED ON THEM» which was held from August 18 to 23, 2024

Член-корреспондент РАН, д-р техн. наук, профессор, ген. дир. ФИЦ ЯНЦ СО РАН — М.П. ЛЕБЕДЕВ

Зам. председателя научного комитета, д-р хим. наук, дир. ИЦТВВиММ — В.И. САЧКОВ


РОСАТОМ
Открытый конкурс на лучший научно-технический доклад среди молодых работников и студентов ключевых вузов Росатома
ДИПЛОМ
за 2 место
Номинация
«Лучший научно-технический доклад»
среди молодых работников
Награждается
Андреева Софья Иннокентьевна
АО «ВНИПИпромтехнологии»
тема доклада:
Сорбционное извлечение скандия из растворов подземного выщелачивания урана АО «Далур» с получением кондиционных продуктов
Генеральный директор
АО «Концерн Росэнергоатом»
А.В. Шутиков
19 декабря 2024 г.


СЕРТИФИКАТ
ПРАВИТЕЛЬСТВО СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
XXIII УРАЛЬСКАЯ ГОРНОПРОМЫШЛЕННАЯ ДЕКАДА
Выдан Андреевой
Софье Иннокентьевне
в том, что она приняла очное участие
в работе XXX Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» с 03 по 04 апреля 2025 г., проводимой в рамках XXIII Уральской горнопромышленной декады Уральским государственным горным университетом (01-10 апреля 2025 г.)
И.о. ректора ФГБОУ ВО «УГГУ»
Батрак Г.Н.
Профессор ФГБОУ ВО «УГГУ»
Козин В.З.
Профессор ФГБОУ ВО «УГГУ»
Морозов Ю.П.
Екатеринбург-2025
приоритет2030
лидерами становятся


САХАЛИНТЕХ
САХГУ

Certificate

Софья Андреева

Принял(а) участие в REE: VII МЕЖДУНАРОДНОМ СИМПОЗИУМЕ ПО МАТЕРИАЛАМ И ТЕХНОЛОГИЯМ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ, ЭНЕРГО- И БИОБЕЗОПАСНОСТИ, РАЦИОНАЛЬНОМУ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЮ
который состоялся с 25 по 28 августа 2025 года

Participated in the REE: VII INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HEALTH CARE MATERIALS AND TECHNOLOGIES, ENERGY AND BIOSAFETY, AND ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
which was held from August 25 to 28, 2025

Ректор СахГУ, д-р физ.-мат. наук — А.С. САМАРДАК

Зам. председателя научного комитета, д-р хим. наук, дир. ИЦТВЗиММ — В.И. САЧКОВ

ТОМСКИЙ НИМЦ
НИИ ОНКОЛОГИИ ТОМСКОГО НИМЦ
НТЦ РеаСиб

ЮЖНО-САХАЛИНСК, РФ
25-28 АВГУСТА, 2025