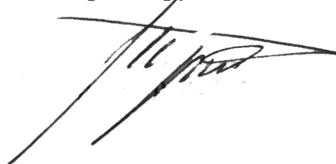


На правах рукописи



**Пироженко Кирилл Юрьевич**

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ВОЗВРАТНЫХ  
РАСТВОРОВ СКВАЖИННОГО ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ  
УРАНА**

**Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов**

**Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук**

**Москва 2016**

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

**Научный руководитель:**

Соколова Ю.В.

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник кафедры Общей и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

**Официальные оппоненты:**

Резник А.М

доктор химических наук, профессор кафедры ХитРРЭ им. К.А.Большакова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Московский технологический университет" (МИТХТ им. М.В. Ломоносова).

Галиева Ж.Н.

кандидат технических наук, заместитель генерального директора по науке ООО «ЛИТ» ГК «СКАЙГРАД»

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Защита состоится 15 июня 2016 г. в 12:00 часов в аудитории К-214 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу 119049, Москва, Ленинский пр., д. 4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Лобова Т.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** В настоящее время в России и в мире наблюдается устойчивый интерес к проблеме получения соединений скандия из различных видов минерального и техногенного сырья, который связан с перспективами применения этих соединений в производстве новых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками (топливных элементов, люминофоров, лазеров, и др.). В зависимости от назначения скандий используют в виде ряда соединений различной квалификации. Широкое использование скандия сдерживается высокой ценой из-за малых объемов его производства, низкого содержания в сырье, а также сложности технологических схем его извлечения.

В качестве источника скандия представляет интерес сернокислый возвратный раствор скважинного подземного выщелачивания (СПВ) урана с содержанием скандия 1-2 мг/л. Методом СПВ перерабатывают руды с содержанием урана 0,01–0,03%. Добыча урана этим методом составляет в настоящее время около 20% от общего объема добычи, и ее доля растет. Метод СПВ используют крупные зарубежные компании ОлимпикДэм (Австралия), МакАртур-Ривер (Канада), Казатомпром: Инкай, Моинкум, Мынкудук, Харасан (Казахстан), Доминион (ЮАР). С 1995 г. в Узбекистане и с 1996 г. в Казахстане СПВ – единственный метод добычи урана.

По данным работы [1] содержание скандия в урановой руде, перерабатываемой методом СПВ, составляет 3,5–7, реже около 20 г/т. Степень извлечения скандия из руд этим способом колеблется от 3–12% для руд с преимущественно сингенетическими накоплениями элемента до 25–50% для руд с наличием эпигенетических месторождений.

В Российской Федерации СПВ урана осуществляет «ОА Далур» (Курганская обл.). В настоящее время разрабатывается Далматовское месторождение (объем производства в 2014 год составил 578,1 тонн урана), осваивается Хохловское месторождение, в перспективе будет разрабатываться Добровольное месторождение. Запасы урана в 2014 г. оценивались в 8600 тонн [2]. Содержание скандия в руде составляет от 1–3 до 10–18 г/т [2], в среднем 6,4 г/т [1].

Продуктивные растворы (ПР) выщелачивания урана поступают на сорбцию урана анионитом, где скандий не извлекается. В настоящее время сернокислые возвратные растворы СПВ урана после доукрепления по кислоте направляют на выщелачивание урана без извлечения ценных составляющих.

Промышленное производство соединений скандия в Российской Федерации отсутствует, поэтому настоящая работа, посвященная разработке основ технологии извлечения скандия из возвратных растворов СПВ урана, в соответствии с Распоряжением Правительства РФ от 19.06.2013 № 997-р, относится к разработке востребованных критических технологий.

**Цель работы.** Разработка эффективной технологии извлечения скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана.

### **Задачи исследования**

- на основе анализа научно-технической литературы выбрать направление и методы исследований;
- осуществить выбор наиболее эффективных сорбентов для извлечения скандия из возвратных растворов СПВ урана с использованием новейших отечественных и зарубежных разработок;
- изучить равновесие, кинетику и динамику сорбции скандия из возвратного раствора СПВ урана на выбранных ионитах;
- разработать способ эффективной десорбции скандия из сорбентов, насыщенных из возвратного раствора СПВ урана;
- разработать способ концентрирования десорбата скандия;
- разработать и апробировать принципиальную технологическую схему получения соединений скандия из возвратного раствора СПВ урана.

**Методы исследования.** Использовали современные методы исследований: эмиссионно-спектральный метод с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный анализ, электронная сканирующая микроскопия с локальным рентгеноспектральным анализом, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, ИК и Мёссбауэровская спектроскопия, нейтронно-активационный анализ, ионометрия, методы химического анализа.

### **Научная новизна работы.**

1. На основе экспериментально полученных данных по равновесию и кинетике сорбции скандия из раствора сернокислотного скважинного подземного выщелачивания урана с

[1] Лавров Н.П. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лавров, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др. – М.: Издательство Академии горных наук, 1998. – С. 446

[2] Интегрированный годовой отчет 2014 АО «АТОМРЕДМЕТЗОЛОТО» [Электронный ресурс] / АО «АТОМРЕДМЕТЗОЛОТО», – 2014. – Режим доступа: <http://www.armz.ru>

использованием фосфорсодержащих сорбентов последнего поколения установлено, что лучшие сорбционные характеристики имеют иониты Purolite S957 и волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3.

2. По данным кинетического исследования сорбции скандия на макропористых ионитах Purolite S957, Lewatit TP260 и волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3 из сернокислых растворов сульфата скандия установлен внутридиффузионный характер кинетики сорбции скандия для ионитов Lewatit TP260 и Purolite S957 и внешнелиффузионный для ФИБАН Р-1-3.

3. Изучено равновесие в системе  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6\text{-NH}_4\text{HF}_2\text{-H}_2\text{O}$  и построены изотермы растворимости гексафтороскандата аммония в растворе гидрофторида аммония в интервале концентраций  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  0,05–3,5 моль/л при температурах 18 и 90°C; установлен инконгруэнтный характер растворимости  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  в исследованных условиях.

4. Впервые выделена из раствора новая фаза соединения  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ , и определены условия ее существования. С применением рентгеноструктурного анализа установлено, что новая фаза имеет тетрагональную решетку (пространственная группа  $I4_1/a$ ) с периодами  $a=0,80843$  нм и  $c=2,5177$  нм; определены координаты атомов и длины связей и установлена структура соединения.

#### Практическая значимость работы.

1. В результате исследований, проведенных совместно с сотрудниками ИФОХ НАН Беларуси, разработан новый волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3 на основе полиакрилонитрила с аминотилфосфоновой функциональной группой для извлечения скандия из растворов сложного солевого состава, имеющих высокую селективность к скандию.

2. Предложен новый метод десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов 1М раствором гидрофторида аммония. Его использование, по сравнению с известными методами десорбции скандия карбонатами щелочных металлов и фторида аммония, позволяет эффективно проводить процесс без повышения температуры, а также организовать оборот десорбента.

3. Разработана принципиальная технологическая схема получения фторида скандия из возвратного раствора скважинного подземного выщелачивания урана, включающая сорбцию скандия с использованием ионита PuroliteS957 или ФИБАН Р-1-3, десорбцию примесей раствором серной кислоты с последующим донасыщением ионита по скандию, десорбцию скандия 1М раствором гидрофторида аммония, сорбцию скандия из десорбата

на анионите АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидрофторида аммония, осаждение смеси комплексных фторидов скандия фторидом натрия, и получение фторида скандия известным способом. Укрупненные лабораторные испытания предложенного способа на предприятии ООО Интермикс Мет с использованием растворов скважинного подземного выщелачивания урана одного из предприятий АО Атомредметзолото позволили получить фторидный концентрат с содержанием скандия 9,1% и высокой степенью отделения примесей урана и тория, что позволит избежать дорогостоящих переделов для их отделения.

#### *На защиту выносятся:*

- результаты изучения статики, кинетики и динамики сорбции скандия на гранулированном фосфате титана, ионитах Purolite S957, Lewatit TP260 и волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3;
- результаты исследования растворимости гексафтороскандата аммония в растворе гидрофторида аммония; данные, полученные при изучении новой фазы соединения  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$  (тип и параметры решетки, кристаллическая структура соединения);
- данные по десорбции скандия и примесей с фосфорсодержащих ионитов с использованием 1М раствора гидрофторида аммония;
- данные по повышению емкости ионита Purolite S957 по скандию в процессе донасыщения из возвратного раствора скважинного подземного выщелачивания урана;
- результаты исследования сорбции скандия из раствора гидрофторида аммония на анионите АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидрофторида аммония;
- принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения скандия из возвратных растворов СПВ урана с получением фторида скандия; результаты укрупненных лабораторных исследований по извлечению скандия из технологических растворов СПВ урана одного из предприятий АО Атомредметзолото.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: IV Всероссийская конференция по химической технологии с международным участием ХТ'12, Москва (2012 г.); IV Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с

международным участием, Туапсе-Краснодар (2014 г.); XV Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии-2014", г. Клин, Московская область (2014 г.); Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», г. Томск (2015 г.); VI Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2015», г. Москва (2015 г.).

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 3, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 6, подана 1 заявка на патент.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, двух разделов основной части, заключения, списка литературы (191 наименование) и приложения. Диссертация изложена на 131 странице, включает 30 таблиц и 50 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В главе 1** приведен аналитический обзор литературы по теме исследования. Рассмотрены основные и перспективные области применения скандия и его соединений. Приведены характеристики сырьевых источников скандия. Подробно рассмотрены известные технологические схемы извлечения скандия из руд и полупродуктов производства цветных и редких металлов. Установлено, что при СПВ урана скандий переходит в раствор только при использовании раствора серной кислоты, и его концентрация в растворе, в зависимости от месторождения, конкретного блока выщелачивания и степени его отработки составляет от десятых долей до первых единиц миллиграммов в литре.

Анализ литературных данных показал, что экономически выгодны технологические схемы, разрабатываемые для извлечения скандия из скандийсодержащих растворов, использование которых не требуют проведения операции выщелачивания. Для извлечения скандия из кислых растворов с концентрацией несколько миллиграммов в литре в присутствии высокого солевого фона эффективно использование фосфорсодержащих

ионитов (ФИ); десорбция скандия с ФИ осуществляется растворами карбонатов щелочных металлов и аммония при температуре 60-80°C

**В главе 2** приведены характеристики использованных в работе фосфорсодержащих сорбентов (табл. 1), методов анализа и методик исследования.

Таблица 1 – Физико-химические свойства использованных ионитов

Марка ионита	Производитель	Функциональная группа	ПОЕ*, г-экв/л	Размер зерен*, мм	Насыпной вес, г/л
Purolite S957	«Purolite International limited», Великобритания	-H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> , -SO <sub>3</sub> H	5,91	0,47–0,81	735
Purolite S940		-NHCH <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	5,87	0,4–0,75	663
Purolite S950		-NHCH <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	4,74	0,4–0,65	669
Lewatit TP260 Monoplus	«Bayer AG», Германия	-NHCH <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	5,75	0,52–0,6	690
АФИ-22	РФ (ФГУП ВНИИХТ)	-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OP(N)OH) <sub>2</sub>	3,6	0,63-1,0	405
КРФ-20Т-60	СССР	-H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	6,5	0,5-1,0	586
NP-1**	«ЗАО «Аксион-Редкие и Драгоценные металлы», РФ	α-амино-гем-дифосфоновая, карбоксильная, амидная	8,9 (г-экв/кг)	0,3–1,1	715
Эко-10**		α-аминометиленфосфиновая	Не менее 2,5	0,3–1,1	430-460
ФИБАН Р-1-3**	ИФОХ НАН (Беларусь)	-NHCH <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	8,38 (г-экв/кг)	Диаметр нити 30–40 мкм	—

\* - определены по ГОСТ 20255.1-89

\*\* - лабораторный образец

Исследования проводили на модельном растворе (МР), имитирующем сернокислые возвратные растворы СПВ урана следующего состава, мг/л: Fe(III) 300–400, Al(III) 700–800, Mg(II) 400–500, Ca(II) 400–500, K(I) 500, Na(I) 500, Y(III) 10–20, Sc 0,5–2,0 с рН 1,6–1,7. В ряде экспериментов использовали повышенное содержание скандия из-за необходимости получения данных анализа (нижняя граница определения скандия составляла 0,1 мг/л).

Концентрацию элементов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300. Погрешность определения составляла 2-5 %. Измерение значений рН растворов проводили на рН-метре АНИОН-4100. Концентрацию ионов F<sup>-</sup> в растворах определяли с использованием ионоселективного электрода ЭЛИС-131 F.

Для определения элементного состава твердых фаз использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) QUANTA 200 3D с приставкой для элементного анализа микрообъемов образцов (ЦКП НИТУ МИСиС).

Приведены методики исследования сорбционных характеристик ионитов и растворимости гексафтороскандата аммония в растворе гидрофторида аммония.

В главе 3 изложены результаты исследований по извлечению скандия из возвратных растворов СПВ урана.

При изучении сорбции скандия из МР с использованием ФИ и сорбентов установлено, что лучшие сорбционные характеристики имеют иониты промышленных марок Purolite S957, Lewatit TP260 и лабораторные образцы волокнистых ионитов ФИБАН Р (табл. 2), поэтому дальнейшие исследования проводили с их участием. Наиболее дешевым из использованных сорбентов является фосфат титана, поэтому его сорбционные характеристики также изучены.

Таблица 2 – Характеристики сорбции Sc(III) из МР ( $V:m = 100$  мл/г,  $C_{Sc} = 1,0$  мг/л)

Ионит	Степень сорбции ( $\eta$ ),%	Коэффициент распределения ( $D_3$ )
Purolite S940	25,1	22,4
Purolite S950	20,0	16,6
Purolite S957	95,0	1360
Lewatit TP260	77,6	232
Аксион NP-1	80,2	267
Аксион ЭКО	76,3	179
АФИ-22 <sup>*</sup>	85,1	230
КРФ-20г-60 <sup>*</sup>	95,4	1120
ФИБАН Р-1-3	88,1	1100
Фосфат титана 1,8 <sup>**</sup>	32,1	47,0
Уголь фосфорилированный <sup>**</sup>	12,0	13,6

<sup>\*</sup> сняты с производства

<sup>\*\*</sup> образец Института сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины (мольное отношение P/Ti = 1,8)

Извлечение скандия с использованием гранулированного фосфата титана. По результатам изучения сорбции скандия из МР гранулированным фосфатом титана P/Ti 1,8 установлено, что данный сорбент проявляет селективность к скандию и имеет удовлетворительные равновесные (рис.1) и кинетические (рис. 2) показатели сорбции скандия по сравнению с промышленными образцами ФИ из аналогичных растворов, однако десорбция скандия с фосфата титана сопровождается его деструкцией, что не позволяет рекомендовать ФТ для решения нашей задачи.

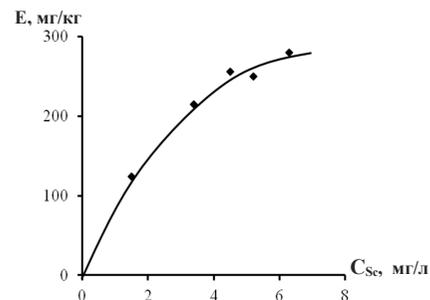


Рисунок 1 – Изотерма сорбции скандия из МР на гранулированном ФТ 1,8 в  $H^+$ -форме ( $pH = 1,7$ ,  $C_{Sc} = 8,1$  мг/л).  $E$  – емкость ФТ по скандию, мг/кг;  $C_{Sc}$  – равновесная концентрация скандия в растворе, мг/кг

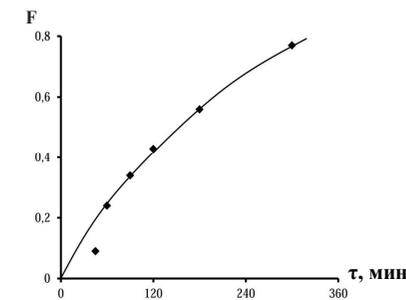


Рисунок 2 – Кинетическая кривая сорбции скандия из МР на ФТ 1,8 в  $H^+$ -форме (фракция ФТ 1–2 мм,  $V:m = 100$  мл/г,  $C_{Sc} = 7,8$  мг/л;  $F$  – степень приближения к равновесию;  $\tau$  – время сорбции, мин

Извлечение скандия с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок. Для получения количественных характеристик процесса изучена сорбция скандия и основных сопутствующих ему элементов из МР на ионитах промышленных марок Purolite S957 и Lewatit TP260 в статических условиях, и рассчитаны степень сорбции ( $\eta$ ), статическая обменная емкость (СОЕ), коэффициенты распределения ( $D_3$ ) и разделения ( $\beta_{Sc/E}$ ) (табл. 3). Лучшие характеристики имеет ионит Purolite S957, имеющий более высокую СОЕ по скандию и высокие коэффициенты разделения для

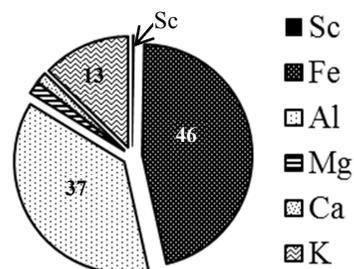


Рисунок 3 – Распределение емкости ионита Purolite S957 между сорбированными элементами при сорбции из МР; % от СОЕ

алюминия и иттрия. Коэффициенты разделения скандия и магния, кальция и калия при отношении объема водной фазы к массе ионита ( $V:m$ ) 200 мл/г равны соответственно 395, 197,5 и 395. Основную емкость ионитов занимают макропримеси Fe(III), Al(III) и K(I); при этом на долю емкости по скандию приходится около 1% (рис. 3). Щелочные и щелочноземельные элементы эффективно отделяются ионитом Purolite S957 от скандия из-за подавления диссоциации фосфоновой функциональной группы ионита при  $pH$  раствора 1,7.

Таблица 3 – Сорбционные характеристики ионов при сорбции из МР (V:m = 125 мл/г, C<sub>Sc</sub> = 3,6 мг/л)

Элемент	Ионит Purolite S957				Ионит Lewatit TP260			
	η <sub>sc</sub> , %	COE, мг/л	D <sub>э</sub>	β <sub>sc/э</sub>	η <sub>sc</sub> , %	COE, мг/л	D <sub>э</sub>	β <sub>sc/э</sub>
Sc	95	314	1745	–	70,1	219	203	–
Y	14,6	141	15,7	111	17,1	156	17,8	11,4
Fe	85,9	23900	560	3,1	35,2	9240	47,1	4,3
Al	18,6	11550	21,0	83,1	10,4	6090	10,0	20,3

Изотермы сорбции Sc(III) на ионитах Lewatit TP260 и Purolite S957 из МР имеют выпуклый характер, что указывает на селективность обоих ионитов к скандию (рис.4). Математическое описание изотермы с использованием выражения для изотермы Ленгмюра имеет следующий вид для ионита Purolite S957:

$$E = \frac{1000C}{3,13C + 0,98} \quad (1)$$

Для ионита Lewatit TP260:

$$E = \frac{1000C}{5,8C + 2,9} \quad (2)$$

где C – концентрация скандия в растворе, мг/л; E – емкость по скандию, мг/л.

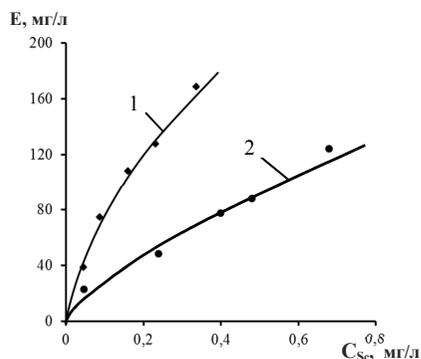


Рисунок 4 – Изотермы сорбции Sc(III) на ионитах Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 из МР (C<sub>Sc</sub> = 1,1 мг/л); C<sub>Sc</sub> – равновесная концентрация скандия в растворе, мг/л; E – емкость ионита по элементу, мг/л

Максимальная емкость по скандию, рассчитанная из уравнений (1) и (2) при c → ∞, составляет 172 и 320 мг/л для ионитов Lewatit TP260 и Purolite S957 соответственно.

Результаты исследования кинетики сорбции скандия из сернокислого раствора сульфата скандия на изучаемых ионитах (рис. 5, кривые 1 и 3) показали, что Lewatit TP260 имеет несколько лучшие кинетические параметры, время установления равновесия на ионите Lewatit TP260 и Purolite S957 составляет 1,5 и 2 часа соответственно.

Данные кинетического эксперимента обработаны по уравнению Бойда, Адамсона,

Майерса, описывающего диффузию из ограниченного объема раствора:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n} \exp(-B\tau n^2), \quad (3)$$

где F – степень превращения, равная отношению величины сорбции Sc(III) в момент времени τ к равновесной величине сорбции;

$B\tau = (D \cdot \pi^2 \cdot \tau) / r_0^2$ ;  
r<sub>0</sub> – средний радиус набухшего зерна ионита, м;  
D – коэффициент диффузии иона в зерне ионита, м<sup>2</sup>/с;

Зависимости параметра Bτ от времени контакта (рис. 6) имеют линейный характер, что указывает на то, что скорость процесса лимитируется внутренней диффузией; коэффициенты диффузии Sc(III) для среднего радиуса набухшего зерна ионита, равного 4,3 · 10<sup>-4</sup> и 3,1 · 10<sup>-4</sup> м для ионитов Purolite S957 и Lewatit TP260 соответственно, равны 8,1 · 10<sup>-12</sup> м<sup>2</sup>/с для Lewatit TP260, и 6,5 · 10<sup>-12</sup> м<sup>2</sup>/с для Purolite S957.

Обработка данных кинетического эксперимента по уравнению пленочной кинетики:

$$F = 1 - \exp(-K\tau), \quad (4)$$

где K – коэффициент, равный для шара 3 · D / (δ · r<sub>0</sub> · D<sub>Sc</sub>);

D – коэффициент диффузии ионов в растворе, м<sup>2</sup>/с;

δ – толщина диффузионного слоя, принятая равной 10<sup>-5</sup> м;

r<sub>0</sub> – средний радиус набухшего зерна ионита, м;

D<sub>э</sub> – коэффициент распределения, мл/г,

τ – время сорбции, с.

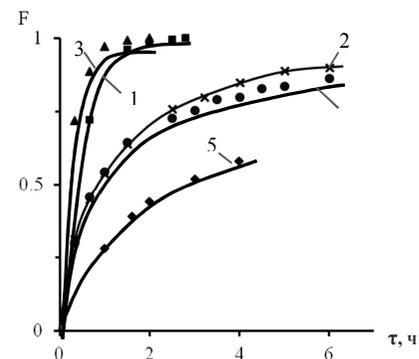


Рисунок 5 – Кинетические кривые сорбции Sc(III) из раствора сульфата скандия (1, 3), МР (2, 4, 5) ионитами Purolite S957 (1, 2, 5), Lewatit TP260 (3, 4), (C<sub>Sc</sub> = 9,5 мг/л, pH 1,7, V/m = 100 мл/г); температура 22°C (1-4), 60°C (5); τ – время сорбции, ч; F – степень приближения к равновесию

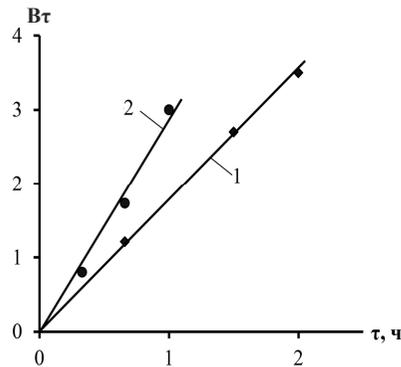


Рисунок 6 – Зависимость параметра Bτ от времени контакта фаз для ионитов Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2); τ – время сорбции, ч

показала, что полученные значения коэффициента  $K$  заметно отличаются, что позволяет сделать итоговый вывод о лимитировании процесса диффузией иона  $Sc(III)$  в порах ионитов.

Равновесие при сорбции  $Sc(III)$  из МР устанавливается медленно, время полусорбции на Lewatit TP260 и Purolite S957 одинаково и равно 50 мин. (рис. 3, кривые 2 и 4). За 6 часов контакта смолы с раствором достигнута степень приближения к равновесию 0,9 для обеих смол, что характерно для ФИ. При повышенной температуре (рис. 3, кривая 5), установлено заметное уменьшение скорости сорбции  $Sc(III)$  ионитом Purolite S957.

При исследовании сорбции  $Sc(III)$  из МР с концентрацией скандия 3,6 мг/л в динамических условиях (объем ионита 12 мл, отношение слоя ионита к диаметру колонны ( $h/d$ ) равно 7) получены выходные кривые скандия (рис. 7). Динамическая обменная емкость (ДОЕ) по скандию составляет для ионитов Purolite S957 и Lewatit TP260 составляет 432 и 81,9 мг/л соответственно. Полная обменная динамическая емкость (ПДОЕ) по скандию из раствора с концентрацией скандия 0,9 мг/л достигается после пропускания раствора в объеме, равном 359 удельным объемам ионита ( $V_{уд}$ ) и составляет 218 мг/л; по  $Fe(III)$  - после пропускания 326  $V_{уд}$  раствора, и равна 41,2 г/л (рис. 8).

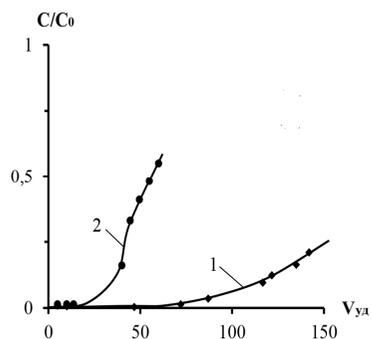


Рисунок 7 – Выходные кривые скандия при сорбции из МР ( $C_{Sc} = 3,6$  мг/л) ионитами Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2) (скорость пропускания раствора 3  $V_{уд}/ч$ ;  $C/C_0$  – отношение концентрации скандия в вытекающем растворе к его исходной концентрации)

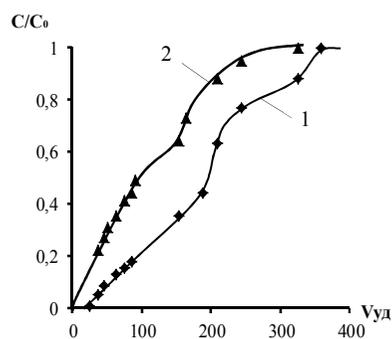


Рисунок 8 – Выходные кривые скандия (1) и железа (2) при сорбции из МР ( $C_{Sc} = 0,9$  мг/л) ионитами Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2) (скорость пропускания раствора 6  $V_{уд}/ч$ ;  $C/C_0$  – отношение концентрации скандия в вытекающем растворе к его исходной концентрации)

Полученные данные позволяют рекомендовать для извлечения скандия из возвратных растворов СПВ урана ионит Purolite S957, имеющий лучшие сорбционные характеристики.

*Извлечение скандия на волокнистом азотфосфорсодержащем ионите ФИБАН Р.* При выполнении работы по Соглашению о международном научно-исследовательском сотрудничестве по теме «Синтез волокнистых азотфосфорсодержащих ионообменных материалов ФИБАН, исследование их свойств и поиск новых областей их применения» между НИТУ МИСиС и ИФОХ НАН Беларуси синтезирован ряд образцов волокнистых азотфосфорсодержащих ионитов на основе полиакрилонитрила (ПАН) в форме штапельного волокна (рис. 9), полученных обработкой волокна «нитрон Д» с применением различных амилирующих и фосфорилирующих реагентов. Сорбционные характеристики ионитов изучались в НИТУ МИСиС.

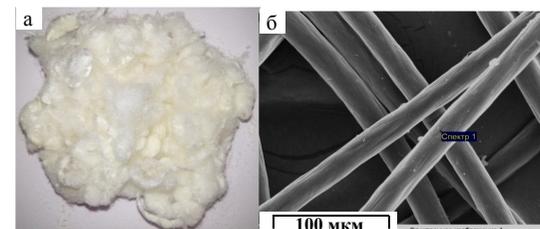


Рисунок 9 – Общий вид (а) и СЭМ-изображение (б) образца ионита ФИБАН Р-1-3

Определены сорбционные характеристики различных образцов азотфосфорсодержащих ионитов ФИБАН при извлечении скандия из сернокислого раствора СПВ урана. Максимальную емкость по скандию и лучшие кинетические характеристики показал образец ФИБАН Р-1-3 с содержанием фосфора 9,28 %. По результатам исследования подана заявка на патент №2015145868 от 27.10.2015 «Способ получения волокнистого сорбента для извлечения скандия» (патентозаявители НИТУ МИСиС и ИФОХ НАН Беларуси).

В результате изучения образца ионита ФИБАН Р-1-3 методом низкотемпературной адсорбции азота определены: удельная поверхность сорбента (составляет 1,798  $m^2/g$ , что соответствует характеристикам полиакрилонитрила), распределение пор по диаметру (присутствуют макро-(25 нм и выше – около 50%) и микропоры (менее 5,5 нм – 34%)). По данным, полученным при изучения ИК-спектра и

мессбаэровского спектра ионита ФИБАН Р-1-3, сделан вывод о том, что функциональная группа ионита содержит аминотилфосфоновую группу -  $\text{NHCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ .

Таблица 4 – Сорбционные характеристики ФИБАН Р-1-3 при сорбции из МР ( $V:m = 100$  мл/г,  $C_{\text{Sc}} = 3,6$  мг/л)

Элемент	$\eta, \%$	СОЕ, мг/кг	$D_3$	$\beta_{\text{Sc}/3}$
Sc	87,1	305	678	–
Y	10,0	100	11,1	111
Fe	66,5	18100	200	3,3
Al	10,6	6950	11,8	56,9
K	1,0	2010	2,1	388
Mg	5,7	3500	8,0	84,6
Ca	3,3	462	3,3	205

Результаты исследования сорбции из МР (табл. 4) демонстрируют высокую эффективность ионита ФИБАН Р-1-3 при отделении примесей, не уступающую аналогичным характеристикам промышленных ионитов Lewatit TP260 и Purolite S957.

Изотерма сорбции  $\text{Sc}(\text{III})$ , приведенная на рисунке 10, имеет выпуклый характер и описывается уравнением:

$$E = \frac{1000C_{\text{Sc}}}{1,53C_{\text{Sc}} + 0,49} \quad (5)$$

где  $C_{\text{Sc}}$  – концентрация скандия в растворе, мг/л;  $E$  – емкость по скандию, мг/л.

Данные кинетического эксперимента извлечения скандия из сернокислого раствора сульфата скандия на ФИБАН Р-1-3 показали, что время достижения равновесия на ФИБАН Р-1-3 составляет 4 минуты, а время полусорбции 25 секунд; при сорбции из МР за 1 час степень приближения к равновесию составляет 0,9 (рис. 11), что позволяет сделать вывод о том, что скорость процесса извлечения скандия на волокне ФИБАН Р-1-3 самая высокая по сравнению со всеми ФИ.

Линейный характер зависимости  $-\ln(1-F)$  при  $F > 0,6$ , полученной путем обработки

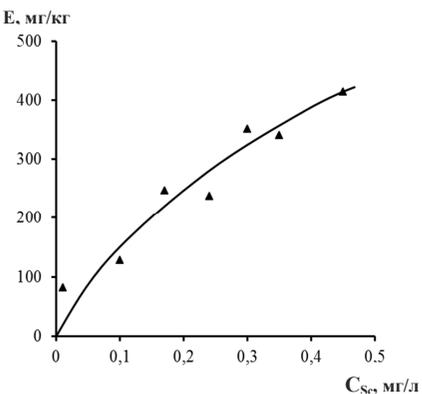


Рисунок 10 – Изотерма сорбции скандия на сорбенте ФИБАН Р-1-3 из МР ( $C_{\text{Sc}} = 1,9$  мг/л);  $E$  – емкость ионита по элементу, мг/кг;  $C_{\text{Sc}}$  – равновесная концентрация скандия в растворе, мг/кг

данных по уравнению пленочной кинетики (2), а также отсутствие «эффекта памяти» в эксперименте с прерыванием контакта фаз (рис. 12), позволяет сделать вывод о пленочной кинетике сорбции скандия на волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3. Коэффициент диффузии, рассчитанный из уравнения для бесконечного цилиндра, равен  $9,22 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ .

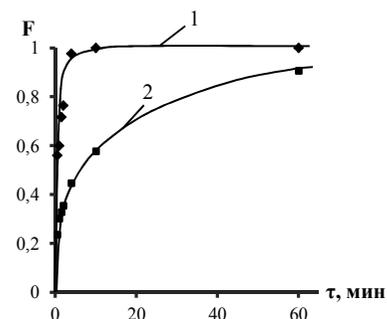


Рисунок 11 – Кинетические кривые сорбции  $\text{Sc}(\text{III})$  из раствора сульфата скандия (1) ( $C_{\text{Sc}} = 9,5$  мг/л) из МР (2) ( $C_{\text{Sc}} = 7,5$  мг/л);  $F$  – степень обмена;  $\tau$  – время контакта, мин

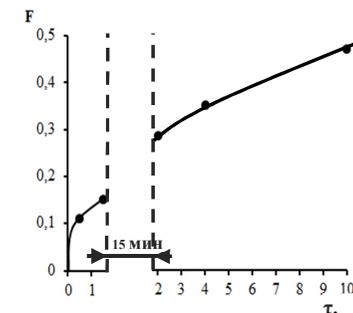


Рисунок 12 – Кинетическая кривая сорбции  $\text{Sc}(\text{III})$  из раствора сульфата скандия ионитом ФИБАН Р-1-3\* с прерыванием контакта фаз ( $C_{\text{Sc}} = 7 \text{ мг/л}$ ,  $V/m = 100$  мл/г);  $\tau$  – продолжительность сорбции, мин;  $F$  – степень обмена.

При проведении процесса в динамических условиях ионы  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Y}(\text{III})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$  появляются уже в первых порциях раствора (рис. 13);  $\text{DOE}_{\text{Sc}} = 111,6$  мг/кг. При использовании МР с концентрацией скандия 7,9 мг/л (рис. 14),  $\text{DOE}_{\text{Sc}}$  составляет 148,1 мг/кг, емкость ФИБАН Р-1-3 при 90%-ном проскоке составляет 1036,8 мг/кг.

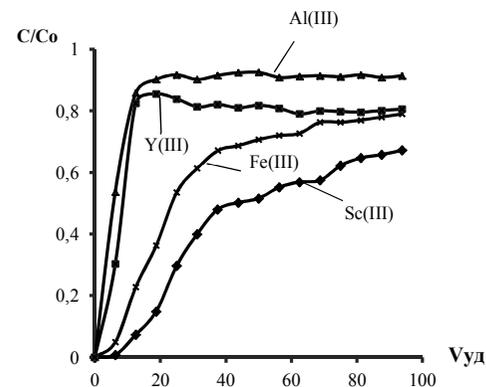


Рисунок 13 – Выходные кривые сорбции элементов на ионите ФИБАН Р-1-3 из МР ( $C_{\text{Sc}} = 3,6$  мг/л, скорость подачи раствора 10  $V_{\text{уд}}/\text{ч}$ ,  $h/d = 4,6$ )

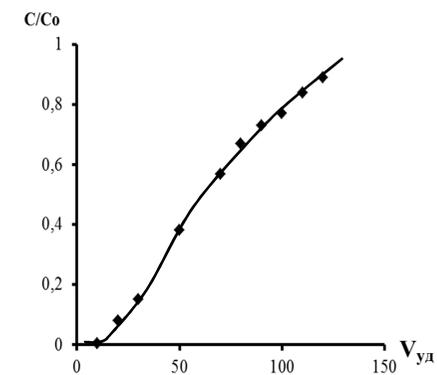


Рисунок 14 – Выходная кривая сорбции  $\text{Sc}(\text{III})$  на ионите ФИБАН Р-1-3 из МР ( $C_{\text{Sc}} = 7,9$  мг/л) (скорость подачи раствора 10  $V_{\text{уд}}/\text{ч}$ ,  $h/d = 4,6$ )

\* использовали образец ионита с несколько худшими кинетическими характеристиками

Разработка способа десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов. Из-за высокой устойчивости комплекса скандия с функциональной фосфоновой группой ионитов в роли десорбента обычно используют растворы карбонатов щелочных металлов и аммония, но этот способ обладает рядом серьезных недостатков (приводит к значительным осмотическим напряжениям при использовании кислотной и щелочной среды из-за большой разницы в набухании зерен ионита; требует повышенной температуры; выделение скандия из карбонатного раствора проводится нейтрализацией раствора, что исключает его использование в обороте). Степень десорбции с насыщенного скандием ионита Purolite S957 при использовании 1М раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  при комнатной температуре ( $23^\circ\text{C}$ ) в объеме, равном 5 объемам ионита, составила 61%, что позволяет сделать вывод о неудовлетворительных десорбирующих свойствах  $\text{NH}_4\text{F}$ , и о необходимости поиска нового эффективного десорбента скандия с ФИ.

Эффективным десорбентом скандия может стать раствор  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  благодаря заметной растворимости  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  в растворе  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при комнатной температуре. Данные о равновесии, в том числе о растворимости в системе  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , отсутствуют, поэтому было принято решение исследовать эту систему.

Изучено равновесие в системе  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в интервале концентраций раствора  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  0,05–3,5 моль/л при температуре 18 и  $90^\circ\text{C}$ .

Установлено, что в донной фазе, кроме соединений  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{ScF}_4$ , в диапазоне концентраций фторид-иона в растворе  $\leq 1,06$  моль/л при  $18^\circ\text{C}$  и 2,92–3,01 моль/л при  $90^\circ\text{C}$  образуется ранее неизвестная фаза. По данным элементного анализа состав новой фазы выражается формулой  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ .

Для изучения кристаллической структуры фаз применяли рентгеноструктурный анализ\*. Съемка практически однофазного поликристаллического образца выполнялась на дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием монохроматизированного  $\text{CoK}$ -излучения. Индексирование спектра, представленного на рисунке 15, показало, что фаза имеет тетрагональную решетку (пространственная группа  $I4_1/a$ ) с периодами  $a=0,80843$  нм и  $c=2,5177$  нм.

Решение кристаллической структуры и уточнение координат атомов проводили с применением программы Toras фирмы Bruker. Для определения позиций атомов водорода выполнялась съемка нейтронограммы на многодетекторном дифрактометре "ДИСК", установленном на реакторе ИР-8 НИЦ "Курчатовский институт", что позволило определить координаты атомов и длины связей.

\* В исследовании кристаллической структуры новой фазы принимала участие н.с. Центра композиционных материалов НИТУ МИСиС Т.А. Свиридова

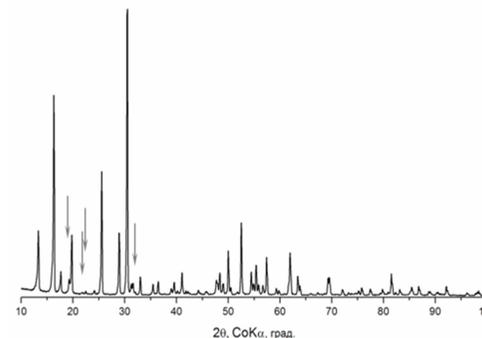


Рисунок 15 – Дифракционный спектр практически однофазного образца с основной фазой  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ . Стрелками отмечены отражения примесной фазы  $\beta\text{-(NH}_4)_3\text{ScF}_6$

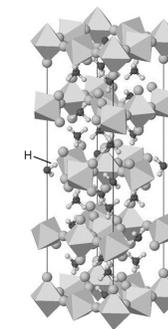
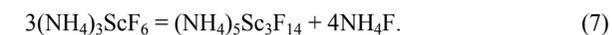


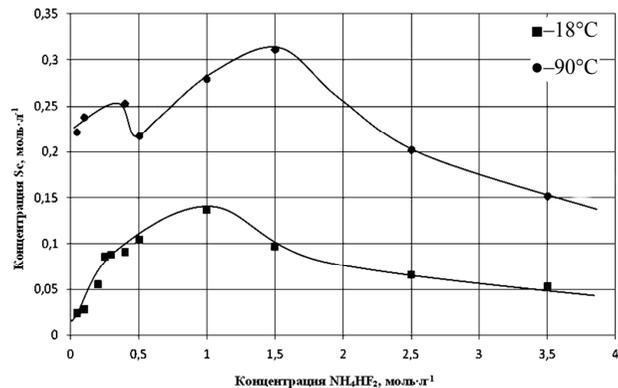
Рисунок 16 – Элементарная ячейка фазы  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ . Атомы скандия расположены в центре октаэдров из атомов фтора

Элементарная ячейка фазы  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$  показана на рисунке 16. Все атомы скандия располагаются в центре почти правильных октаэдров из атомов фтора. Таким образом, установлена кристаллическая структура соединения  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ , отличного от ранее известной модификации.

Установлено, что изотерма растворимости при  $18^\circ\text{C}$  (рис. 17) имеет максимум; при  $90^\circ\text{C}$  – два максимума, наличие которых обусловлено инконгруэнтным разложением гексафторскандата аммония по следующим схемам:



Полученные данные позволяют сделать вывод, что для десорбции скандия с ФИ раствор  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  может быть использован в широком интервале концентраций. Для снижения числа операций доукрепления целесообразно использовать крепкие 1-2М растворы гидрофторида аммония, растворимость  $\text{Sc(III)}$  в которых при  $18^\circ\text{C}$  составляет от 3,0 до 6,2 г/л.



Рисунке 17 – Изотермы растворимости  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  в растворе  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при температурах 18 и 90°C

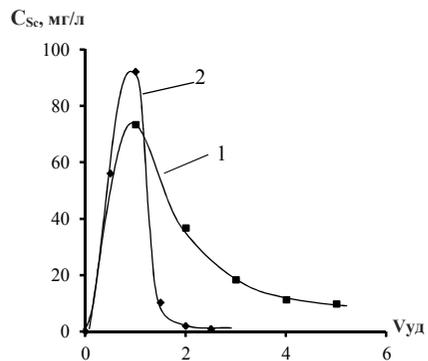


Рисунок 18 – Выходные кривые десорбции скандия с ионита Purolite S957 1М (1) и ФИБАН Р-1-3 (2) раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (скорость пропускания раствора 10  $\text{V}_{\text{уд}}/\text{ч}$ ,  $h/d = 7$ );  $C_{\text{Sc}}$  – концентрация скандия в растворе, мг/л

*Исследование десорбции скандия с насыщенных ионитов Purolite S957 и ФИБАН Р-1-3.* Результаты, полученные при десорбции скандия с насыщенных ионитов Purolite S957 (218 мг Sc/л) и ФИБАН Р-1-3 (70 мг Sc/кг) 1М раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при комнатной температуре (рис. 18) указывают на высокую эффективность использованного десорбента: для Purolite S957 степень десорбции скандия при использовании 5  $\text{V}_{\text{уд}}$  десорбента составила 91,2%, и степень концентрирования скандия (по сравнению с исходным раствором) 34,5; для ФИБАН Р-1-3 степень десорбции скандия при пропускании 2  $\text{V}_{\text{уд}}$  десорбента составила около 100%, концентрирование по скандию - 40 раз.

Высокая растворимость скандия в растворе  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  позволяет проводить, по расчетным данным, до пяти циклов десорбции в обороте без доукрепления раствора.

*Повышение емкости ионита Purolite S957 по скандию в процессе донасыщения.* С целью повышения емкости ионита по скандию изучена десорбция Fe(III) и Al(III) из

насыщенного ионита Purolite S957 промывным 2М раствором серной кислоты с последующим донасыщением ионита по скандию из МР в динамических условиях. Проскока по скандию до 25  $\text{V}_{\text{уд}}$  не наблюдали. Результаты эксперимента приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты эксперимента по сорбции скандия и сопутствующих элементов из МР в динамических условиях на ионите Purolite S957 в цикле; ( $V_{\text{ионита}} = 2,8$  мл,  $h/d = 7$ , скорость пропускания МР 6  $\text{V}_{\text{уд}}/\text{ч}$ , скорость промывки и десорбции 10  $\text{V}_{\text{уд}}/\text{ч}$ )

Цикл	Операция	$V_{\text{уд}}^*$	Сорбировано, мг			Десорбировано, %			РОЕ**, мг/л		
			Al	Fe	Sc	Al	Fe	Sc	Al	Fe	Sc
1	Сорбция	35	17,8	28,4	0,105	-	-	-	6360	10150	38,9
	Промывка	9	-	-	-	26,1	25,0	6,6	4680	7610	35,3
2	Сорбция	35	1,1	19,0	0,1	-	-	-	5070	14400	70,7
	Промывка	5	-	-	-	19,2	18,9	5,0	4070	11650	67,0
3	Сорбция	35	$\leq 0,1$	16,1	0,095	-	-	-	4070	17400	101,0
	Промывка	5	-	-	-	23,7	14,5	3,5	3085	14860	100,5

\*- Объем пропущенного раствора,  $\text{V}_{\text{уд}}$

\*\* - РОЕ – рабочая обменная ёмкость;

Показано, что при проведении трех сорбционных циклов емкость ионита по Al(III) уменьшается, а по Fe(III) и Sc(III) растет с каждым следующим циклом, что дает возможность повысить емкость ионита по скандию в 2,7 раза. При ПДОЕ ионита Purolite S957 218 мг/л использование донасыщения позволит увеличить эту величину до 580 мг/л.

*Исследование сорбционного концентрирования скандия из десорбата анионом АВ-17.* При исследовании сорбции скандия в динамических условиях анионом АВ-17 из модельного раствора десорбата состава, мг/л: Sc(III) 170, Fe(III) 86, Na(I) 1000 в 1М  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  показана возможность дополнительного концентрирования скандия в десорбате. Выходная кривая скандия при извлечении на анионите АВ-17 приведена на рисунке 19, выходная кривая десорбции – на рисунке 20. Емкость анионита по скандию (при 92 %-ном проскоке) составила 4,66 г/л; десорбция 1М раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в количестве 10,5  $\text{V}_{\text{уд}}$  - 94,5%; при этом достигнута степень концентрирования скандия 5,5 раз.

При использовании приёма двукратного донасыщения ионита Purolite S957 по скандию, оборота раствора десорбата скандия в цикле десорбции дважды, а также его сорбционного концентрирования из десорбата на анионите АВ-17 позволяет достичь

концентрации скандия в растворе  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , поступающего на дальнейшую переработку, свыше 1 г/л.

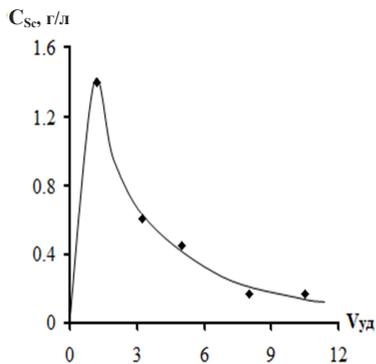
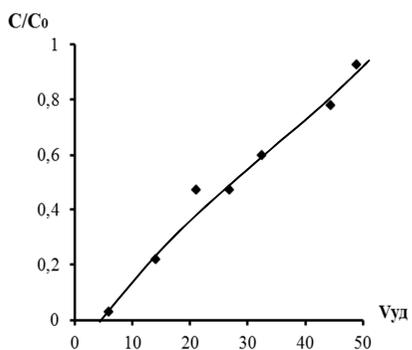


Рисунок 19 – Выходная кривая сорбции скандия на ионите АВ-17 из МР десорбата (скорость подачи раствора  $5V_{уд}/ч$ ,  $h/d = 5$ );  $C/C_0$  – отношение  $C_{Sc}$  в вытекающем растворе к его исходной концентрации

Рисунок 20 – Выходная кривая десорбции скандия с ионита АВ-17;  $C_{Sc}$  – концентрация скандия в растворе, г/л

**Глава 4.** На основании полученных данных предложена принципиальная технологическая схема извлечения скандия из возвратных растворов СПВ с использованием ионита Purolite S957 (или волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3) (рис. 21).

Возвратный раствор СПВ урана со скоростью 6  $V_{уд}/ч$  поступает на сорбцию (Сорбция 1). Раствор после извлечения скандия возвращается на СПВ урана. Насыщенный ионит промывают 2М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в объеме 5  $V_{уд}$ . (промывные операции, десорбцию и регенерацию ионита ведут со скоростью 10  $V_{уд}/ч$ ). Промывной раствор с содержанием Sc 0,4–0,9 мг/л направляют в головную часть схемы на стадию сорбции. Далее проводится два цикла донасыщения ионита из исходного раствора с последующей промывкой 2М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5  $V_{уд}$ ). Фильтраты донасыщения направляются на выщелачивание урана.

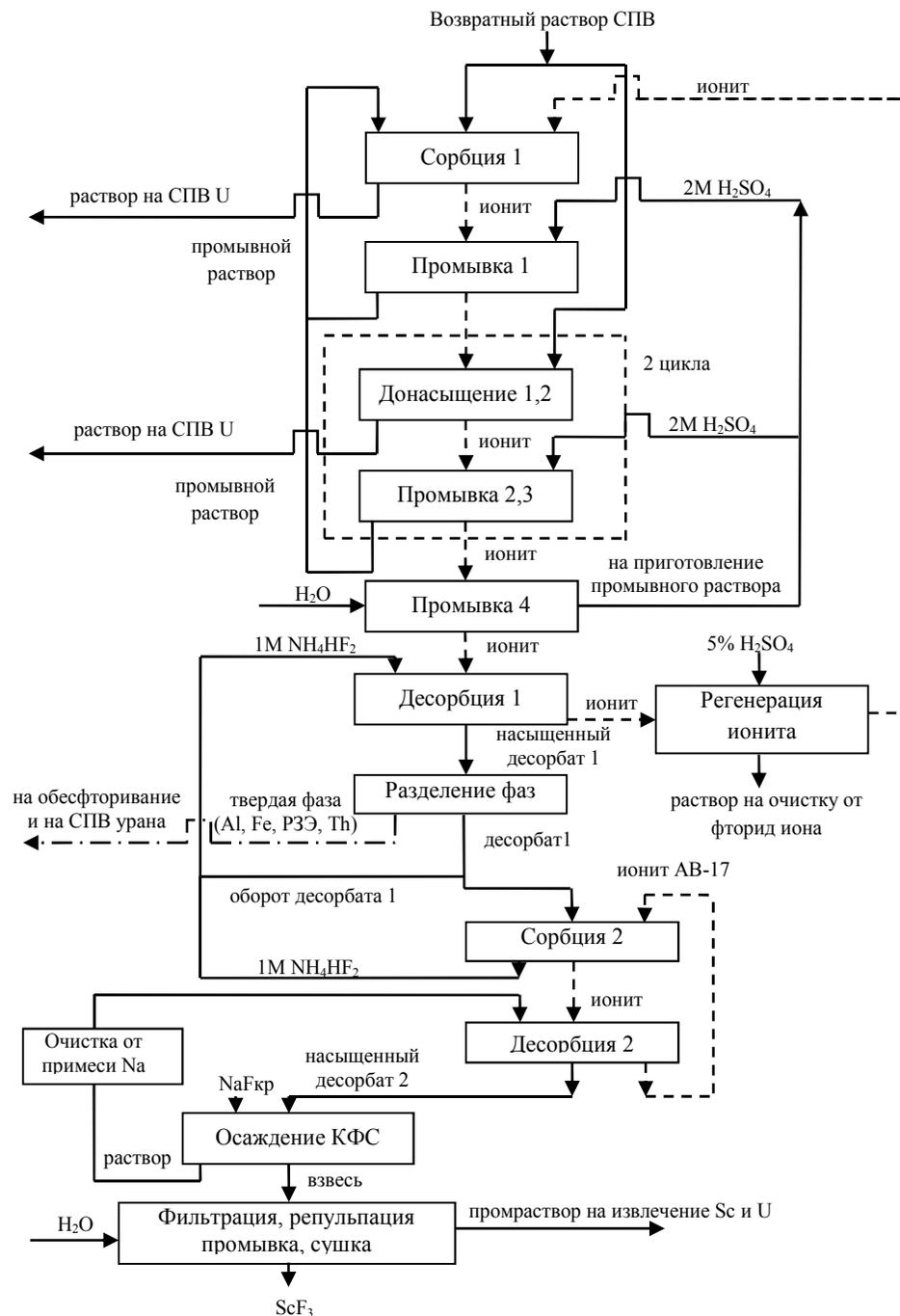


Рисунок 21 – Принципиальная технологическая схема получения фторида скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана

Перед десорбцией скандия ионит промывают водой в объеме 3 Вуд. Десорбцию скандия осуществляют 1М раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Десорбат скандия отделяют от осадка малорастворимых фторидов (Al, Fe, PЗЭ, Th и U) фильтрованием; получаемый осадок растворяют в серной кислоте, и полученный раствор направляют в процесс СПВ урана. Десорбат используют после отделения твердой фазы в обороте. Богатый десорбат поступает на сорбционное концентрирование скандия в колонну ионитом АВ-17 (Сорбция 2 (скорость подачи раствора 5 Вуд/ч)). Десорбция скандия с АВ-17 (Десорбция 2) осуществляется 1М раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в количестве 10 Вуд. Первые пять удельных объемов десорбата 2 поступают на осаждение комплексных фторидов скандия, остальные находятся в обороте стадии десорбции 2. Выделение скандия из раствора десорбата проводят осаждением в виде смеси комплексных фторидов скандия (КФС) введением фторида натрия, далее осадок КФС промывают и направляют на получение фторида скандия. При промывке осадка КФС водой происходит отделение примесей Fe(III), Ti(IV), U(VI). Извлечение скандия, рассчитанное по данной схеме, составляет 87,4 %.

*У крупнено-лабораторные испытания разработанной технологической схемы.* Проведены испытания разработанной технологической схемы извлечения скандия из возвратных растворов СПВ урана с использованием раствора одного из предприятий ОАО Атомредметзолото на предприятии «Филиал «ООО Интермикс Мет», которые включали сорбционное извлечение скандия на волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3, промывку насыщенного ионита 2М раствором серной кислоты, промывку ионита водой, десорбцию скандия 1М раствором  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , и получение осадка КФС из десорбата.

Переработано 4,5 м<sup>3</sup> раствора. Полная динамическая обменная емкость ионита ФИБАН Р-1-3 в этих условиях составила, г/кг: Sc – 0,76, Y – 0,07, Fe – 0,62, Al – 1,2, Ti – 1,6, U – 0,27, Th – 0,14. Из раствора десорбата получено 41,2 г осадка КФС с содержанием, %: скандия 9,1, железа – 12,0, титана – 4,6, урана – 0,012, тория < 0,005.

Расчет затрат на химреактивы и материалы, выполненный на основе расходных коэффициентов, показал, что затраты составят ≈ 5420 руб/1 кг фторида скандия, т.е. 12290 руб. за 1 кг скандия. Себестоимость фторида скандия, в которой затраты на реагенты составляют 60%, составит 9000 руб.

## Выводы

1. На основании анализа литературных данных в качестве сырьевого источника скандия выбран сернокислый возвратный раствор подземного выщелачивания урана, для извлечения скандия – сорбционный метод с использованием фосфорсодержащих сорбентов.
2. В результате исследований, проведенных совместно с сотрудниками ИФОХ НАН Беларуси, разработан новый волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3 на основе полиакрилонитрила с аминотетрафосфоновой функциональной группой для извлечения скандия из растворов сложного солевого состава, имеющий высокую селективность к скандию.
3. На основе экспериментально полученных данных по равновесию и кинетике сорбции скандия из раствора сернокислотного скважинного подземного выщелачивания урана с использованием фосфорсодержащих сорбентов последнего поколения установлено, что лучшие сорбционные характеристики имеют иониты Purolite S957 и волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3.
4. По данным кинетического исследования сорбции скандия на макропористых ионитах Purolite S957, Lewatit TP260 и волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3 из сернокислых растворов сульфата скандия установлен внутридиффузионный характер кинетики сорбции скандия для ионитов Lewatit TP260 и Purolite S957 и внешнедиффузионный для волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3.
5. Изучено равновесие в системе  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6\text{-NH}_4\text{HF}_2\text{-H}_2\text{O}$  и построены изотермы растворимости гексафтороскандата аммония в растворе гидрофторида аммония в интервале концентраций  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  0,05–3,5 моль/л при температурах 18 и 90°С; установлен инконгруэнтный характер растворимости  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  в исследованных условиях.
6. Впервые выделена из раствора новая фаза соединения  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ , и определены условия ее существования. С применением рентгеноструктурного анализа установлено, что новая фаза имеет тетрагональную решетку (пространственная группа  $I4_1/a$ ) с периодами  $a=0,80843$  нм и  $c=2,5177$  нм; определены координаты атомов, длины связей и установлена кристаллическая структура соединения.
7. Предложен новый метод десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов 1М раствором гидрофторида аммония. Его использование, по сравнению с известными методами десорбции скандия карбонатами щелочных металлов и фторида аммония, позволяет эффективно проводить процесс без повышения температуры, а также организовать оборот десорбента.

8. Для повышения емкости ионита по скандию при его извлечении из возвратного раствора сернокислотного скважинного подземного выщелачивания урана сорбцией с использованием фосфорсодержащих ионитов рекомендовано проведение двукратного донасыщения ионита из исходного раствора после десорбции примесей из насыщенного ионита 2М раствором серной кислоты, что позволяет повысить емкость ионита по скандию в 2,7 раза.
9. С целью повышения концентрации скандия в растворе гидродифторида аммония предложено проводить его сорбцию из десорбата на анионите АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидродифторида аммония, что позволяет достичь концентрирования по скандию в 5,5 раз.
10. Разработана и апробирована в укрупнено-лабораторном масштабе принципиальная технологическая схема извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана, включающая сорбцию на ионите Purolite S957 или ФИБАН Р-1-3, промывку насыщенного ионита 2М раствором серной кислоты в цикле с донасыщением ионита по скандию, десорбцию 1 М раствором гидродифторида аммония, сорбцию скандия из десорбата на анионите АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидродифторида аммония, осаждение смеси комплексных фторидов скандия фторидом натрия и получение из него фторида скандия известным способом.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Соколова Ю.В. Взаимодействие в системе  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6\text{-NH}_4\text{HF}_2\text{-H}_2\text{O}$ . / Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю., Свиридова Т.А. / Сборник тез. докладов конф. «Химическая технология 2012». – М., 2012. – Т.1. – С. 282–283.
2. Исследование свойств комплексных фторидов скандия. / Соколова Ю.В., Черепанин Р.Н., Курдюмов Г.М., Пироженко К.Ю., Свиридова Т.А. / Сборник тез. докладов конф. «Химическая технология 2012». – Москва. – 2012. – Т.1. – С. 84–85.
3. Свиридова Т.А. Кристаллическая структура соединения  $(\text{NH}_4)_5\text{Sc}_3\text{F}_{14}$ . / Свиридова Т.А., Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. // Кристаллография. – 2013. – Т.58. – №2. – С.201–206.

4. Т.А. Sviridova, Yu.V. Sokolova, K.Yu. Pirozhenko. Crystal Structure of  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  / Т.А. Sviridova, Yu.V. Sokolova, K.Yu. Pirozhenko. // Crystallography Reports. – 2013. – V.58. – P. 220–225.

5. Соколова Ю.В. Закономерности сорбционного концентрирования скандия с использованием фосфорсодержащих ионитов / Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. // Материалы IV Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – г. Туапсе: КубГУ. – 2014. – С.73

6. Соколова Ю.В. Сорбционное извлечение скандия из сернокислых растворов сферически гранулированным фосфатом титана / Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. / Сб. тез. докладов конф. «Научноёмкие химические технологи - 2014». – М., 2014. – Т.1. – С.22–23.

7. Исследование сорбции скандия из сернокислых растворов волокнистым азотфосфорсодержащим ионитом / Пироженко К. Ю., Соколова Ю. В., Грачек В. И., Поликарпов А.П. / Материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2015. – Том 2. – С. 183.

8. Соколова Ю.В. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок / Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – №4. – С. 563–570.

9. Соколова Ю.В. Исследование равновесия в системе  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6\text{-NH}_4\text{HF}_2\text{-H}_2\text{O}$  / Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. // Цветные металлы. – 2015. – №11. – С. 48–51.

10. Пироженко К. Ю. Кинетика и динамика сорбции скандия на фосфорсодержащих ионитах Purilite и Lewatite / Пироженко К. Ю., Соколова Ю. В. / Тез. науч.-техн. конф. «Научноёмкие химические технологии - 2015». – М.: Изд. МИТХТ. – 2015. – С. 315.