

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (69)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

УДК 546.63

*М. М. МАТАЕВ*¹, *У. М. ЕСИМКАНОВА*¹, *М. Б. АЛЕХИНА*²,
*М. П. КОПБАЕВА*³, *А. В. БЕРЕЗОВСКИЙ*³, *А. Т. КУМАРБЕКОВА*³

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
ТОО «Институт высоких технологий», Алматы, Республика Казахстан

ВЫБОР СОРБЕНТА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

Аннотация. Для первичного концентрирования скандия из растворов многокомпонентного раствора как маточник сорбции урана используются фосфорсодержащие смолы. С этой целью были применены фосфорсодержащие иониты, как LewatitTP272, PuroliteAA-03, POLIONBMCC, LewatitTP 260 и AXIONIT ЭКО-10А. По результатам статического режима высокая степень извлечения скандия из маточника сорбции урана достигнута при сорбции и десорбции в статическом режиме ионитами Lewatit 272 (80,1 %) и Purolite AA-03 (75,6 %).

Ключевые слова: скандий, РЗМ, сорбция, статический режим, фосфорсодержащие иониты, ионный обмен.

Введение. В растворах, полученных при переработке урановых руд методом подземного выщелачивания, содержится ряд ценных компонентов. Это позволяет рассматривать такие растворы, с учетом их большого объема, как нетрадиционный промышленный источник добычи редких и редкоземельных металлов.

В результате расширения областей применения редких металлов необходимо увеличение объемов их производства и обеспечение соответствия товарной продукции спросу мирового рынка.

Наибольший практический интерес (как с точки зрения стоимости, так и существующей потребности [1, 2, 3]) представляет попутное извлечение из урансодержащих растворов таких редких металлов, как рений и скандий.

Доминирующее значение в технологии рения и скандия в настоящее время приобрели сорбционно-экстракционные методы [4], которые используются практически во всех действующих схемах получения этих металлов из рудного и вторичного сырья и обеспечивают высокие показатели по извлечению и качеству товарной продукции.

При гидрометаллургической переработке металлсодержащего сырья выбор реагентов, условий проведения процессов, их технологический режим и аппаратурное оформление определяются в первую очередь состоянием извлекаемых металлов в продуктивном растворе. Значительную роль при организации попутного извлечения редких металлов играет также их содержание в растворе, распределение по технологическим переделам переработки урана, объем перерабатываемых промпродуктов. В связи с этим, данная научно-исследовательская работа направлена на поиск

сорбентов. Выбор ионообменных смол должен основываться на анализе наиболее подходящих функциональных групп ионитов, имеющих более высокую емкость и коэффициент распределения по Sc(III), а также более высокие коэффициенты разделения для Al(III) и Y(III).

Фосфорсодержащие иониты являются наиболее эффективными сорбентами [5, 6, 7] для концентрирования скандия из растворов сложного многокомпонентного состава. Условно их можно разделить на три группы. Одна из них объединяет сорбенты, в которых содержатся однотипные ионогенные PO(OH)₂-группы, ко второй можно отнести сорбенты с P(OH)₂-группами и к третьей, условно, с разнотипными функциональными группировками: -P(OH)₂ и -COOH, O=P(OH)-NH-.

Первая группа сорбентов наиболее представительна и характеризуется повышенной прочностью по отношению к кислым растворам, достаточно высокой объемной емкостью по скандию. Сорбционная способность фосфорнокислых катионообменников по отношению Sc весьма высока в широком интервале концентраций кислот. Скандий образует весьма прочное соединение с фосфорнокислыми группами, которое не разрушается растворами H₂SO₄, HCl, HNO₃. В слабокислых растворах сорбционная способность скандия на фосфорсодержащих катионитах существенно понижается и при pH >3 в сорбционном процессе участвуют Sc(OH)²⁺- и Sc(OH)₂⁺-ионы. В таких растворах (pH>1) весьма значительно влияние солевого фона (KCl, NaCl) из-за конкурирующего действия ионов K⁺ и Na⁺.

В таблице 1 приведен список ионитов различных фирм-производителей с указанием их стоимости, которые были выбраны для проведения тестовых экспериментов по сорбции.

Таблица 1 – Данные о тестируемых для извлечения скандия смолах.

№	Наименование	Функциональная группа
I	<i>Эталон сравнения</i>	
1	LewatitTP 260 (Германия)	Аминометилфосфоновая кислота
II	<i>Тестируемые смолы</i>	
2	POLION BMCC(Китай)	Аминометилфосфорная
3	AXIONIT ЭКО-10А (Россия)	Аминометилфосфиновая
4	LewatitTP 272(Германия)	Триметилпентилфосфиновая кислота
5	Purolite AA-03 (Англия) (Puromet MTS 9580)	Производные фосфоновой кислоты

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по сорбции скандия в статическом режиме проводились на опытно-промышленном технологическом полигоне с использованием в качестве исходного раствора маточника сорбции урана. Химический состав МСУ цеха приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав МСУ

Элементы	Sc	U	pH	H ₂ SO ₄	Ce	La	Y	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	Th
Содержание, мг/дм ³	0,065	1,9	2	Не обн.	3,82	1,3	1,66	440	140	560	0,084

Подготовку ионитов к испытаниям проводили в соответствии с ГОСТ 10896-78.

Для тестовых экспериментов по сорбции в статических условиях использовалось объемное соотношение фаз 1000:1 и 50:1 соответственно. Длительность процессов соответственно составляла 24 ч.

5 мл ионита помещались в емкость с раствором МСУ (V – 5 л). Включалось механическое перемешивание. Время начала эксперимента фиксировалось. Отбор проб раствора для анализа в количестве 10 мл осуществлялся с определенной периодичностью: через 1, 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24 ч.

По окончании сорбции, ионит отделялся от раствора, маточные растворы (маточник сорбции и десорбаты) фракционно отбирались, анализировались на содержание скандия, РЗМ и примесей с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой серии ICAP-Q модель ICAP-Qc Thermo Fisher Scientific, Германия. Предел обнаружения прибора по Sc и РЗМ составляет 5 мкг/дм³.

Сорбционная емкость (Q) и степень десорбции (E) были рассчитаны по следующим формулам:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m},$$

где Q – сорбционная емкость, мг/г; E – степень десорбции, %; C₀ и C_e – исходная и равновесная концентрации элемента, мг/дм³; m – масса влажной смолы, г; V – общий объем раствора, дм³.

На рисунке 1 показана лабораторная установка, на которой была проведена сорбция и десорбция скандия в статическом режиме.

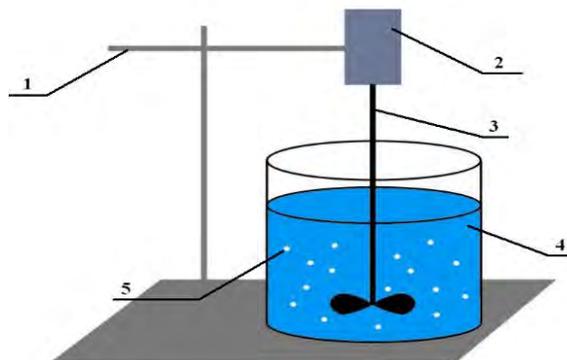


Рисунок 1 –
Установка по сорбции-десорбции
скандия в статическом режиме:
1 – штатив; 2 – двигатель;
3 – мешалка; 4 – МСУ; 5 – ионит

Данные анализа проб растворов, полученные при проведении экспериментов по сорбции скандия статическом режиме, обработаны, результаты исследований представлены в виде графиков сорбции и таблиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

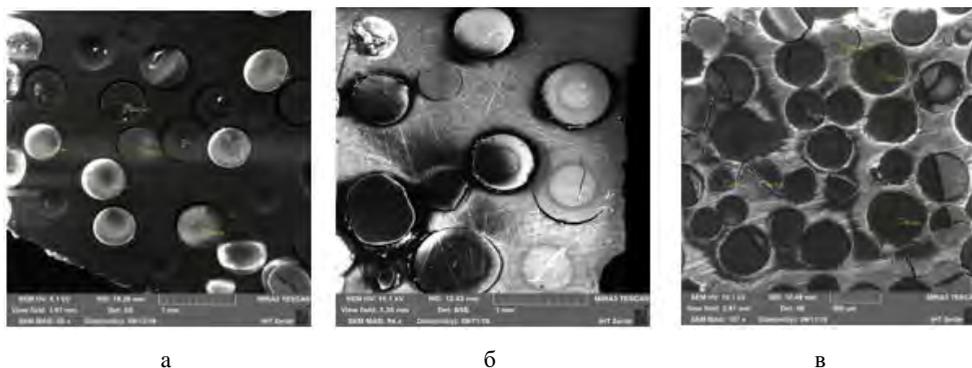
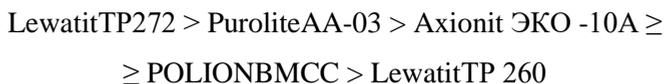


Рисунок 2 – СЭМ образца ионита:
а) AA-03; б) Lewatit TP 272; в) POLIONBMCC

На рисунке 3 представлен график с кинетическими кривыми сорбции скандия из МСУ в статическом режиме при использовании тестируемых ионитов TP260, BMCC, TP272, AA-03 и Axionit ЭКО -10А. По графику на рисунке 3 видно, что ионит марки Lewatit TP 272 наиболее эффективно сорбирует скандий из МСУ.

Последовательность, демонстрирующая снижение сорбционных свойств по скандию, выглядит следующим образом:



Надо отметить, что пробы растворов дополнительно были проанализированы на содержание Се, La, Y, как возможные конкуренты скандия при сорбции из МСУ, вследствие близости их химических свойств.

На рисунках 4–7 представлены графики кривых сорбции Се, La, Y из МСУ в статическом режиме.

Ход кривой на графиках рисунков 4–6 показывает, что, как и предполагалось, Се, Y, La совместно со скандием сорбируются из МСУ.

В таблице 3 приведены сравнительные данные экспериментальной сорбции скандия в статическом режиме с использованием ионитов тестируемых марок.

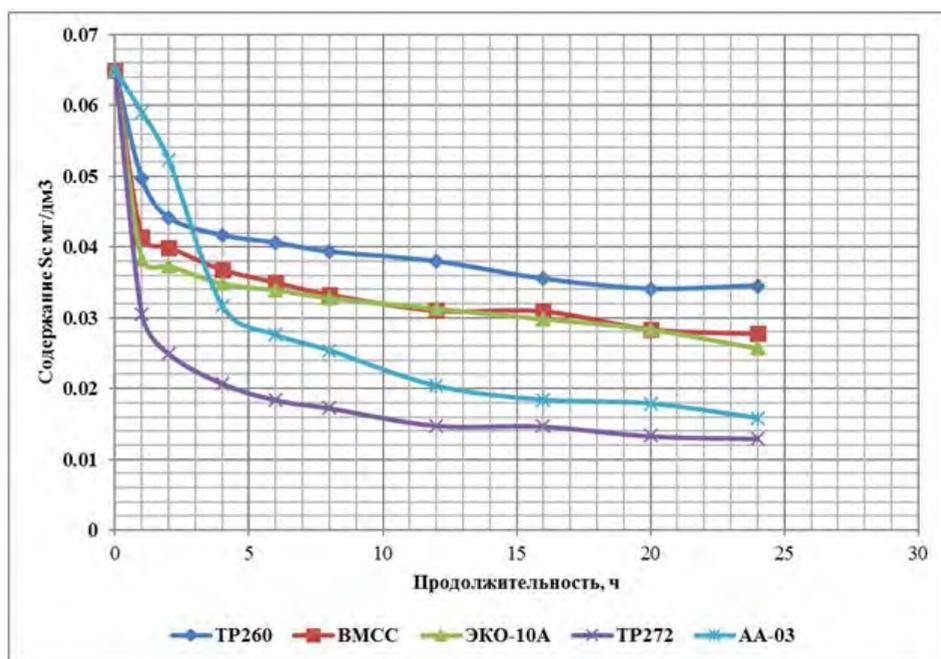


Рисунок 3 – Кинетические кривые сорбции Sc

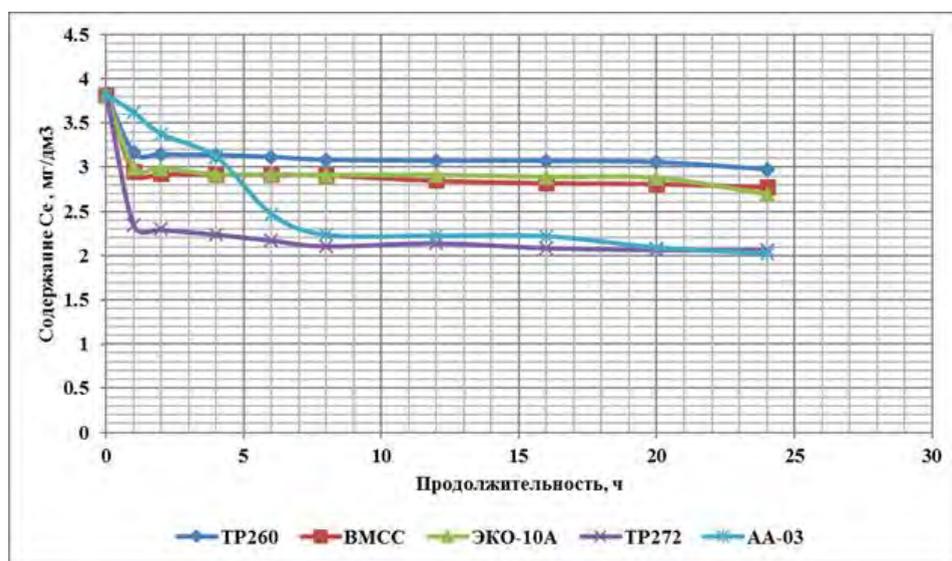


Рисунок 4 – Кинетические кривые сорбции Se

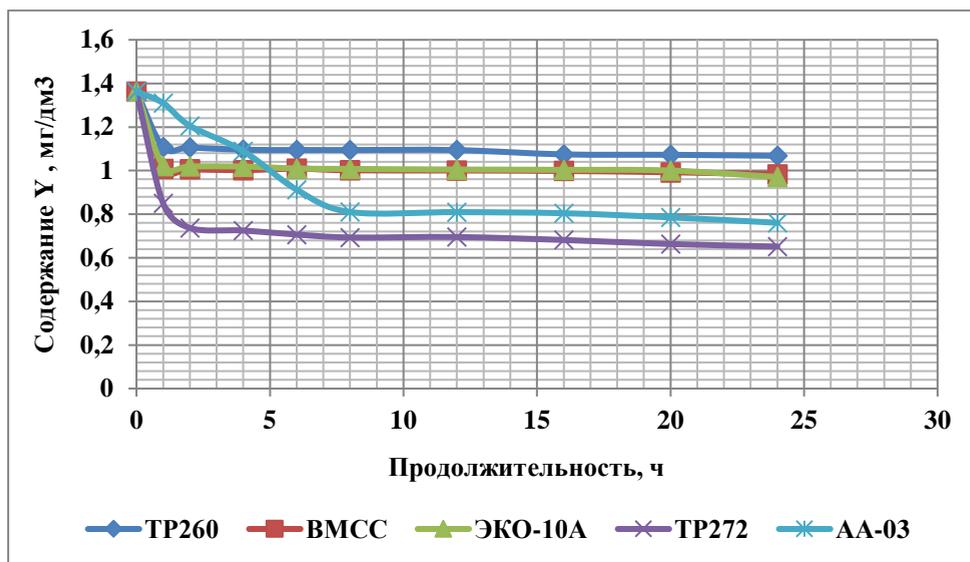


Рисунок 5– Кинетические кривые сорбции Y

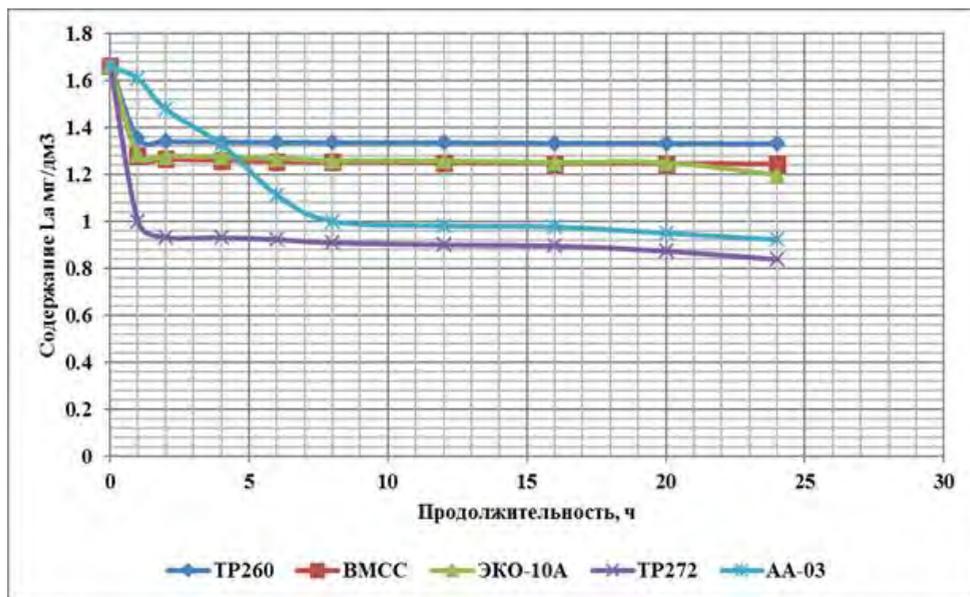


Рисунок 6 – Кинетические кривые сорбции La

Таблица 3– Сравнительные данные сорбции Sc, Ce, Y, La из МСУ в статическом режиме

№ п/п	Наименование	Емкость смолы, мг/мл				Степень извлечения, %			
		Sc	Ce	Y	La	Sc	Ce	Y	La
	Смолы								
1	ТР 260	0,03	0,840	0,300	0,330	46,91	22,09	21,65	19,81
2	ВМСС	0,037	1,040	0,380	0,420	56,37	27,30	27,87	25,12
3	ЭКО-10А	0,039	1,130	0,390	0,460	60,5	29,49	28,79	27,99
4	ТР272	0,052	1,760	0,710	0,820	80,1	46,01	52,20	49,50
5	АА-03	0,049	1,800	0,600	0,740	75,6	47,08	44,19	44,45

Анализ данных таблицы 3 показывает, что: приоритетно тестируемые иониты сорбировали скандий. Высокая степень извлечения скандия из МСУ достигнута при сорбции в статическом режиме ионитами Lewatit 272 (80,1 %) и Purolite АА-03 (75,6 %). Близкие по значению степени извлечения получены при использовании ионитов марок POLION ВМСС (56,37 %) и Ахionit ЭКО-10А (60,5 %). Наименьший показатель степени извлечения получен при сорбции скандия ионитом Lewatit ТР 260 (46,91 %), являющегося эталоном сравнения. Показатель степени извлечения церия, иттрия, лантана из МСУ на тестируемые иониты, примерно в 2 раза ниже по значению, чем у скандия.

Далее, насыщенные иониты были подвергнуты десорбции скандия раствором карбоната натрия (Na_2CO_3) с концентрацией – 200 г/дм³.

Результаты экспериментальной десорбции скандия в статическом режиме приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Степень десорбции Sc, Ce, Y, La раствором Na_2CO_3 - 200 г/дм³

№ п/п	Наименование смолы	Степень десорбции, %			
		Sc	Ce	Y	La
1	ТР 260	18,69	7,16	2,8	3,7
2	ВМСС	25,00	13,17	2,67	5,38
3	ЭКО-10А	43,9	8,53	2,99	3,39
4	ТР272	38,1	4,33	2,13	1,53
5	АА-03	36,45	4,23	2,74	5,17

Из данных таблицы 4 видно, что Sc по сравнению с Ce, Y, La с насыщенных ионитов карбонатным раствором десорбируются в большей степени. Как правило, полученные значения степени извлечения металла в раствор, достигнутые при десорбции в статическом режиме, используют только для выбора наиболее эффективной марки ионита. Более достоверные показатели получают при проведении десорбции в динамическом режиме.

Заключение. При выборе ионитов для дальнейшей работы по проверке сорбционных характеристик в динамике будем руководствоваться следующими правилами:

- 1) высокие сорбционные показатели по скандию;
- 2) низкие сорбционные показатели по основным нежелательным примесям, в особенности генетически привязанным РЗМ, также Се, Y, La.

Как показывают результаты наиболее подходящие смолы по степени сорбции являются смола AA03 (75,6 %) и Lewatit TP272 (80,1 %). При этом степень десорбции смол: Lewatit TP272 – 38,1%, AA03 – 36,45%.

По смоле AA03 мы не можем видеть лучшие характеристики по скандию, но по основным примесям эта смола удовлетворяет нашим правилам.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Skotnicová K., Burkhanov G.S., Čegan T., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Životský O., Prokofev P.A., Kursa M., Juřica J., Koshkid'ko Yu. H Optimizing the microstructure of sintered Nd-Fe-B magnets via the application of scandium hydride // *DrulisIOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1134 (2018) 012055.

[2] Lipilin A.S. (2007). Lin Paul B (ed) *Ceramic materials research trends*. NewYork: Nova Publisher. P. 139-158.

[3] Hedrick J.B. (2010) *Mineral commodity summaries 2008: scandium*. US Geol Surv 3:124-125.

[4] Molchanova T.V., Akimova I.D., Tatarnikov A.V. Ion-Exchange Methods of Scandium Recovery from the Ores of the Tomtor Deposit // *Russian Metallurgy (Metally)*. Vol. 2019. P. 674-679 (2019). Citethisarticle33 Accesses.

[5] Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок. Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва.

[6] Лейнин Д.А. Синтез и свойства фосфорсодержащих сорбентов / Д.А Лейнин, В.С. Рагайчак // *Итоги науки, серия Химия. Химия и технология высокомолекулярных соединений*. – 1971. – Т. 3. – С. 66-137.

[7] Rychkov V.N., Smirnov A.L., Nalivayko K.A. ^{а)}, Titova S.M., and Kirillov E.V. Kinetics of scandium sorption by phosphorus-containing ion exchanger purolite D5041 from hydrolysis sulfuric acid from titanium dioxide production // *AIP Conference Proceedings* 2174, 020054 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5134205>

[8] ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 7 с.

[9] Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.

REFERENCES

[1] Skotnicová K., Burkhanov G.S., Čegan T., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Životský O., Prokofev P.A., Kursa M., Juřica J., Koshkid'ko Yu. H Optimizing the microstructure of sintered Nd-Fe-B magnets via the application of scandium hydride // *DrulisIOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1134 (2018) 012055.

[2] Lipilin A.S. (2007). Lin Paul B (ed) *Ceramic materials research trends*. NewYork: NovaPublisher. P. 139-158.

[3] Hedrick J.B. (2010) *Mineral commodity summaries 2008: scandium*. US Geol Surv 3:124-125.

[4] Molchanova T.V., Akimova I.D., Tatarnikov A.V. Ion-Exchange Methods of Scandium Recovery from the Ores of the Tomtor Deposit // *Russian Metallurgy (Metally)*. Vol. 2019. P. 674-679 (2019). Citethisarticle33 Accesses.

[5] Sokolova Yu.V., Pirozhenko K.Yu. Sorption of scandium from sulfate solutions using industrial grade phosphorus-containing ion exchangers. National Research Technological University "MISiS", Moscow.

[6] Leynin D.A. Synthesis and properties of phosphorus-containing sorbents / D.A. Leynin, V.S. Rataichak // Results of science, series Chemistry. Chemistry and technology of macromolecular compounds. 1971. Vol. 3. P. 66-137.

[7] Rychkov V.N., Smirno v A.L., Nalivayko K.A.^{a)}, Titov a S.M. and Kirillov E.V. Kinetics of scandium sorption by phosphorus-containing ion exchanger purolite D5041 from hydrolysis sulfuric acid from titanium dioxide production // AIP Conference Proceedings. 2174, 020054 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5134205>

[8] GOST 10896-12. Ionites. Test Preparation. M.: IPK Standards Publishing House, 1999. 7 p.

[9] Komissarova L.N. Inorganic and analytical chemistry of scandium. M.: Editorial URSS, 2001. 512 p.

Резюме

*М. М. Матаев, У. М. Есимканова, М. Б. Алехина,
М. П. Копбаева, А. В. Березовский, А. Т. Құмарбекова*

СКАНДИЙДІ МУЛЬТИКОМПОНЕНТТІК ҚҰРАМДЫ ЕРІТІНДІДЕН БӨЛІП АЛУҒА СОРБЕНТ ТАҢДАУ

Мультикомпонентті ерітінділерден скандийді уранды сорбциялау ерітіндісінен шығарып алу үшін құрамында фосфоры бар шайырлар қолданылады. Осы мақсатта құрамында фосфор ион алмастырғыштар, мысалы, Lewatit TP272, Purolite AA-03, Axionit ЭКО -10А, POLION ВМСС, Lewatit TP 260 қолданылды. Статикалық режимнің нәтижелері бойынша уран сорбциясының ерітіндісінен скандийді алудың келесі дәрежесіне қол жеткізілді; Lewatit 272 (сорбциялану дәрежесі – 80,1 %) и Purolite AA-03 (сорбциялану дәрежесі – 75,6 %).

Түйін сөздер: скандий, сирек кездесетін металдар, сорбция, статикалық режим, құрамында фосфор бар ион алмастырғыштар, ион алмасу.

Summary

*M. M. Mataev, U. M. Yessimkanova, M. B. Alekhina,
M. P. Kopbaeva, A. V. Berezovskiy, A. T. Kumarbekova*

SELECTION OF SORBENT FOR SCANDIUM CONCENTRATION FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS

For the primary concentration of scandium from solutions of a multicomponent solution, phosphorus-containing resins are used as a mother liquor for sorption of uranium. For this purpose, phosphorus-containing ion exchangers such as Lewatit TP272, Purolite AA-03, POLION ВМСС, Lewatit TP 260 and AXIONIT ECO-10A were used. According to the results of the static mood, a high degree of scandium extraction from the mother liquor of uranium sorption was achieved during sorption and desorption in the static mood by Lewatit 272 (80.1%) and Purolite AA-03 (75.6%) ion exchangers.

Key words: scandium, rare-earth metals, sorption, static mode, phosphorus-containing ion exchangers, ion exchange.