

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
АЛЬ-ФАРАБИ**

УДК 66.02:669.822

На правах рукописи

ЕСИМКАНОВА УМИТ МУСАБЕКОВНА

**Разработка технологии извлечения сопутствующих
редкоземельных металлов при подземном выщелачивании урана**

6D072000 – «Химическая технология неорганических веществ»

**Диссертация на соискание ученой степени доктора философии
(PhD)**

Научные консультанты:

д.х.н., профессор

Матаев Мухаметкали Мусагалиевич

д.х.н., профессор Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева

Алехина М. Б., Россия

Республика Казахстан
Алматы, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Анализ геологической изученности минерализации рения, скандия, лантаноидов на урановом месторождении	11
1.1.1 Запасы рения, скандия и РЗМ на месторождении.....	12
1.2 Изучение мирового рынка редких и редкоземельных металлов.....	14
1.2.1 Рынок рения	14
1.2.2 Рынок лантаноидов (РЗМ)	15
1.2.3 Рынок скандия.....	17
1.3 Извлечение скандия из разных ресурсов.....	21
1.3.1 Извлечение скандия из редкоземельных руд.....	21
1.3.2 Извлечение скандия из урановых руд	23
1.3.3 Извлечение скандия из других источников.....	26
1.4 Области применения РЗМ и скандия.....	31
1.5 Выводы из литературного обзора.....	35
2 Экспериментальная часть	36
2.1 Экспериментальная база.....	36
2.1.1 Материалы, реактивы и оборудование.....	36
2.1.2 Используемые смолы и их основные свойства от производителей.....	37
2.1.3 Прибор и оборудование.....	38
2.2 Методики анализов	40
3 Определение текущих содержаний попутных компонентов в продуктивных растворах	47
3.1 Изучение физико-химических характеристик кернового материала урановой руды уранового месторождения «б».....	50
3.2 Изучение процесса выщелачивания скандия из урановорудного месторождения «б».....	53
3.2.1 Агитационный метод	53
3.2.2 Фильтрационный метод	56
3.3 Выводы к Главе 3.....	59
4 Выбор фосфорсодержащих катионитов для первичного концентрирования скандия	61
4.1 Изучение физико-химических характеристик ионитов нового поколения	61
4.1.1 Удельная поверхность смол	62
4.2 Эксперименты по сорбции-десорбции скандия в статическом режиме	63

4.3	Эксперименты по сорбции скандия в динамическом режиме.....	67
4.4	Эксперименты по отдельной десорбции скандия, металлов – примесей (Fe, Al, Th) и РЗМ.....	69
4.5	Исследование влияния кислотности МСУ на ёмкостные характеристики слабокислотного фосфорсодержащего катионита TP260 по скандию.....	73
4.6	Выводы по главе 4.....	79
5	Исследование сорбционно-десорбционных характеристик ионита Purolite MTS9580 по скандию и примесям.....	80
5.1	Эксперименты по сорбции скандия в статическом и динамическом режимах.....	80
5.2	Эксперименты по отдельной десорбции скандия и примесей	86
5.3	Кинетика сорбции катионитом.....	90
5.3.1	Модель Бойда.....	91
5.3.2	Модель псевдопервого порядка.....	93
5.3.3	Модель псевдвторого порядка.....	94
5.4	Второй этап концентрирования скандия из карбонатного десорбата	97
5.4.1	Выводы по главе 5.....	99
6	Технологическая схема извлечения скандия из маточника сорбции урана	100
6.1	Описание технологической схемы получения оксида скандия.....	100
6.2	Основные технологические параметры	119
6.3	Аппаратурная схема	123
6.4	Материальный баланс.....	126
7	Технико-экономическая оценка разработанной технологии.....	127
7.1	Предварительный технико-экономический расчёт.....	127
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
	ЛИТЕРАТУРА	136
	ПРИЛОЖЕНИЕ А. Письмо от «Машзавод» о поставке оборудования.....	143
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Дорожная карта.....	145

СОКРАЩЕНИЯ

ПСВ – подземное скважинное выщелачивание
ПР – продуктивный раствор
МСУ – маточный раствор сорбции урана
ДР – десорбирующий раствор
МФ – маточник фильтрации
ДНР – денитрирующий раствор
МП – маточник промывки
ТД – товарный десорбат
ППК – попутный полезный компонент
РЗМ – редкоземельные металлы
РЭ – редкоземельные элементы
ДОЕ – динамическая обменная емкость
РФА – рентгенофазовый анализ
 $D_{\text{э}}$ – коэффициент распределения элемента
ПДОЕ – полная динамическая обменная емкость
 $\beta_{\text{Э1/Э2}}$ – степень очистки элемента Э_1 от элемента Э_2
СНК – сорбционная колонна
КИ – колонна ионообменная
ЛИАМ – лаборатория исследования и анализа материалов
ЦНС – центральная насосная станция

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы

Настоящая работа посвящена разработке технологии извлечения сопутствующих редкоземельных металлов при подземном скважинном выщелачивании (далее – ПСВ) урана. Была выбрана подходящая ионообменная смола для разработки технологии и были проведены процессы сорбции и раздельной десорбции попутного полезного компонента (далее – ППК) до получения конечной продукции в промышленном масштабе.

Актуальность темы исследования

Урановые месторождения Казахстана могут служить источниками для извлечения многих редких и редкоземельных металлов (далее – РЗМ), в том числе таких, как рений, скандий, ванадий, селен, иттрий и лантаноиды, использующихся в производстве высокотехнологичных материалов для авиакосмической и электронной промышленности. Урановое месторождение относится к разряду полиэлементных, в руде которого может содержаться в среднем (г/т): 0,25 Re; 3,3 Sc; 106 Σ РЗМ. За счет большого объема циркуляционного раствора ПСВ извлечение скандия, рения и РЗМ может представлять промышленный интерес. Согласно Постановлению Правительства Республики Казахстан от 26 ноября 2014 года № 1237 «План развития разработки редких и редкоземельных металлов в Республике Казахстан» попутная добыча этих металлов на урановом производстве может оказаться весьма рентабельным проектом с получением в перспективе дополнительной прибыли от реализации нового вида товарной продукции». Также по протоколу совещания по вопросам добывающей промышленности под председательством Премьер-Министра Мамина А.У. от 22 января 2021 года было принято решение о «Развитие редкоземельных металлов в Казахстане. Стратегия и возможности». В свою очередь было дано поручение о создании Рабочей группы по разработке Дорожной карты «Расширение ресурсной базы и организации производства редких и редкоземельных металлов на 2021-2025 годы». По итогам Правительственного совещания по вопросам добывающей промышленности от 22.01.2021 г в г. Нур-Султан были предложены следующие институциональные индикаторы:

– Запуск национальных программ по развитию геологоразведочных и исследовательских работ по поиску традиционных (рудные формирования) и нетрадиционных источников РМ и РЗМ: подземные пластовые воды; попутные воды нефтяных месторождений; техногенные отходы - фосфогипс, *отходы урановой промышленности*, золо-шлаковые отходы ТЭЦ;

– Создание национальной стратегической программы по выходу РК на мировой рынок в роли экспортера РМ и РЗМ продукции и организации отечественных предприятий по выпуску конкурентоспособных готовых товарных

изделий, расширение номенклатуры с дальнейшим развитием полупроводниковой, электронной, приборостроительной и других отраслей науки и техники;

– Создание на новом технологическом уровне полного цикла производства суммарных концентратов и индивидуальных РМ и РЗМ в форме соединений и металлов, в том числе высокочистых, производство сплавов на их основе, выпуск энергоаккумулирующих систем на территории РК с зарубежными партнерами.

25 октября 2021 года была принята Дорожная карта по научно-исследовательским работам по расширению ресурсной базы и организации производства РМ и РЗМ на 2021-2025 года. В ней выбрано целое направление по поисковым работам по разработке технологий извлечения РЗМ. Отечественное предприятие ТОО «Институт высоких технологий», являющееся дочерним зависимым обществом АО «НАК «Казатомпром», выступало в роли ответственного исполнителя этого направления (пункт 4 и 8.4.).

В связи с этим актуальным представляется разработка селективных методов извлечения и концентрирования РЗМ для выделения их из выбранного объекта исследования: разбавленных радиоактивных сернокислых растворов, образующихся после сорбции урана из продуктивных ПСВ руд Казахстана. Поскольку РЗМ находятся в катионной форме, они не могут быть извлечены из продуктивного раствора (далее – ПР) с помощью анионитов, как уран. В связи с этим представляет большой практический интерес привлечение новых материалов, изучение их свойств применительно к извлечению скандия и других РЗМ из растворов при ПСВ.

Цель исследования Выбор наиболее перспективного с экономической точки зрения ППК. Разработка высокоэффективной и экономически приемлемой технологии попутного извлечения выбранного ППК из маточных растворов сорбции урана при ПСВ урана на месторождениях АО НАК «Казатомпром».

Задачи исследования:

1. Определить текущие содержания попутных компонентов в технологических растворах 8 рудников АО «НАК «Казатомпром» с выбором наиболее привлекательного месторождения с точки зрения эффективного извлечения РМ и РЗМ. Определить наиболее перспективный с экономической точки зрения ППК для его извлечения из маточных растворов сорбции урана;

2. Осуществить подбор наиболее эффективных сорбентов для извлечения ППК из маточника сорбции урана;

3. Изучить статику, кинетику и динамику сорбции ППК с применением различных катионитов;

4. Разработать способ эффективной десорбции ППК из выбранного сорбента;

5. Разработать второй этап концентрирования ППК из десорбата;

6. Разработать технологию извлечения ППК из МСУ до получения конечной продукции в промышленном масштабе. Расчитать материальный баланс движения ППК в разработанной технологии;

7. Провести технико-экономическую оценку разработанной технологии извлечения ППК.

Объектами диссертационной работы являются РЗМ, катионообменные смолы, скандий.

Предмет исследования: выщелачивание, сорбция, десорбция скандия, РЗМ из маточника сорбции урана.

Новизна исследования заключается в следующем:

1. Впервые изучены процессы сорбции скандия и других РЗМ на фосфорсодержащем катионите Purolite MTS 9580, применительно к реальным технологическим растворам ПСВ урановых руд Казахстана.

2. Впервые исследованы и установлены кинетические и динамические характеристики процесса сорбции, определены коэффициенты разделения, распределения, кинетический коэффициент и коэффициент диффузии.

3. Впервые описана технологическая схема получения оксида скандия с их удельными нормами расходов, годовым потреблением реагентов, характеристики всех колонн, потоков, перегрузов.

Основные положения выносимые на защиту:

- подкисление исходного МСУ до концентрации H_2SO_4 15 г/дм³ увеличивает обменную емкость катионита Purolite MTS9580 по скандию до 200 мг/дм³;

- применение дробной десорбции позволяет разделить скандий и основные примеси с получением богатого по содержанию скандия десорбата;

- повторная сорбция скандия на анионите Ambersep 920U с насыщением до 0,4 кг/м³ и последующая десорбция скандия нитратными растворами позволяет получить более богатый (220 мг/дм³) и чистый товарный десорбат для последующего прямого осаждения скандия;

- технологическая схема сорбционно-десорбционного извлечения скандия из возвратных растворов подземного скважинного выщелачивания урана рудника б обеспечивает производительность 0,101 кг/час оксида скандия.

Практическая значимость работы

1. Показана возможность извлечения скандия из растворов ПСВ урана без существенных изменений основной технологии, применяющейся на месторождении «б» для извлечения урана. Разработанную технологию извлечения

скандия можно внедрить в опытно-промышленном масштабе на других уранодобывающих предприятиях.

2. Получен патент на способ извлечения скандия из маточных растворов сорбции урана с ионообменной смолой Purolite MTS 9580.

3. Выполнен предварительный расчет технико-экономических показателей к технологической схеме, который показал умеренную доходность извлечения скандия из промышленных растворов ПСВ урана. Прогнозируется ежегодное получение средней чистой прибыли в размере 557 000 \$/год.

Методы исследования Метод ионного обмена, рН-метрия, рентгенофазовый анализ, метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, метод низкотемпературной адсорбции азота.

Достоверность результатов и выводов работы основывается на использовании современных физико-химических методов исследований: инфракрасной спектроскопии (ИК), сканирующей (СЭМ) и электронной микроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота, стандартных методик современного инструментального анализа, получении воспроизводимых экспериментальных данных, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям.

Ионообменные смолы были протестированы аттестованными методиками, также все данные были получены в аккредитованной лаборатории «Лаборатория исследования и анализа материалов» (далее – ЛИАМ) ТОО «Институт высоких технологий» в соответствии с республиканскими и международными стандартами в ТОО «Национальный центр аккредитации».

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации были представлены на следующих научных конференциях:

1. Международная Инновационная школа «Перспективы и технологии для диверсификации деятельности АО «НАК «Казатомпром», 20-22 сентября 2018, Алматы.

2. Научно-практическая конференция, посвященная 70-летию Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева "Состояние и перспективы развития технологии материалов современной энергетики и наноматериалов», 19 апреля 2019, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

3. V международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния нанотехнологии и наноматериалов», 17-18 мая 2018, Алматы.

Публикации по теме диссертации

Результаты выполненной работы были отражены в 8 научных работах, в том числе:

- в 1 статье, опубликованной в Eurasian Chemico-Technological Journal 22 (2020) 3-10; журнал входит в международную информационную базу Scopus;
- в 2 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки республики Казахстан;
- в 1 статье в журнале, рекомендованном ВАК РФ, входит в информационную базу Chemical Abstracts;
- 1 патент;
- в 3 сборниках материалов и тезисов международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка использованной литературы. Работа представлена на 149 страницах, содержит 57 рисунков, 38 таблиц, 101 библиографические ссылки.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Урановые месторождения Казахстана могут служить источниками для извлечения многих РМ и РЗМ, в том числе и таких как рений, скандий, ванадий, селен, иттрий и лантаноиды, использующихся в электронике, приборостроении, автомобилестроении, атмосферных технологиях, химической промышленности, металлургии [1-7].

Обширная группа элементов в шестом периоде периодической системы Менделеева состоит из 15 элементов (Таблица 1).

Лантаноиды обычно делят на две группы: легкие (атомные номера от 57 до 60) и тяжелые (атомные номера от 64 до 71) редкие земли, включая иттрий. Эти названия обусловлены тем фактом, что «легкие» вещества обычно более растворимы, чем «тяжелые», в определенной системе растворителей, пригодной для методов разделения [8].

Таблица 1 – Систематика редкоземельных металлов [9]

Редкоземельные металлы (РЗМ), TR REE = Ln + Y + Sc															
Цериевая группа TR Ce				Иттриевая группа TRY											
Лантаноиды Ln											Y (иттрий)	Sc (скандий)			
Цериевая -Ln ce				Иттриевая -Ln _y											
Легкие Ln Ce (LREE)				Средние Ln Cm(MREE)						Тяжелые Ln Er (HREE)					
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Лантан	Церий	Прозеодим	Неодим	Самарий	Европий	Гадолиний	Тербий	Диспрозий	Гольмий	Эрбий	Тулий	Иттербий	Лютеций	Y	Sc

Электронные конфигурации атомов лантаноидов могут быть представлены формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5d^m 6s^2$, или $[Xe] 4f^n 5d^m 6s^2$, где n изменяется от 0 до 14, а m равно 0 или 1. Для атома иттрия формула имеет вид $[Kr] 4d^1 5s^2$ [10].

Общее содержание РЗМ в земной коре относительно велико. Суммарный кларк РЗМ равен 0,0146 % по данным А.Е. Ферсмана и 0,0158 % по данным А.П. Виноградова. Суммарное содержание РЗМ в земной коре выше, чем содержание Cu, Co, Zn и Ni [11].

Известно более 250 минералов, содержащих РЗЭ. Однако, к собственно редкоземельным минералам могут быть отнесены только 60-65, в которых содержание оксидов РЗЭ превышает 5 %. Основные минералы РЗЭ: монацит (Ce, La)PO₄, ксенотим YPO₄, бастнезит Ce[CO₃](OH,F), паризит Ca(Ce, La)₂[CO₃]₃F₂, гадолинит Y₂FeBe₂Si₂O₁₀, ортит (Ca, Ce)₂(Al, Fe)₃Si₃O₁₂(O, OH), лопарит (Na, Ca, Ce)(Ti,Nb)O₃, эшинит (Ce, Ca, Th)(Ti, Nb)₂O₆.

Из РЗЭ наиболее распространен в земной коре церий, наименее - тулий и лютеций. В 2007-2008 гг. в мире добывалось по 124 тыс. т РЗЭ. В добыче лидировали: Китай (120 тыс. т), Индия (2,7 тыс. т), Бразилия (0,65 тыс. т). Данные по СНГ, США и Австралии на 2008 г. неизвестны. На конец 2008 г. данные по запасам: Китай (89 тыс. т), СНГ (21 тыс. т), США (14 тыс. т), Австралия (5,8 тыс. т), Индия (1,3 тыс. т), Бразилия (0,84 тыс. т). В настоящее время лидирующие позиции в мире по добыче РЗЭ занимает Китай – более 95 % рынка [12, 13].

1.1 Анализ геологической изученности минерализации рения, скандия, лантоноидов на урановом месторождении

Пластово-инфильтрационные месторождения характерны для крупнейшей в мире Притяньшаньской (Восточно-Туранской) урановорудной провинции [14], охватывающей Центральное-Кызылкумское поднятие (Узбекистан), Сырдарьинскую и Чу-Сарысуйскую впадины (Южный Казахстан). Все эти структуры расположены на восточной периферии молодой Туранской плиты и обычно рассматриваются в качестве самостоятельных рудных районов, представляющих собой артезианские бассейны, сложенные породными комплексами верхнего мела, палеогена и неогена.

Образование месторождений данного типа связывается с деятельностью кислородосодержащих инфильтрационных вод, отлагавших растворенный выщелоченный уран и сопутствующие ему компоненты на восстановительном «геохимическом барьере». Отмечается прямая зависимость качества руд от восстанавливающей способности пород, определяемой наличием органики, пирита и других восстановителей.

По составу рудных компонентов среди месторождений *пластово-инфильтрационного* типа выделяются: собственно, урановые; урановые с примесью рения; селено-урановые и урано-ванадиевые. Ренийносные тела со средней концентрацией рения от 0,1 до 1 г/т локализуются, как правило, в контурах урановорудных песчаных залежей. Очень часто концентрация рения прямо коррелирует с содержанием урана и углистого вещества.

Для Среднеазиатского региона характерно образование эпигенетических накоплений рения совместно с Se, Mo, U, V, со спорадическими проявлениями Sc на многих пластово-инфильтрационных редкометалльно-урановых месторождениях.

Наиболее высокие содержания Re установлены в Центральных Кызылкумах в рудах «учкудукского типа» (в среднем 0,6-2,0 г/т), гораздо меньше (0,2-0,5 г/т) в прилегающих Сырдарьинской и Чу-Сарысуйской провинциях. Протяженность месторождения – 45 км. На месторождении выявлено восемь рудных залежей, в четырех из них сосредоточено 75 % всех запасов урана. Наиболее богатые рудные залежи локализируются в области «отрыва» границы выклинивания зоны пластового окисления (от нижнего водоупора). Оруденение представлено сложной волнистой и прерывистой полосой. Морфология рудных образований в вертикальном разрезе – это линзообразные и плащеобразные залежи вдоль границ ЗПО, либо мешковидные (ролловые) тела и их комбинации. Глубина залегания рудных тел в среднем 130 м. Мощность рудных залежей от 0,5 до 15 м при ширине от 254 до 850 м. Содержание урана колеблется в пределах 0,01-0,4 %. Урановая минерализация в рудах представлена коффинитом и в виде примесей настураном [15].



1)



2)

1 – коффинит; 2 – настуран

Рисунок 1 – Основные урановые минералы месторождения «б»

Рений в основном концентрируется в подзоне уранового оруденения (в кондиционных рудах с содержанием урана $\geq 0,01$ %). Среднее содержание рения в рудных песках составляет 0,25 г/т, максимальные концентрации могут достигать значений – 62,5 г/т. Повышенные концентрации селена (в среднем 0,0012 %, редко до 0,01 %-0,02 %) отмечаются в урановых рудах только у границы с зоной пластового окисления.

1.1.1 Запасы рения, скандия и РЗМ на месторождении

Скандий в урановых залежах изучался по частным пробам из геохимических профилей и по групповым пробам, отобраным из урановой руды. Следует отметить, что породы одной литологической разности имеют практически одинаковое содержание скандия в различных геохимических зонах. В водопроницаемых породах содержание скандия в несколько раз выше, чем в проницаемых песках. Содержание скандия не зависит от содержания урана, а зависит лишь от глинистости пород. Подобный характер распределения скандия указывает на преимущественно сорбционное его накопление, и в эпигенезе он не

участвует. По результатам анализов групповых и частных проб, отобранных из урановой руды, среднее содержание скандия по месторождению (в пределах геологического отвода) варьирует от 1,9 до 4,7 г/т.

Содержание суммы редкоземельных элементов в среднем 106 г/т, в том числе иттрия 13 г/т. Данные элементы не образуют эпигенетических концентраций и содержание их в урановых залежах соответствует геохимическому фону.

Селен концентрируется в подзоне гидроокисного ожелезнения с содержанием до 0,012-0,02%. Высаживается в самородной форме в породах рыхлого алеврито-глинистого заполнителя песков, а также образует скопления в агрегатах гидроокислов железа.

Урановая минерализация месторождения, как упоминалось ранее, представлена в основном коффинитом и в виде примесей - настураном. На основании данных минералогического исследования, выделены три типа руд.

Первый тип – темно-серые рудные пески с относительно высоким содержанием урана. Они включают значительное количество органических веществ в виде обломков лигнитизированной древесины и тончайших чешуек обугленного растительного детрита. Коффинит псевдоморфно замещает органические остатки и образует корочки на зернах обломочного материала. Радиоактивное равновесие между радием и ураном в этих рудах значительно сдвинуто в сторону избытка урана ($K_{pp} \geq 1,00$).

Второй тип – серые зеленовато-серые руды с относительно высоким содержанием урана. Они обогащены пиритом, но не содержат углефицированных остатков. Урановый минерал образует тонкие корочки на зернах пирита и обломочного материала, а также дисперсно распылен в алеврито-глинистом заполнителе. Руды либо равновесные, либо равновесие сдвинуто в сторону избытка урана ($K_{pp} \geq 1,00$).

Третий тип – светло-серые бедные и убогие руды. Урановый минерал в них не диагностируется. Радиоактивное равновесие этих руд значительно сдвинуто в сторону избытка радия ($K_{pp} \geq 1,00$).

К ураносодержащим минералам относятся акцессорные лейкоксен и ильменит, псевдоморфно замещаемые дисперсным коффинитом, радийсодержащим – лейкоксены, гидрогетит, радиобарит.

Сопутствующая аутигенная минерализация представлена сульфидами железа (в основном пирит, реже марказит), кобальта, никеля (бравоит).

Селен присутствует в самородной форме, карбонатные минералы – в виде кальцита и сидерита.

Рений находится или в виде изоморфной примеси в коффините или по предварительным данным, в форме перренатов серебра ($AgReO_4$).

Рений в рудах также может быть представлен различными оксидами. Наиболее стойким из них является рениевый ангидрид Re_2O_7 , который способен превращаться в растворимые соли – перренаты, а взаимодействуя с водой или

кислотами, образует бесцветный раствор ренийевой кислоты $HReO_4$, что и имеет место быть при серноокислотном ПСВ урана [16].

1.2 Изучение мирового рынка редких и редкоземельных элементов

1.2.1 Рынок рения

Подтвержденные мировые запасы рения, по оценкам USGS (геологическая служба США), составляют 10-15 тыс. т. Общие «извлекаемые» запасы рения (т.е. извлечение которых рентабельно при существующих ценах) оцениваются всего в 2,5 тыс. т, из которых 1,3 тыс. т приходится на Чили, которая занимает в мировых запасах 52%. Вторыми по объему запасов являются США, с долей 16%. Россия по объемам запасов в мировых показателях занимает 3 место с долей 12%. Казахстан по объемам запасов в мировых показателях занимает четвертое место с долей 8 %. Заметными владельцами запасов также являются Армения, Перу и Канада.

В начале 2000-х годов рынок рения, вероятно, находился в профиците, поскольку производство продолжало увеличиваться, несмотря на снижение объемов выпуска авиодвигателей в период между 2002 и 2005 годами. В период с 2007 до 2009 год наблюдалось снижение производства рения, а потребность в металле со стороны авиакосмической промышленности, напротив, возросла. В результате излишки, которые росли в начале 2000-х годов, были быстро израсходованы.

С конца 2006 по 2009 год наличная цена на рений достигла максимума – 12000 долл./кг на фоне круто возросшего потребления в космических суперсплавах. Начиная с конца 2009 года и до января 2013 года наличная цена на рений составляла 5000 долл./кг, после чего спустилась до уровня 3500-3700 долл./кг. Колебания цен на рений, обусловленные наличием рисков при поставках, вызвали снижение количества покупателей - предприятий, производящих высокотехнологичные сплавы.

В настоящее время Китай занимается созданием крупнейшего в мире внутреннего воздушного флота, а также расширением международного. Россия также увеличивает количество как новых внутренних, так и международных линий. В дополнение к уже заказанным новым военным самолетам и вертолетам, переоборудуется также старая техника, включая вертолеты и реактивные самолеты. Это означает необходимость в тоннах рения, который является незаменимой составной частью сплавов, используемых для производства реактивных двигателей [17].

В 2014 г. чилийская компания по производству молибдена и рения Molymet заключила долгосрочное соглашение на сумму 690 миллионов долларов с американским производителем двигателей Pratt&Whitney. Эта сделка стала самой крупной сделкой по рению в истории. В соответствии с соглашением, Molymet будет продолжать поставлять рений, который будет использоваться во всех программах Pratt & Whitney. Контракт на такую сумму подразумевает выработку

около 230 тонн. Впечатляет, но, если учесть, что Molymet производит 21,5 тонн в год, и только около 45 метрических тонн производится во всем мире, масштаб контракта выглядит просто сногшибательно. Динамика изменения цен на рений в 2003-2020 гг. представлена на рисунке 2:

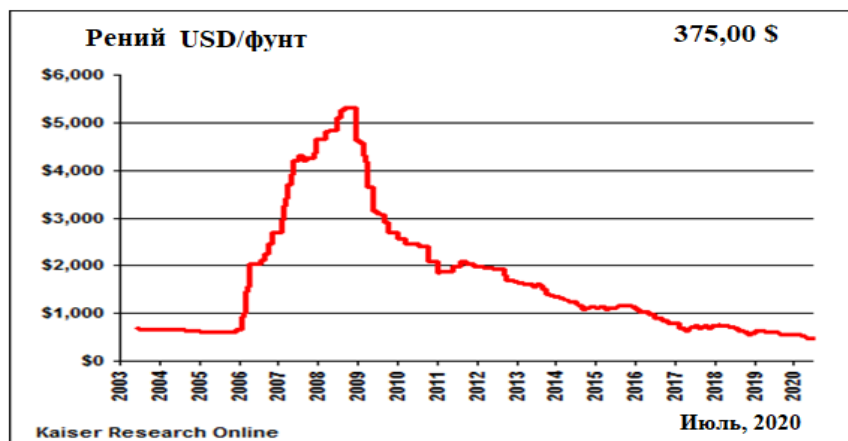


Рисунок 2 – Графики изменения цен на рений [18]

В дальнейшем, при проведении расчетов следует ориентироваться на прогнозный коридор цен в 900-1200 долларов США за 1 кг перрената аммония.

1.2.2 Рынок лантаноидов

Китай является крупнейшим в мире производителем, потребителем и экспортером редкоземельных элементов, контролируя более 90 процентов мировой базы поставок с виртуальной монополией. В настоящее время китайский опыт добычи РЗЭ сохраняется, не имеющая аналогов, необходимые производственные мощности, инфраструктура и все каналы сбыта существуют в довольно слабой среде, в том числе правила техники безопасности на рабочем месте не соблюдаются и низкие затраты на рабочую силу. Двумя основными движущими силами спроса на РЗЭ являются общий уровень экономического роста и новые разработки в области применения материалов. Например, устойчивые технологии, в том числе РЗЭ, выросли резко за последние два десятилетия. Самый быстрый рост был обусловлен спросом на новые области применения, включая магниты, люминофоры, катализаторы и аккумуляторы, на которые сейчас приходится более 60% спроса, и он будет продолжать расти, чему способствуют крупные инвестиции в чистую энергию.

РЗЭ обычно продаются в форме оксидов, поскольку оксиды имеют неограниченный срок хранения и более широко используются в обрабатывающей промышленности. ТРЗМ более востребованы: например, оксиды диспрозия и тербия котируются в районе 300-500 долларов США/кг, в то время как неодим,

европий и оксиды празеодима котируются в районе 50-90 долларов США за кг [19]. Поскольку некоторые РЗЭ являются избыточными на рынке, то цены на них могут быть даже намного ниже. Этот случай относится к оксидам иттрия, церия, лантана и самария: цена ниже 7 \$/кг [20]. Поскольку в прошлом Китай был основным драйвером при анализе цен на РЗМ и их рынок (коммерциализация около 90% мировых поставок), после сокращения экспорта в 2010 и 2011 годах, цены на редкоземельные элементы резко подскочили. Реакция мира на этот факт была такой: развитие многих проектов добычи РЗЭ за пределами Китая, многие, из которых потерпели неудачу, когда цены снова упали [21]. Тем не менее, некоторые из них выжили. В 2013 и 2014 годах к закупкам запасов РЗЭ добавились Агентство оборонной логистики США и Государственное резервное управление Китая, тем не менее количество затребованных в проектах РЗЭ не было достаточно, чтобы остановить снижение цен (Argus Media Ltd, 2014).

Если посмотреть на волатильность индивидуальных цен редкоземельных оксидов, представленную на рис. 3, то цены на неодим и самарий были чрезвычайно велики, соответственно, в течение 1990-х и 2000-х годов, по сравнению с другими РЗЭ, но неустойчивы. Из рисунка также видно, что наиболее волатильный период для рынка РЗЭ соответствует периоду с 2011 года [22].

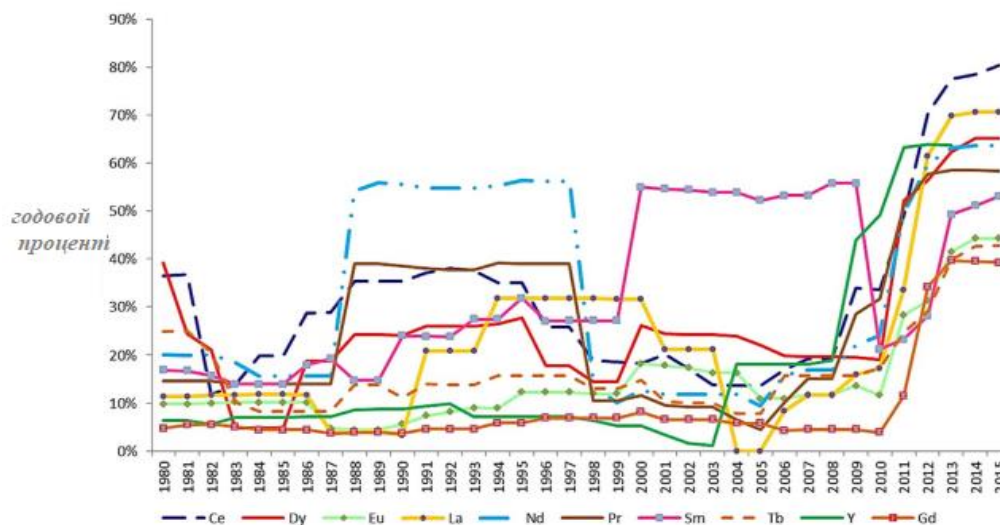


Рисунок 3 - Легкие и тяжелые редкоземельные элементы: 1980-2015 гг

В таблице 2 представлен прогноз цен на оксиды РЗМ в 2018-2020 гг. на внутреннем рынке Китая.

По прогнозу IMCOA (Industrial Minerals Company of Australia Pty Ltd), спрос на РЗМ вырастет вдвое к 2020 году, составив 220-240 тыс. тонн. При этом рынок, по тому же прогнозу, останется профицитным: предложение вырастет до 240-280 тыс. тонн. Средняя цена составит \$40-60 за кг. Емкость всего рынка в таком

случае достигнет \$8,8-14,4 млрд, и из них минимум половина (по данным Goldman Sachs) придется на Китай. При проведении экономических расчетов следует задаваться коридором цен в 20-25 долларов США за 1 кг концентрата РЗМ.

Таблица 2 –Цены на оксиды некоторых РЗМ в Китае

Год	2018	2019	2020
Оксид церия			
Цена, \$/кг	1,9	2,0	2,1
Оксид неодима			
Цена, \$/кг China DP	50	55	60
Оксид тербия			
Цена, \$/кг China DP	484	532	586
Оксид диспрозия			
Цена, \$/кг China DP	266	293	322
Оксид иттрия			
Цена, \$/кг China DP	5,2	5,3	5,4

1.2.3 Рынок скандия

Скандий– типичный вкрапленный литофильный элемент, его содержание в земной коре составляет 6×10^{-4} % [23], что свидетельствует о его относительно широкой распространенности в природе. В месторождениях полезных ископаемых содержания скандия очень малы и не могут обеспечить его сырьевой базой. Проблема производства скандия решается только комбинированной переработкой руд редких и цветных металлов, которые содержат вкрапленный скандий.

Радиус иона $Sc^{3+} \sim 0,0083$ нм– меньше, чем радиус иона Y^{3+} (0,097 нм) и трехзарядных ионов РЗЭ (0,088 - 0,103 нм, по Н.В. Белову и Г.В. Бокию), поэтому в соединениях скандия сильнее выражено стремление к гидролизу, чем в гидроаналогичных РЗЭ. Скандий склонен к образованию двойных и комплексных соединений с анионами и нейтральными лигандами в большей мере, чем РЗЭ [24].

Возможность выделения скандия из растворов и механизм процессов во многом зависит от его состояния в водных растворах. Поэтому выбор метода выделения в значительной степени определяется формами существования этого элемента в растворах. В водных растворах скандий имеет единственную степень окисления, равную трем [25]. Особенности поведения иона скандия определяется его небольшим радиусом.

Отсутствие промышленных месторождений скандия и сложности отделения скандия от основных компонентов приводит к низкому уровню мирового

производства скандия. В Норвегии подсчитаны большие запасы скандия в титаномагнетитах. На крупном (200 млн тонн руды) месторождении титаномагнетитов Сельваг намечены общие запасы скандия 5 т при содержании до 70 г/т. Еще более крупное месторождение расположено на юге страны.

Китай владеет большой сырьевой базой скандия, где есть скандиеносные месторождения: титаномагнетитовое в провинции Фуцзянь, вольфрамовое в провинции Цзянси, оловянные в провинции Гуанси и Гуандун. Прогнозные ресурсы скандия в Китае оцениваются в несколько сотен тыс. т, в том числе 63% в ильменитовых рудах, 31% – в колумбитовых и, в небольшом количестве, – в вольфрамо-оловянных и железных рудах.

В Австралии известны запасы скандия в урановых рудах и хвостах их разработки. К тому же, 5 комплексных и собственно скандиевых месторождений открыты и готовятся к эксплуатации. Крупным месторождением является Syerston в Новом Южном Уэльсе, где содержание скандия достигает 687 ppm. На месторождении Nungun (Южный Уэльс) скандий связан с лимонитом, среднее содержание скандия в руде 262 г/т.

Украина занимает первое место в Европе и входит в число мировых лидеров по запасам скандия. Желтореченское месторождение по запасам скандия - уникальное (900 тонн оксида скандия при среднем содержании элемента 105, максимальном – 130-170 г/т), локализовано в рудном поле одноименного отработанного U-Fe-месторождения. Наибольшие концентрации скандия характеризуются карбонатными рудами, содержащими основную часть скандия в эгирине (до 1020 г / т) и рибеките (до 335 г/т). Содержание скандия в ванадий-скандиевых рудах составляет 80-153 г /т, в скандий-циркониево-редкоземельных – 126-179 г / т [26]. Проведенный анализ преимущественно базируется на отчете ООО «ИНФОМАЙН» (Обзор рынка скандия. Инфомайн. Москва, 2020) по исследованию рынка скандия в мире и странах СНГ.

Таблица 3 – Характеристики важнейшего сырья для скандия

Минеральное сырье	Обрабатываемый объем, тыс. т / год	Содержание Sc ₂ O ₃	Максимальное содержание Sc ₂ O ₃	Общее количество Sc ₂ O ₃ в сырье, г / т
		%		
Бокситы	71000	0.001–0.002	0.01	710–1420
Урановые руды	50000	0.0001–0.001	0.01–0.08	50–500
Ильмениты	2000	0.001–0.002	0.1	20–40
Вольфрамиты	—	0.01	0.1–1.0	–
Касситериты	200	0.01	0.02–0.22	20
Цирконы	100	0.005–0.01	0.08	5–10

Минералы скандия промышленного применения не имеют, поэтому в промышленности его извлекают попутно при комплексной переработке сырья, имеющего сложный состав и содержащего тысячные или сотые доли процента скандия [27].

Собственно, минералы скандия – тортвейтит $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и стереттит $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – большая редкость и промышленного значения не имеют. Более распространены минералы, в которых скандий присутствует в виде изоморфной примеси в количестве 0,005-0,3 % Sc_2O_3 . Скандийсодержащие минералы принадлежат к пяти классам: оксидам, вольфраматам, карбонатам, фосфатам и силикатам. Большая часть этих минералов содержит ионы Ln^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zr^{4+} , характеризующиеся близким к Sc^{3+} радиусом иона при одинаковом (шести) координационном числе и близких значениях других кристаллохимических констант.

Содержание Sc в мусковите, лепидолите и берилле из пегматитов колеблется от 0,0003 до 0,2%, в слюде – 0,012-0,05%. Вышеприведенные данные показывают колебание содержания скандия в горных породах в зависимости от их геологического происхождения и дают возможность по содержанию скандия в горной породе судить об условиях образования этой породы.

Интерес к скандию в начале 2018 года подтвердила, и корпорация «Росатом», точнее, её дочернее предприятие «Урановый холдинг «АРМЗ». В отчёте этой компании по итогам 2017 года подчёркнуто, что российское предприятие «Далур» (Курганская область) получило первую опытную партию весом 5 кг стратегически важного скандия. Эти работы «Росатом» финансирует с 2015 года и в ближайшие годы планирует занять до 15% мирового рынка скандия.

Но самым грандиозным в части обещаний выглядит проект глубокой переработки отходов предприятия «Крымский титан», предложенный Уральским федеральным университетом. Этот проект, выигравший конкурс ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», получил скромные инвестиции в размере 30 млн рублей. Но обещает вернуть в производственный процесс «Крымского титана» используемую серную кислоту и выделить из неё 4 тыс. т диоксида титана и около 10 т оксида скандия, что близко к половине объёма мирового производства последнего. Причин усиленного внимания к скандию в России несколько. Во-первых, это некоторые традиции и опыт, наработанные в России ещё со времён СССР. Во-вторых, заметное улучшение конъюнктуры рынка этого РЗМ с 2011 года.

Скандий в сочетании с алюминием является эффективным средством облегчения веса транспортных средств. Его можно добавлять в алюминий, чтобы сделать сплав легче, прочнее и ковче. Это может значительно снизить вес деталей не только для автомобилей, но и для самолетов и кораблей, помогая сэкономить на расходах на топливо.

На приведенной ниже диаграмме показан огромный потенциал роста рынка скандия, если будет доступна более низкая цена (2000 долларов США за кг) оксида скандия. Прогноз потенциального роста, приведенный ниже (Рисунок 4), представляет собой 6-кратное увеличение рынка скандия с 2018 по 2025 год (с 50 тонн Sc_2O_3 до 300 тонн Sc_2O_3).

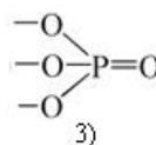
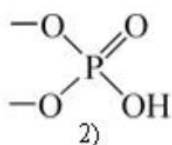
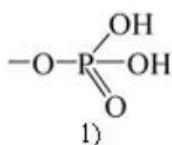
Для экономических расчетов целесообразно использовать коридор цены в 2000-2500 долларов США за 1 кг оксида скандия.



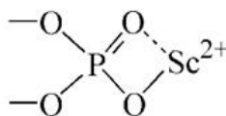
Рисунок 4– Прогноз мирового потребления скандия до 2025 г. (KaiserResearch) [28]

1.3 Извлечение скандия из разных ресурсов

Для извлечения скандия из технологических растворов, как описано в [29] применяют ионообменные смолы, содержащие фосфатные группы:



Извлечение скандия из водной фазы возможно при использовании ионообменных смол, как за счет катионного обмена с протонами фосфатных групп (1 и 2), так и через образование координационной связи с фосфорильной группой $\text{P} = \text{O}$ (3), а также одновременные механизмы образования следующих хелатов:



В производстве скандия, как сопутствующего элемента, большое значение имеет распределение его по продуктам основного производства и точки его концентрации. При концентрировании скандия в отходах производства (растворах, шлаках, шламах и т.п.) создаются благоприятные условия для его извлечения без нарушения основной технологии.

В настоящее время вопрос производства РМ и РЗМ является весьма важным с точки зрения развития современных технологий. Особенно он актуален для стран, не имеющих собственных месторождений. В целях обеспечения надежной базы РМ и РЗМ многие страны мира развивают соответствующие технологии их извлечения и переработки. В связи с этим основным направлением развития надежной базы РМ и РЗМ является внедрение новых технологий их извлечения из растворов ПСВ.

Из-за низкого содержания в минеральных рудах скандий обычно выделяют из различных источников, таких как растворы для производства урана [30], в качестве побочного продукта переработки хвостов, отходов производства пигмента титана [31], отходов хлорирования ильменита, отходов переработки вольфрама [32] и красного шлама [33,34].

1.3.1 Извлечение скандия из редкоземельных руд

В настоящее время Китай доминирует в мировом экспорте редкоземельных элементов, и некоторое количество скандия извлекается при производстве РЗЭ. Скандий часто встречается в природе вместе с иттрием (Y) и лантаноидами (Ln) и вместе они называются РЗЭ. Содержание скандия в редкоземельных минералах таких, как монацит и баснацит находится в диапазоне 20-50 ppm. Скандий извлекается из редкоземельных руд в Баотоу, Китае. Основным минералом руды является баснацит, содержащий скандий, иттрий, лантаноиды, железо и торий, около 50 % массы РЗЭ составляет церий. РЗЭ, включая скандий, могут быть полностью извлечены в растворы путем обжига руды в концентрированной серной кислоте при 250-300⁰С и последующего выщелачивания водой. Примесные элементы такие, как торий, железо, кальций, фторид и фосфор совместно выщелачиваются в раствор. Скандий можно отделить от примесей с помощью кислых фосфорорганических экстрагентов, таких как ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота и моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфорной кислоты. Экстракция скандия с помощью моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфорной кислоты была достигнута в диапазоне кислотности водного раствора 1-5 М H₂SO₄, содержащего около 20 % Fe (III), который был совместно экстрагирован. Эффективность извлечения скандия составила более 90

% с Д₂ЭГФК из раствора, содержащего 1 М HCl, при этом большая часть иттрия и лантаноидов осталась в рафинате. Однако применение этих экстрагентов ограничено из-за отгонки растворами с высокой кислотностью [35].

РЗМ концентрируются вместе путем выщелачивания растворами сульфатных солей и осаждения в виде оксалатов, как показано на рис. 5.

Концентраты РЗЭ прокаливаются с получением оксидов РЗЭ. В работе [36] были использованы две схемы экстракции растворителем для отделения скандия от других РЗЭ. Для экстракции использовали органический раствор, состоящий из нафтеновой кислоты и изооктанола в сульфатном керосине. Коэффициенты разделения скандия по сравнению со всеми другими РЗЭ были выше 104, что указывает на очень хорошее разделение.

В первом контуре скандий был обогащен от 0,02-0,04% до 15-20 % Sc₂O₃ в оксидах РЗМ с помощью перекрестно-токовой схемы с десятью стадиями экстракции при соотношении органической и водной фаз 5:1

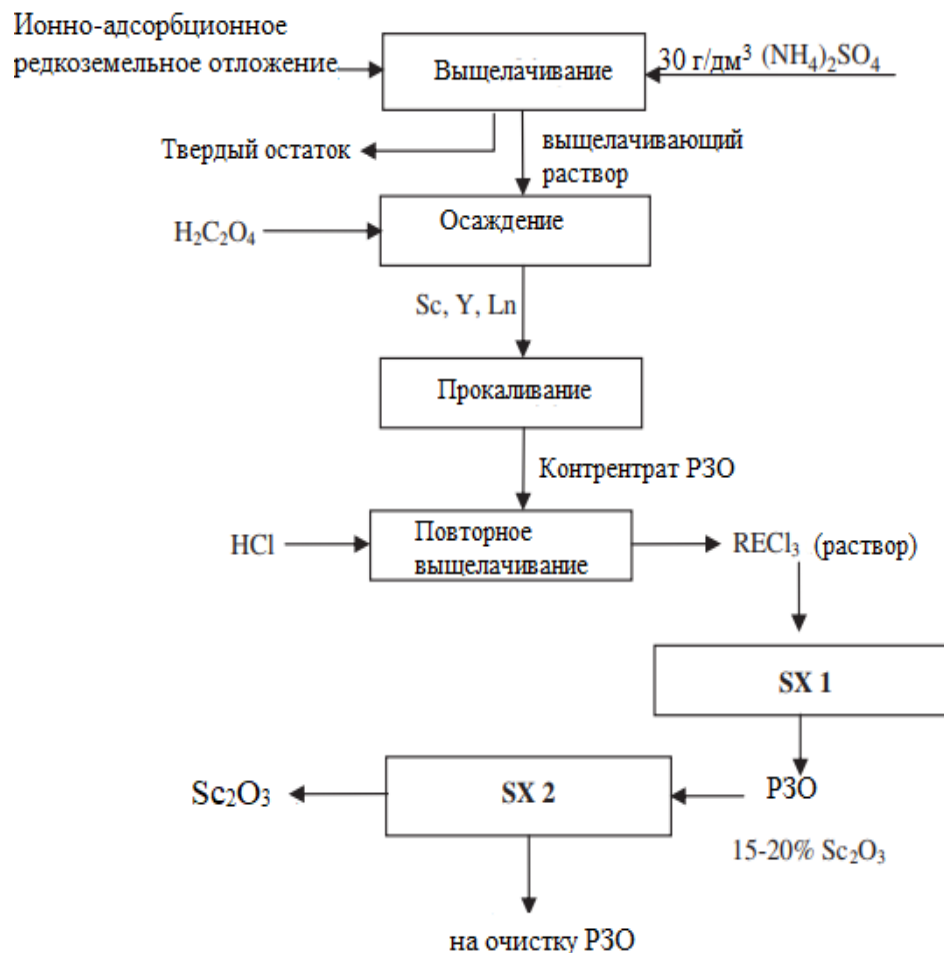


Рисунок 5 – Технологическая схема извлечения скандия из бокситовых остатков (на основе Ochsenkuhn Petropulu et al., 1995)

Во втором контуре полученный концентрат скандия дополнительно очищали до 99,99-99,999% по схеме перекрестного тока с тремя стадиями очистки. Два раствора, содержащие 0,35 М HCl и 1 М HCl, использовали для очистки и отгонки, соответственно. Отделение скандия от других РЗЭ затруднено из-за их очень схожих химических свойств. Для получения скандиевых продуктов высокой чистоты необходимы сложные технологические схемы, что увеличивает капитальные и эксплуатационные расходы.

1.3.2 Извлечение скандия из урановых руд

Следы скандия обнаруживаются в большинстве урановых руд, таких как уранинит. Мировое производство составило 50 572 тонны, из которых 27% было добыто в Казахстане, за ним следует Канада (20%), Австралия (16%), Намибия (9%) и Россия (7,0%) [37]. Поэтому извлечение скандия как побочного продукта при переработке урана имеет большое значение и известны несколько технологий попутного выделения скандия. Заслуживает внимания приведенный авторами работы [38] сравнительный анализ существующих технологий извлечения скандия, с освещением их недостатков, по сравнению с предлагаемым способом.

Американские ученые при экстракции урана раствором ДДФК (додециловый эфир фосфорной кислоты) в керосине в органическую фазу вместе с ураном из ПР переводят скандий, торий, титан, которые после реэкстракции урана соляной кислотой остаются в органической фазе. Двухступенчатой обработкой растворами плавиковой, затем серной кислоты скандий и торий выделяются в виде фторидов, после чего радиационно-опасный концентрат подвергают длительным и трудоемким операциям разделения и очистки;

Австралийскими учеными после извлечения урана сернокислые растворы подвергают 3-х кратной экстракции 1М раствором Д2ЭГФК (ди-2-этилгексилловый эфир фосфорной кислоты) в керосине с добавлением 4% нонилового спирта и восстановлением Fe^{+3} до Fe^{+2} железной стружкой. После этого экстракт промывают 4,5 моль/дм³ H₂SO₄. Реэкстракцию проводят раствором NaOH (0,25 моль/дм³). Затем гидроксид скандия переводят в оксид.

К недостаткам указанных способов извлечения скандия относится низкая селективная способность экстрагентов, необходимость применения многоступенчатой технологии разделения и очистки скандия от других элементов при наличии радиационной опасности процесса.

В работе [39] были определены сорбционные характеристики ионитов Purolite S940, S950, S957 и Lewatit TP260 Monoplus в H⁺-форме в статических и динамических условиях при извлечении скандия из сернокислого раствора сложного солевого состава. Авторы рекомендуют для извлечения скандия из сернокислого раствора сложного состава ионит Purolite S957, имеющий лучшие сорбционные характеристики со степенью сорбции 95%. Для десорбции скандия предложено использовать раствор гидродифторида аммония.

Еще одной инновацией является технология извлечения скандия из ПР ПСВ урана, разработанная в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» для АО «Далур» [40]. Метод успешно внедрен в производство и в настоящее время позволяет предприятию получать 50 кг оксида скандия в месяц. «ПР, в которых содержатся и уран, и скандий, с эксплуатационных блоков откачиваются погружными насосами и направляются на сорбционный передел. Вначале происходит сорбционное извлечение урана, затем раствор направляется для извлечения скандия. Были подобраны специальные сорбенты и способы их регенерации с целью получения концентрата скандия без примесей радионуклидов, железа и кремния. Экстракционная очистка первичного концентрата помогает получить оксид скандия чистотой 99,9%.

Австралийская корпорация Rio Tinto сообщила о начале производства оксида скандия чистотой 99,99% на пилотной установке на заводе Fer et Titane (RTFT) в канадской провинции Квебек. Скандий на ней получают посредством переработки отходов от производства диоксида титана. Мощность установки составляет всего лишь около 3 тонн оксида в год, но это означает, что Rio Tinto претендует на 10-20% мирового рынка скандия. <https://www.metalinfo.ru/>.

В патенте RU 2613246 [41] раскрыт способ извлечения скандия из ПР, полученных после выщелачивания скандийсодержащего сырья, включающий сорбцию скандия на импрегнированном сорбенте на основе пористого стиролдивинилбензольного носителя с импрегнированным фосфорорганическим экстрагентом. Был получен возвратный раствор, направляемый на выщелачивание, и десорбцию скандия с выводом элюата, отличающийся тем, что предварительно из ПР перед сорбцией скандия проводят сорбцию РЗМ на сильнокислотном катионите макропористой структуры с последующей десорбцией РЗМ и выводом элюата, а в качестве фосфорорганического экстрагента при сорбции скандия используют ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту с добавлением ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. Десорбцию РЗМ из катионита ведут в дискретном режиме в течение 1-3 ч раствором сульфата аммония концентрации 150-300 г/л с выводом элюата в количестве 3-10 удельных объемов.

Авторами [42] были проведены исследования сорбции скандия аминотилфосфоновыми амфолитами Tulsion CH 93, Purolite S 950, Lewatit TP 260 и фосфорнокислым катионитом Purolite D 5041 из модельных растворов. Высокие значения коэффициентов распределения скандия при сорбции катионитом Purolite D 5041 из сернокислых растворов, а также максимальные значения ДОЕ позволило авторам рекомендовать Purolite D 5041 для извлечения скандия. К недостаткам указанных способов извлечения скандия относится значительное снижение коэффициента распределения при увеличении

кислотности раствора. Также низкая эффективность десорбции карбонатом натрия ставит необходимость увеличения времени десорбции, либо поиска другого вида десорбирующего агента.

Известен способ извлечения скандия из скандийсодержащего ПР, включающий сорбцию скандия на твердом экстрагенте с повышенной селективной избирательностью по скандию (ТВЭКС), реэкстракцию скандия, промывку твердого экстрагента. Реэкстракцию ведут суспензией, образованной смешением раствора фтористоводородной кислоты и соосадителя. Насыщенная по скандию реэкстракционная суспензия фильтруется с получением концентрата скандия, фильтрат донасыщается по фтористоводородной кислоте и соосадителю. Затем направляется опять на реэкстракцию, а реэкстрагированный ТВЭКС возвращается на извлечение скандия [43]. Основным недостатком данного способа является токсичность фтористоводородной кислоты, используемой для десорбции скандия с ТВЭКС. Кислота весьма ядовитое вещество. Она оказывает наркотическое действие, хоть и слабое. Класс опасности - второй, что требует создания при работе с ней особых условий безопасности труда, и это, как следствие, ведет к увеличению затрат на получение скандиевого продукта в рамках уранового производства.

Известен способ получения концентрата скандия из скандийсодержащего раствора, включающий сорбцию скандия на ионите с фосфор- и сульфосодержащими функциональными группами, промывку ионита перед операцией десорбции, обработку подкисленного раствора десорбции перед осаждением концентрата скандия [44].

Недостатком данного способа можно считать то, что извлечение скандия осуществляется непосредственно из ПР подземного выщелачивания, который, как правило, содержит уран, а также другие примесные компоненты, концентрации которых значительно выше, чем концентрация целевого скандия. Это предполагает ввод в технологию операций очисток от примесных элементов, что делает технологию извлечения скандия многоступенчатой и трудоемкой. В данном технологическом способе показан прием очистки скандийсодержащего раствора от урана, но не приведены данные по сопутствующим РЗМ. Нет данных состава насыщенного ионита по примесным элементам.

В основу изобретения в патенте [45] положена задача, по созданию высокорентабельного технологического процесса извлечения скандия из ПР урана, образующихся при добыче урана методом ПСВ. Способ включает сорбцию скандия на фосфорсодержащем ионите, восстановление железа (III) до железа (II) в фазе насыщенного ионита восстановителем - сернистой кислотой (H_2SO_3) или сульфитом натрия (Na_2SO_3). Промывку насыщенного фосфорсодержащего ионита, десорбцию скандия из насыщенного фосфорсодержащего ионита раствором карбоната натрия, с получением отрегенированного ионита, который направляют на повторную сорбцию скандия и раствора десорбции, который

предварительно подкисляют с последующим осаждением концентрата скандия путем его обработки гидроксидом натрия или аммиаком. Недостатком способа является повышение себестоимости производства оксида скандия за счет ввода операции восстановления железа (III) до железа (II) в растворе с использованием достаточно дорогостоящих реагентных материалов - сернистой кислоты (H_2SO_3) или сульфита натрия (Na_2SO_3).

1.3.3 Извлечение скандия из других источников

Способ извлечения концентрата скандия из скандийсодержащих кислых растворов, в частности из растворов, образующихся при переработке скандийсодержащего сырья, включающий обработку исходного раствора деэмульгирующим составом, фильтрацию раствора после обработки, противоточную экстракцию скандия комплексным экстрагентом, который содержит ди-(2-этилгексил) фосфорную кислоту, трибутилфосфат и разбавитель, в качестве которого используют нефтяной парафин, Последующую промывку насыщенного скандием экстрагента раствором серной кислоты, твердофазную реэкстракцию скандия содощелочным раствором с получением концентрата скандия, отличающийся тем, что в качестве деэмульгатора применяют водорастворимые неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) или их растворы, при этом противоточную экстракцию, промывку и реэкстракцию проводят в непрерывном режиме, а для регенерации экстрагента перед экстракцией скандия его обрабатывают раствором серной кислоты концентрацией 30-100 г/л. В качестве деэмульгаторов используют водорастворимые неионогенные ПАВ: ГКЖ-11П, Alkan DE-316А, Прогалит НМ 20/40, ГКЖ-11Н. Основные стадии процесса извлечения концентрата скандия из скандийсодержащего кислого раствора по данным [46] приведены на рис. 6.

Опубликован патент [47], освещающий технологию извлечения скандия из техногенных и продуктивных сернокислых скандийсодержащих растворов, образующихся после извлечения урана, никеля, меди или других металлов при их добыче методом ПВ, а также получения твердого экстрагента - ТВЭКСа - для его извлечения из указанных растворов.

В патенте [48] описан способ извлечения скандия из растворов переработки техногенного сырья, включающий сорбцию скандия фосфорсодержащими сорбентами и его десорбцию карбонатными растворами, подкисление элюата, дополнительное концентрирование скандия в растворе путем контактирования подкисленного карбонатного элюата с полупроницаемой мембраной, в поры которой импрегнирован жидкий экстрагент 0,75-1,5 М раствор каприловой кислоты в н-додекане, а по другую сторону которой одновременно циркулирует раствор 0,5-1,5 М соляной кислоты. Затем проводят дальнейшее осаждение малорастворимых соединений скандия, фильтрацию и прокалку осадков с получением скандиевых концентратов. Однако недостаточная селективность

извлечения скандия из конкретных серноокислых растворов переработки урана или меди, имеющих в составе ряд близких по кристаллохимическим константам элементов: иттрия, гафния, тория, титана, алюминия, которые экстрагируют вместе со скандием и требуют многоступенчатой и трудоемкой очистки, делает способ малоэффективным.

Известен способ [49] переработки скандийсодержащего раствора титанового производства, включающий сорбционное извлечение скандия из исходного серноокислого раствора с концентрацией 250-500 г/дм³ H₂SO₄ на предварительно обработанном серной кислотой для сохранения концентрации фосфоросодержащем анионите на основе полиэтиленполиаминов, 3- хлор-1,2 эпоксипропана и аммиака, с последующей десорбцией оксида скандия из слабоосновного ионита раствором соляной кислоты. Но неудовлетворительная избирательность используемого амфолита при переработке скандийсодержащих растворов, в которых присутствует значительное количество титана, и, в связи с этим, низкая степень очистки скандия от титана, делают процесс малорентабельным.

Представляет интерес, разработанный на Усть-Каменогорском титано-магниеком комбинате способ селективного извлечения скандия из осветленных солянокислых пульп, образуемых в результате растворения отходов шахтных и солевых хлораторов титанового производства – «ТВЭКС-Sc-процесс» [50].

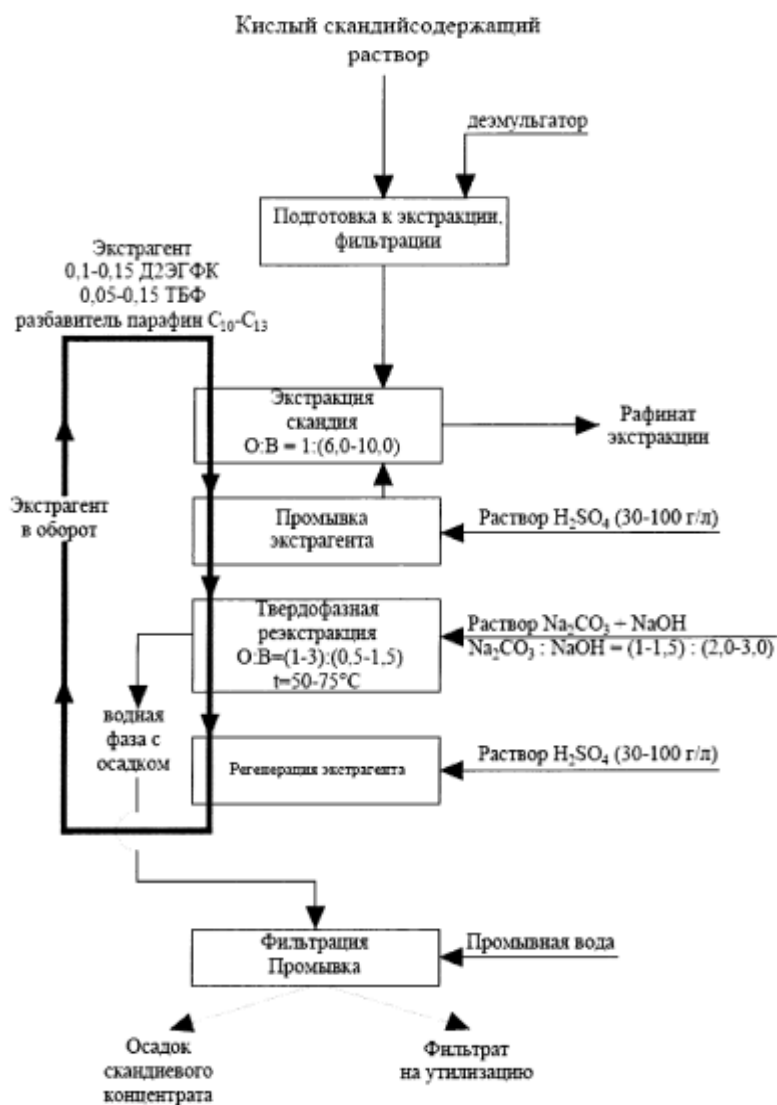


Рисунок 6 – Основные стадии процесса извлечения концентрата скандия из скандийсодержащего кислого раствора

Способ заключается в экстракции скандия из указанных растворов твердыми экстрагентами, полученными путем встраивания трибутилфосфата в стиролдивинилбензольную матрицу (ТВЭКС-ТБФ), с последующей промывкой полученного материала крепкой соляной кислотой для предварительной очистки от примесей. Реэкстракцию проводят водой и осаждением оксалата скандия щавелевой кислотой. После фильтрации и прокалки оксалатов получают концентрат, содержащий до 70% Sc_2O_3 . Однако, способ малорентабелен из-за низкой степени первичного извлечения скандия и высокой технологической сложности доочистки, заключающейся в повторном растворении концентрата скандия в соляной кислоте, жидкостной экстракции трибутилфосфатом с последующей реэкстракцией и осаждением скандия в виде оксалатов, затем дополнительной иодатной очистке от тория, циркония, титана.

Особенностями способа [51] являются:

– в качестве скандийсодержащего раствора используют продуктивный сернокислый раствор переработки техногенного сырья, при этом добавляют щелочной дешевой агент, доводя рН раствора до 2,5-3,0. Экстракцию скандия проводят на твердом экстрагенте с повышенной селективной избирательностью по скандию.

– особенностью процесса является проведение основных технологических операций: экстракции, рекстракции, а также получение фтористого скандия последовательно в одном и том же сорбционном аппарате, что значительно упрощает и удешевляет технологический процесс (по сравнению с прототипом), при этом возвращение раствора в технологический процесс исключает экологические проблемы по утилизации отходов.

Способ извлечения скандия, твердый экстрагент и способ его получения объединены общим изобретательским замыслом, создают условия высокой экономической эффективности технологического процесса. На рисунке 7 показана схема извлечения скандия данным способом.

Сорбцию на катионообменниках обычно проводят из растворов соляной, азотной и серной кислот. Сорбируемость скандия из этих растворов прежде всего зависит от природы сорбента, в частности, от функциональных групп ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, фосфорнокислые группировки); в существенной степени особенности ионообменного поведения скандия определяются устойчивостью образующихся комплексов с анионами минеральных кислот. Основные исследования сорбции скандия относятся к катионообменникам с сульфо- и фосфорсодержащими группировками. Известно, что устойчивость комплексов скандия возрастает по ряду $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^-$ [52].

В [53] описан способ получения фторидного скандиевого продукта из растворов или пульп сложного солевого состава, включающий сорбцию скандия из растворов или пульп с содержанием железа в водной фазе ~ 7 г/дм³ на синтетическом фосфорсодержащем ионите, десорбцию скандия раствором фторида аммония, осаждение скандия в виде фторидного концентрата введением в десорбат фторида натрия и выщелачивание примесей слабым раствором минеральной кислоты при нагревании, отличающийся тем, что выщелачивание примесей из фторидного концентрата скандия проводят последовательно в три стадии 1%-ным раствором азотной кислоты при температуре 70-90°C в течение 15 мин и отношении Т:Ж=1:30.

Фторидный продукт, полученный при проведении сорбции из раствора состава, г/дм³: Sc - 0,026; U - 0,1; Zr - 0,7; Y - 0,017; Fe(III)- 5,0; V – 0,4; Ti- 0,49; Ca-1,0; Mg – 12,0 и H_2SO_4 - 50; на полиамфолите ПА I, десорбции 10%-ным раствором NH_4F и осаждении Sc 4%-ным раствором фторида натрия (1г $\text{NaF}/1$ дм³ элюата), содержал, г/дм³: Sc 1-2; Fe 10-12; NaF 20-25; Ti 2-3; Zr 1,5-2,0; Ca 12-14, а степень осаждения скандия составила 95%.

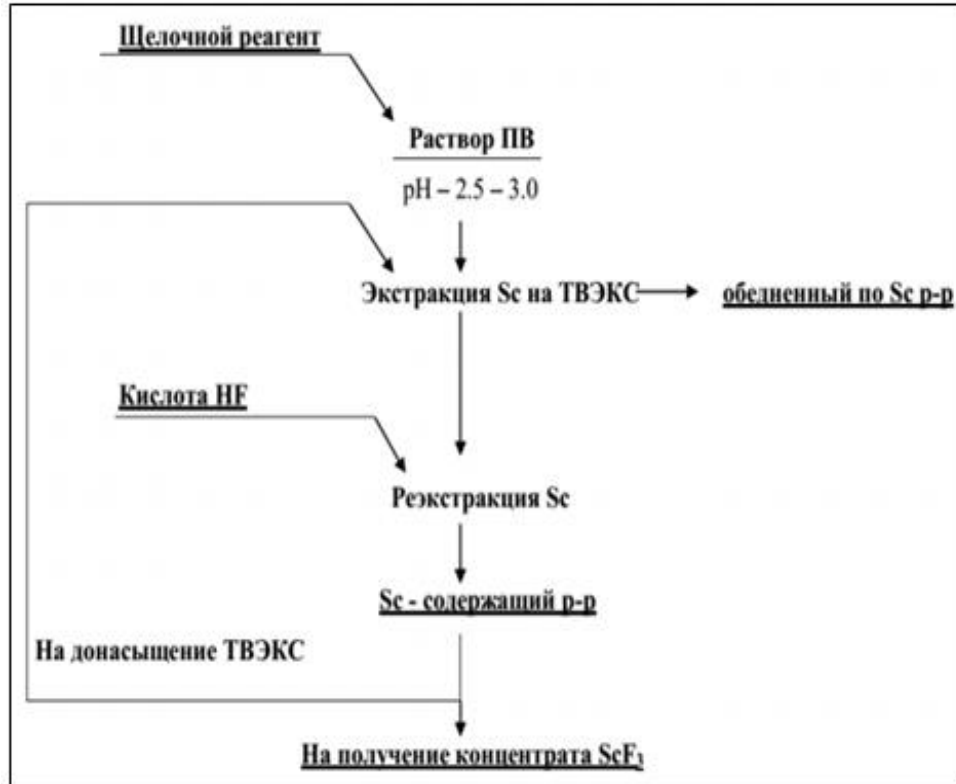


Рисунок 7 – Принципиальная схема экстракции скандия материалом ТВЭКС

Установлено, что емкость ионита ПА-1 по Sc зависит от содержания Fe(III) в исходном растворе, а именно при $C_{Fe(III)} > 7$ г/л емкость резко снижается. Скандий и большинство примесей находятся во фторидном концентрате в виде комплексных солей. Комплексные соли подвергаются гидролизу в водных растворах, что позволяет отделить Sc от примесей выщелачиванием слабым раствором минеральной кислоты (наличие кислоты необходимо для исключения процесса образования гидроксидов примесей). Общая схема приведена на рисунке 8. Способ обеспечивает высокое содержание скандия во фторидном концентрате, что позволяет использовать его в качестве материала для производства Al-Sc сплава.

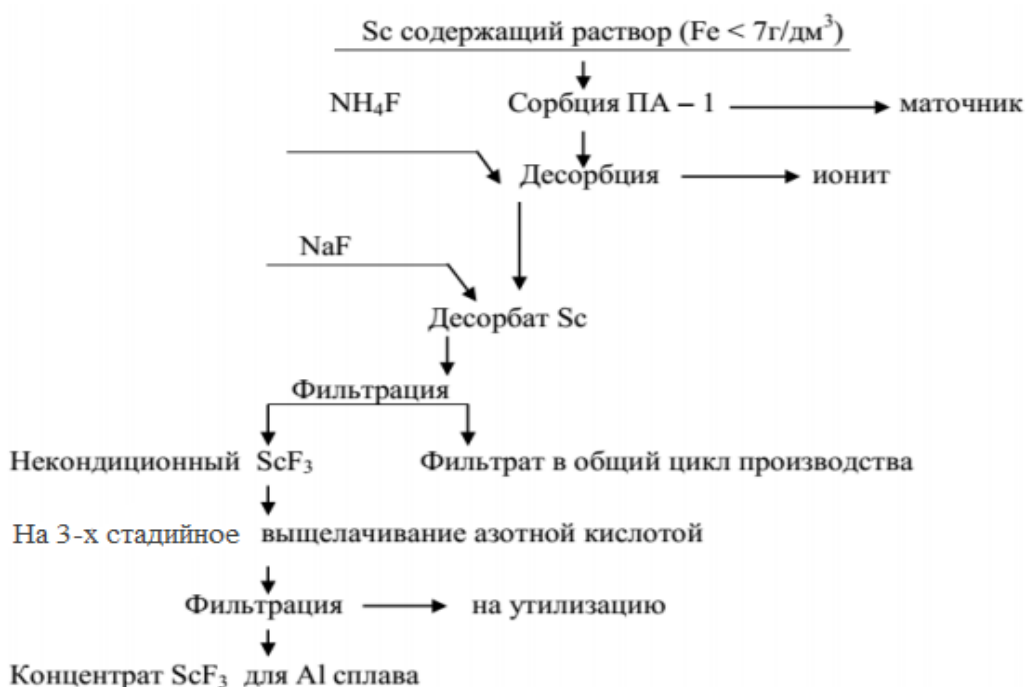


Рисунок 8 – Схема получения фторидного скандий-содержащего продукта

1.4 Области применения РЗМ и скандия

По оценкам работы [54] суммарное потребление РЗМ в мире составило около 200 тыс. т в 2019 г., что соответствует примерно 8-10 млрд долл. США. К 2025 г. рынок РЗМ может вырасти до уровня 14-15 млрд долл. США со среднегодовым темпом роста 8,6%. При этом объём глобального рынка высокотехнологичных продуктов, для производства которых необходимы РЗМ, может составлять порядка 2,5 трлн долл. США, что соответствует 13% от мировой торговли. Основными областями применения РЗМ являются производство постоянных магнитов, промышленных катализаторов, металлов и сплавов, полирующих порошков и другой продукции (Рисунок 9).

Годовой объём производства постоянных неодимовых магнитов был на уровне 135 тыс. т в 2016 г.

Основные высокотехнологичные области применения: цифровая и бытовая электроника, автомобильная отрасль и возобновляемая энергетика, благодаря которым, по некоторым оценкам, к 2025 г. спрос на неодимовые магниты может составить около 200 тыс. т [55]. Одна из причин такого роста связана с той ролью, которую играет цифровая и бытовая электроника для жизни большинства людей: компьютеры, мобильные телефоны, телевизоры, Wi-Fi-, Bluetooth-устройства и многое другое.

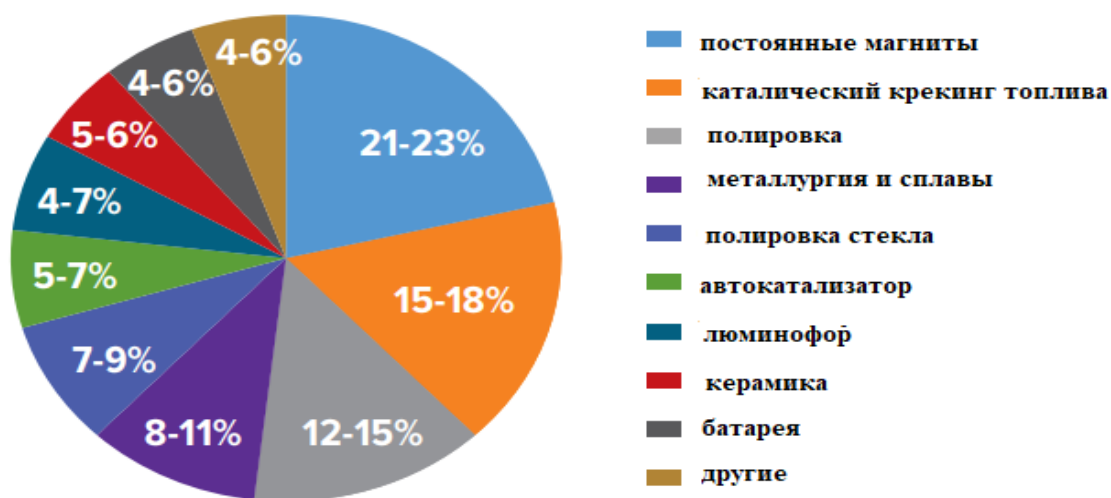


Рисунок 9 – Структура мирового потребления РЗМ в 2016- 2018 гг.

Население Земли перешагнуло отметку 7,4 млрд человек в 2018 г., поэтому с уверенностью можно утверждать, что рынок электроники является одним из самых крупных сегментов мировой торговли и крупнейшей областью потребления неодимовых магнитов.

Однако в ближайшие годы основной прорывной технологией, для которой будут необходимы РЗМ (и другие металлы), станет производство гибридных (HEV12) и полностью электромобилей (EV12), что неизбежно повлияет на спрос РЗМ и его структуру. Согласно некоторым оценкам, производство HEV и EV может вырасти более чем в 8 раз: с 3,3 млн изделий в 2019 г. до 27 млн к 2030 г. Поскольку эксплуатационные расходы электромобилей в течение срока службы транспортного средства существенно ниже, чем у гибридных автомобилей, то темпы роста производства EV будут выше, следствием чего станет значительное увеличение спроса на постоянные неодимовые магниты в будущем. Это связано с тем, что помимо 40-100 шт. стандартных небольших электродвигателей, которые используются во всех транспортных средствах (например, в бочках стеклоочистителей или системы кондиционирования), более 2,5 кг неодимовых магнитов используется в силовых агрегатах и трансмиссии электромобиля, причем они должны работать при высоких температурах (+150°C), сохраняя высокую коэрцитивную силу, что требует дополнительных легирующих добавок, в том числе диспрозия. Только на эти элементы электромобилей потребовалось более 8 тыс. т Nd₂Fe₁₄B-магнитов в 2019 г.

Использование РЗМ в металлургии основано на их высоком химическом сродстве к кислороду, сере, азоту и водороду, примеси которых ухудшают свойства чугуна, сталей, сплавов и цветных металлов. При взаимодействии РЗМ с этими элементами происходит очистка расплава за счет образования прочных тугоплавких соединений, что вызывает в свою очередь резкое повышение механических свойств легируемых металлов в сплавах. В

металлургии РЗМ в основном применяют в качестве легирующих добавок в виде смешанных (природных) соединений (мишметаллов), однако в последние десятилетия начали активно применять РЗМ в виде индивидуальных металлов (лантан, церий, неодим, иттрий и другие).

Также РЗМ используют для производства аккумуляторных батарей (в основном лантан, церий, самарий, неодим, празеодим), люминофоров (в основном лантан, церий, европий), керамики (в основном иттрий). Например, никель-металл-гибридные (NiMH) батареи используются для производства гибридных автомобилей, сотовых телефонов, портативных ПК и другой электронной продукции. Даже бурное развитие Li-ионных батарей, начиная с 2000-х гг., не обрушило спрос на NiMH-батареи, в том числе из-за их безопасности. Люминофоры (в основном лантан, церий, европий) широко используются для производства CRT мониторов, плазменных экранов, светодиодных ламп, в том числе для подсветки экранов различных электронных устройств (мобильных телефонов, LCD мониторов и т.д.), флуоресцентных ламп, рентгеновских установок и т.д. В керамике оксид иттрия используется для стабилизации оксида циркония в производстве топливных элементов, термозащитных покрытий, износостойких изделий, кислородных датчиков, режущих инструментов, зубных протезов, фильтров, керамических конденсаторов и др.

Важнейшая по потенциалу роста область использования скандия – алюминиевые сплавы. Вторым по значимости применением скандия является производство твердооксидных топливных элементов (SOFC в английском варианте, ТОТЭ – русскоязычная версия).

Широкого распространения твердооксидные топливные элементы не получили из-за высокой себестоимости вырабатываемой электроэнергии. В случае снижения затрат на изготовление ТОТЭ возможен взрывной рост потребления данной продукции.

В последние годы интерес целой группы российских компаний к скандию – представителю группы редкоземельных металлов (РЗМ) – оживился и продолжает нарастать. В январе 2018 года ОК «Русал» сообщила, что в 2018 году планирует инвестировать около 50 млн рублей в работы по завершению опытно-промышленных испытаний, а также в разработку ТЭО на строительство промышленного модуля по производству оксида скандия из красного шлама на одном из своих российских заводов. Компания напомнила, что ещё в 2016 году из шлама Уральского алюминиевого завода (УАЗ) была получена опытная партия товарного оксида скандия чистотой более 99%. Работы эти, нацеленные на повышение эффективности процесса, продолжились и в 2017 году. «Русал» отмечает, что его новая технология переработки шлама принципиально отличается от разработок других компаний. Она встроена в технологический цикл предприятия по производству глинозёма, без использования кислотных, токсичных и пожароопасных реагентов, т.е. не приводит к образованию сточных

вод. При этом красный шлам после извлечения из него скандия готов к складированию «ультрасухим» способом, что снижает капитальные затраты по шламохранилищам примерно на 30%. Скандий используется в высокопрочных алюминиевых сплавах, твердооксидных топливных элементах, электронике, лазерной технике и в магнитах [56,57].

Как предсказывала известная фирма Roskill, потребности производителей конечной редкоземельной продукции в период 2013-2018 гг. будут нарастать с различной скоростью: так, если лидерами по тоннажу являются такие области потребления, как катализ и магниты, то по ежегодной скорости роста, выраженной в процентах, лидеры - керамика и вновь магниты.

Была исследована смесь, содержащая оксид скандия в сочетании со сплавом AlCoCrFeNi, что привело к открытию перспективного наноалмазного композита. По работе [58] магнит на основе Nd₂Fe₁₄B путем зернограничного структурирования с применением ScH_x (0,5 и 1 мас.%) добавляют к матричной порошковой смеси на стадии тонкого помола. Предполагается, что скандий может действовать как компонент, который ограничивает рост зерна фазы Nd₂Fe₁₄B и по аналогии с легированием титаном, ниобием, молибденом и ванадием для композиций Nd-Fe-B, Sc повышает коррозионную стойкость и технологическую стабильность магнитов.

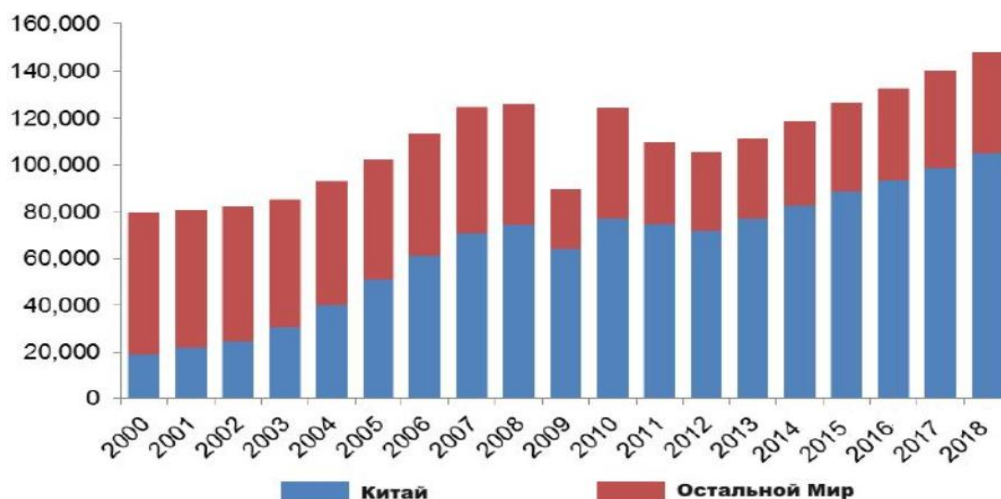


Рисунок 10 – Потребление РЗЭ в Китае и в остальных государствах в 2000-2018, тыс.тонн /год.

За рубежом с помощью ⁴⁴Sc лечат раковые опухоли [59].

Результаты [60] также показывают, что добавление небольшого количества (0,15 мас.%) скандия не только способно излечить трещину во время процесса селективного лазерного плавления, но и также значительно улучшает прочность алюминиевого сплава AA6061 до более, чем 350 МПа.

Недавно российские ученые (команда ученых НИТУ «МИСиС») впервые получили сверхжесткий материал на основе углеродных наноструктур со скандием [61]. Исследование показало, что с атомов скандия происходит перетекание заряда на атомы углерода, что усиливает химическую активность фуллеренов и стимулирует процесс полимеризации.

Политика двойных цен на редкометалльные материалы осуществляется Китаем в целях поддержки местных производителей и совместных предприятий и повышения технологических возможностей Китая [62].

Китай был и остается не только основным производителем, но и основным потребителем редкоземельной продукции.

1.5 Выводы по главе 1

1. Анализ геологических данных позволил выявить, что на урановом месторождении «б» наиболее представительными попутными компонентами из рассматриваемых являются скандий и лантаноиды (РЗМ). Содержания их в урановой руде превышают содержание рения: 2,34 г/т Sc, 103,4 г/т Σ РЗМ против 0,16 г/т Re. Установленные запасы (т) скандия и суммы РЗМ также превышают запасы рения: 103,4 т Sc, 4563,7 т Σ РЗМ против 6,94 т Re.

2. Наиболее представительны данные металлы и по содержанию в ПР ПСВ месторождения «б», мг/дм³: 0,3 Sc; 38,3 Σ РЗМ (в т.ч., Ce – 16,0; La – 6,13 и др.), против 0,074 Re.

Анализ мирового рынка металлов показывает, что в настоящее время самую высокую цену имеет скандиевая продукция – 2000-4200 \$/кг оксида скандия против 900-1200 \$/кг за рениевую продукцию в виде перрената аммония; 20-25 \$/кг коллективного концентрата РЗМ.

Таким образом, более высокая стоимость скандиевой продукции на мировом рынке и установленные запасы позволяют прогнозировать перспективность попутного извлечения *скандия* на урановом месторождении «б».

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Экспериментальная база

Все экспериментальные исследования проводились в ЛИАМ ТОО «ИВТ».

ЛИАМ – аккредитованная испытательная лаборатория, имеет область аккредитации, которая охватывает значительную часть сферы услуг уранодобывающих компаний. Аналитическое оборудование, закупленное в рамках создания данной лаборатории, обеспечивает полноту и достаточность оказываемых услуг. Область аккредитации включает объекты испытания, используемые в данной экспериментальной работе.

ЛИАМ аккредитована на техническую компетентность и независимость в Государственной системе технического регулирования РК на соответствие требованиям СТ РК ИСО/МЭК 17025. (Аттестат аккредитации № KZ.T.16.1899 от 05.07.2017 г.)

2.1.1 Материалы, реактивы и оборудование

Для выполнения измерений применялись следующие средства измерений и другие технические средства:

1. Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой серия ICAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific (далее – ИСП МС). Пределы обнаружения прибора по Sc и по урану составляли 5 мкг/дм³ и 0,1 мкг/дм³.

2. Весы аналитические электронные MS Cubis «SartoriusAG», с пределом допускаемой погрешности +/- 0,0005 г, отвечающие требованиям ГОСТ 24104.

3. Электронный микроскоп MIRA 3 LMHA TESCAN, Чехия

4. Дифрактометр ДРОН-3М Shimadzu XRD 7000S.

5. Радиометр УМФ-2000.

6. Иономер 781 рН/ Ion.

7. Sorbi MS (измерение удельной поверхности).

8. Инфракрасный спектрофотометр ИКС -29.

9. Перистальтический насос LOIP LS-301.

10. Набор сит с проволочными сетками по ГОСТ 3826.

При выполнении измерений использовались следующие химические реагенты:

1. Кислота серная концентрированная о.с.ч. (93,5-95,6%) ГОСТ 14262-78.

2. Вода деионизованная с удельным сопротивлением 15 -18 МОм на см².

3. Аммоний фтористый кислый – ч.д.а. ГОСТ 9546-75.

4. Карбонат натрия, ГОСТ 5100-85, марка А, сорт высший.

2.1.2 Используемые смолы и их основные свойства от производителей:

Purolite MTS9580 (Англия)

Матрица и структура	Макропористая на основе стирол-дивинилбензола
Функциональные группы	Производные фосфоновой кислоты
Физическая форма	Непрозрачная, бусинки
Ионная форма	Na ⁺
Размер частиц	0,3-1,0 мм

Lewatit TP 272 (Германия)

Lewatit TP 272 – Макропористая смола на основе сшитого полистирола, содержащая бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту. Этот активный ингредиент непосредственно вводится во время образования сополимера, фиксируется путем адсорбции и однородно распределяется внутри шарика в высокой концентрации.

Матрица и структура	Макропористая, сшитый полистирол 
Функциональные группы	Бис - (2,4, 4- триметилпентил) фосфиновая кислота
Физическая форма	Желтые непрозрачные гранулы
Ионная форма	Na ⁺
Плотность	0,97 г/мл
Размер частиц	0,30-1,60 мм

Polyion BMCC – полистирольная хелатная смола (Китай)

Матрица и структура	Макропористая, аминотетрафосфорная
Функциональные группы	Не предоставлено
Физическая форма	Сферические гранулы
Ионная форма	Na ⁺
Удельный объем, см ³ /г	1,15- 1,25
Размер частиц	0,4-0,7 мм

Lewatit TP 260 (Германия)

Lewatit TP 260 – это слабокислотный макропористый катионит с хелатными группами аминотетрафосфоновой кислоты для селективного удаления катионов щелочноземельных металлов.

Основные свойства Lewatit TP 260

Матрица и структура	<p>Сшитый полистирол</p> $\begin{array}{c} \dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \qquad \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots \\ \\ \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$
Функциональные группы	Аминометилфосфоновая кислота
Физическая форма	Сферические гранулы
Ионная форма	H^+
Общая обменная емкость	$\geq 2,4$ г-экв/л (H^+ форма)
Средний размер гранул	0,63 (+/-0,05) мм

AXIONIT ЭКО-10А (Россия)

Основные свойства AXIONIT ЭКО-10А

Матрица и структура	<p>Дивинилстирольная, макропористая</p> $\begin{array}{c} \dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \qquad \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots \\ \\ \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$
Функциональные группы	Аминометилфосфиновая кислота
Физическая форма	Сферические гранулы
Ионная форма	H^+
Удельный объем, см ³ /г	2,5 -3,5
Средний размер гранул	0,3-1,2 мм

2.1.3 Приборы и оборудование

Концентрацию элементов в растворах определяли с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой серия ICAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific. Погрешность прибора составляет 0,4 %.

Измерение суммарной активности осуществляли на приборе УМФ -2000 в комплексе с селективными радиохимическими методиками, разработанными в ВИМС. Подготовка к выполнению измерений на радиометре заключается в измерении фоновых скоростей счета в альфа-каналах. Погрешность прибора составляет 15 %.

Суммарная удельная активность альфа-излучающих радионуклидов в пробе (А, Бк/кг) рассчитывается по формуле:

$$A = I / \varepsilon * k * m, \quad (1)$$

I – средняя скорость счета радиометра по альфа-каналу от пробы за вычетом фона, с^{-1} ;

m – масса навески пробы; ε – эффективность;

k - коэффициент, учитывающий изменение массы пробы при прокаливании.

Для радиометра УМФ-2000 среднюю скорость счета по альфа-каналу I , с^{-1} рассчитывают по формуле:

$$I = N - N_{\phi} / \tau \quad (2)$$

N - средний счет по альфа-каналу.

N_{ϕ} - средний счет фона, имп.

τ - время одного измерения, с.

Рентгенодифрактометрический анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М с $\text{CuK}\alpha$ -излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; съемка θ - 2θ ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводился расчет содержания.

Электронные снимки применялись для характеристики структуры поверхностей ионообменных смол. Были получены методом СЭМ MIRA 3 LMNA TESCAN, где создавались изображения поверхности образца, при отражении электронов. Для сканирования поверхности образца пробу напылили углеродом с толщиной 20-30 нм. В связи с тем, что образцы чувствительны к нагреву и давлению для пробоподготовки был применен метод холодной заливки. Образец помещался в форму. Необходимое количество двух или трех компонентов смолы отмерялись (по весу или объему), затем эти компоненты смешивались и заливались в формочку с образцом. Смола затвердевала, и залитый образец извлекался из формы.

Измерение значений рН растворов проводили при помощи лабораторного рН-метра иономер 781 рН/ Ion. Погрешность измерения составляла 0,2 %.

Для определения структурных характеристик исходных ионитов были измерены изотермы адсорбции азота при 77 К на приборе Sorbi MS (МЕТА, Новосибирск, Россия). Перед измерением изотерм с помощью прибора Sorbi Prep образцы дегазировали при 105°C в токе азота. Удельную поверхность образцов рассчитывали по формуле БЭТ. Распределение объемов пор по диаметрам рассчитывали методом ВЖН.

2.2 Методики анализов

Методика проведения агитационного выщелачивания урановой руды

Первоначально определяли продолжительность одного цикла выщелачивания. Общее время эксперимента составляло 24 ч, в ходе которого с определенной периодичностью осуществляли отбор проб.

Масса каждой пробы с урановой рудой составляла – 100 г. Объем раствора, приготовленного из МСУ, составлял – 200 мл с концентрацией серной кислоты - 15 г/дм³. В качестве емкости для выщелачивания использовалась стеклянная колба объемом 500 см³. Перемешивающее устройство – шейкер.

Колбы устанавливались на шейкере и включалось перемешивание. Фиксировалось время начала эксперимента. По истечении определенного времени выщелачивания соответствующая колба с пульпой урановой руды отставлялась, и затем ее содержимое подвергалось фильтрации. После окончания фильтрации измеряли объем фильтрата, отбирали пробу и определяли содержание скандия в фильтрате. Осадок после фильтрации выщелачиваемой руды подвергали сушке в муфельном шкафу при 105⁰С. Сухой вес осадка фиксировали. Проба урановой руды подвергалась пробоподготовке измельчением и анализировалась на содержание скандия.

Эксперименты по выщелачиванию урановой руды в многоцикловом режиме проводили аналогичным образом, отличие состояло в том, что фильтрат от каждого цикла выщелачивания доводили до исходного объема с доукреплением серной кислотой до требуемой концентрации 15 г/дм³.

Степень извлечения скандия рассчитывали по формуле (3):

$$\text{Степень извлечения } Sc = \frac{\{Sc\}_{\text{в растворе}}}{\{Sc\}_{\text{в исх.керне}}} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где $\{Sc\}_{\text{в растворе}}$ - абсолютное количество скандия в растворе после выщелачивания, мг; $\{Sc\}_{\text{в исх. керне}}$ - абсолютное количество скандия в исходном загруженном керне, мг.

Фото лабораторной установки по агитационному выщелачиванию приведено на рисунке 11.



Рисунок 11 – Лабораторная установка для агитационного выщелачивания U – руды

Целью многоциклового выщелачивания в агитационном режиме являлось определение равновесной концентрации скандия в циркуляционном растворе ПСВ урана посредством моделирования процесса в лабораторных условиях.

Методика проведения фильтрационного выщелачивания урановой руды

Для проведения экспериментов по выщелачиванию в фильтрационном режиме (колонках) применялся метод фильтрации рабочего раствора с постоянной скоростью, которая поддерживается за счет задания постоянного расхода растворителя на входе в колонку.

Масса усредненной пробы урановой руды для загрузки в колонку, рассчитывается по формуле (4):

$$m = V * \rho, \quad (4)$$

где ρ – плотность урановой руды месторождения «б», г/см³ (плотность усредненной пробы урановой руды $\rho = 1,64$ г/см³).

V – объем колонки, см³. Объем колонки, в свою очередь, рассчитывается, исходя из данных: длина, $l = 30$ см; диаметр, $d = 2$ см; $V = 94,2$ см³.

Выщелачивание осуществлялось в 2 стадии:

- 1) водная обработка или водное выщелачивание;
- 2) сернокислотное выщелачивание с использованием МСУ ($H_2SO_4 = 15$ г/дм³).

Для проведения эксперимента в колонку было засыпано расчетное количество урановой руды, колонку с двух сторон плотно закрывали резиновыми пробками с куском стеклоткани такого же размера. Фильтрационная колонка закреплялась на штативе (Рисунок 12). Градуированный сосуд Мариотта заполняли технической водой, объем ее фиксировали, после чего кран открывали, включали насос для подачи воды в колонку. Скорость подачи растворителя регулировали таким образом, чтобы на выходе из колонки она соответствовала заданной скорости фильтрации. С определенной периодичностью осуществлялся отбор проб водного выщелачивания.

По завершении водного выщелачивания доступ воды в колонку перекрывали. Вода из сосуда Мариотта удалялась, и в него заливали до верхней метки сернокислый раствор МСУ с концентрацией $H_2SO_4 = 15$ г/дм³. Выщелачивание раствором данной концентрации велось до $ж:т = 2,8$. С определенной периодичностью осуществляется отбор проб раствора. По окончании эксперимента осадок из колонки извлекали, подвергали сушке в муфельном шкафу при температуре 105⁰С, последующему взвешиванию для определения сухого веса, измельчению и формированию пробы для анализа.



Рисунок 12 – Лабораторная установка для фильтрационного выщелачивания скандия из U – руды месторождения «б»

Методика процесса сорбции в статическом режиме

Иониты перед использованием подвергали кондиционированию. В делительной воронке сорбенты обрабатывали последовательно 2н HCl до полного удаления железа, водой и 5 % NaOH для удаления органических остатков синтеза. Затем иониты переводили в рабочую форму выдержкой в течение суток в соответствующей среде и отмывали дистиллированной водой до pH 5,0-5,5.

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

5 см³ ионита помещали в емкость с раствором МСУ (V– 5дм³). Включали механическое перемешивание. Время начала эксперимента фиксировали. Отбор проб раствора для анализа в количестве 10 мл осуществляли с определенной периодичностью: через 1 ч, 2 ч, 4 ч, 6 ч, 8 ч, 12 ч, 16 ч, 20 ч, 24 ч.

Вид лабораторной установки для проведения сорбции скандия в статическом режиме приведен на рисунке 13.

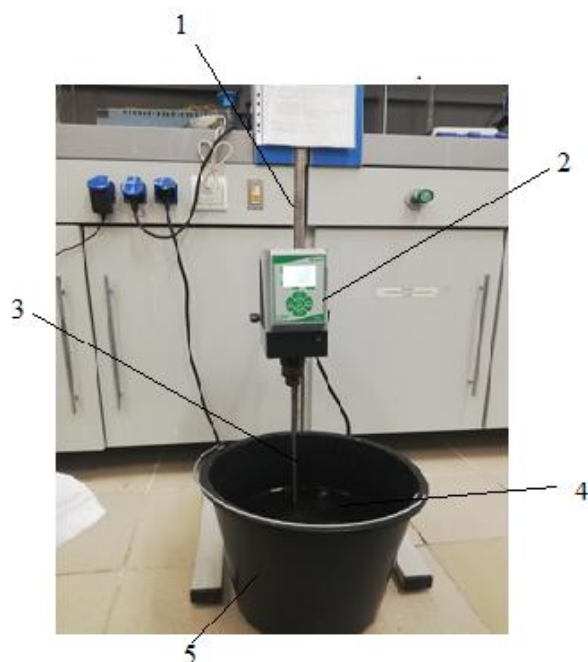


Рисунок 13 – Лабораторная установка для проведения сорбции скандия в статическом режиме

1 - штатив; 2 – двигатель; 3 - мешалка; 4 – емкость с МСУ; 5 – ионит.

По окончании сорбции, ионит отделяли от раствора, промывали дистиллированной водой, после чего загружали в конические колбы и заливали десорбирующим раствором. Колбы, герметично закрытые, устанавливали на перемешивающее устройство (шейкер), включали перемешивание и фиксировали время начала десорбции. Через 24 ч десорбции перемешивание на шейкере останавливали, ионит отделяли от раствора и отбирали пробу десорбата для анализа.

Значения статической обменной (E_{COE}), коэффициент распределения элемента ($D_{\text{э}}$) и коэффициента разделения скандия по отношению к определенному элементу ($\beta_{Sc/\text{э}}$) для исследованных ионов рассчитывали по уравнениям:

$$E_{COE} = (C_0 - C_{\infty}) \cdot V/m \quad (5)$$

$$D_{\text{э}} = E_{COE} / C_{\infty} \quad (6)$$

$$D_{Sc} = E_{COE} / C_{\infty} \quad (7)$$

$$\beta_{Sc/\text{э}} = D_{Sc} / D_{\text{э}} \quad (8)$$

$$\eta = m_1 * 100 \% / m_2 \quad (9)$$

Здесь C_0 – исходная концентрация элемента в растворе, мг/дм³;

C_{∞} – равновесная концентрация элемента в ионите, мг/дм³;

V – объём раствора, дм³; m – масса ионита, г;

$D_{\text{Э}}$ – коэффициент распределения элемента;
 D_{Sc} – коэффициент распределения скандия;
 $\beta_{\text{Sc/Э}}$ – коэффициента разделения скандия по отношению к определенному элементу;
 η – степень извлечения, %;
 m_1 – масса определяемого компонента в смоле, мг;
 m_2 – масса определяемого компонента в исходном маточнике сорбции урана, мг.

На рисунке 14 показана лабораторная установка, на которой проводили эксперименты по десорбции скандия в статическом режиме, которая состояла из шейкера для перемешивания и колб с десорбирующим раствором и насыщенным ионитом.



Рисунок 14 – Установка по десорбции скандия в статическом режиме

Данные анализа проб растворов, полученные при проведении экспериментов по сорбции-десорбции скандия в статическом режиме были обработаны и степень десорбции ($D_{\text{извл}}$) рассчитывали по формуле:

$$D_{\text{извл.}} = m_{\text{Sc}} / m_{\text{Sc (исх)}} * 100\% \quad (10)$$

m_{Sc} – масса скандия в десорбате, мг;

$m_{\text{Sc (исх)}}$ – масса скандия в насыщенной (исходной) смоле, мг

Кинетика сорбции скандия

Кинетику сорбции Sc(III) на выбранном ионите изучали с использованием метода ограниченного объема раствора при фиксированном отношении объема жидкой фазы к массе ионита $V: m$.

Для обработки результатов использовались уравнения, выведенные Бойдом, Мейерсом и Адамсоном (11,12) для случаев, когда скорость определяется пленочной диффузией [63]

$$-\log(1 - F) = \frac{3D}{2,3r \cdot \Delta r \cdot \lambda} t = kt \quad (11)$$

и для случаев, когда скорость определяется гелевой диффузией

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{\Gamma} t \pi^2 n^2}{r_0^2}\right) \quad (12)$$

В уравнениях 11 и 12 : F - степень обмена, определяемая как отношение количеств сорбированных ионов за время t (текущая емкость) и в момент равновесия (полная обменная емкость навески смолы);

r – радиус частиц смолы;

Δr – толщина пограничного слоя жидкости;

D – коэффициент диффузии вещества внутри зерна;

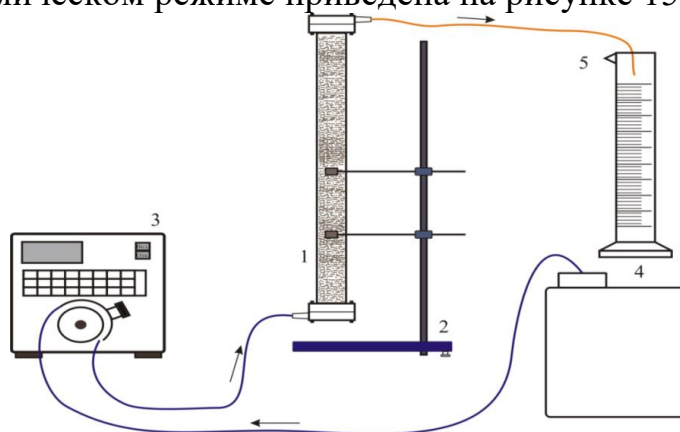
λ – коэффициент распределения ионов между раствором и ионитом;

$D_{\Gamma} \pi^2 / r_0^2 = B$ – кинетический коэффициент;

D_{Γ} – коэффициент гелевой диффузии (взаимодиффузии).

Эксперименты по сорбции скандия в динамическом режиме

Лабораторная установка для проведения экспериментов по сорбции-десорбции в динамическом режиме приведена на рисунке 15.



1 – сорбционная колонка; 2 – штатив; 3 – перистальтический насос; 4 – буферная емкость; 5 – мерный цилиндр для сбора маточников.

Рисунок 15 – Лабораторная установка для проведения экспериментов по сорбции-десорбции в динамическом режиме

Фотография экспериментальной установки для проведения сорбции-десорбции в динамическом режиме представлена на рисунке 16.

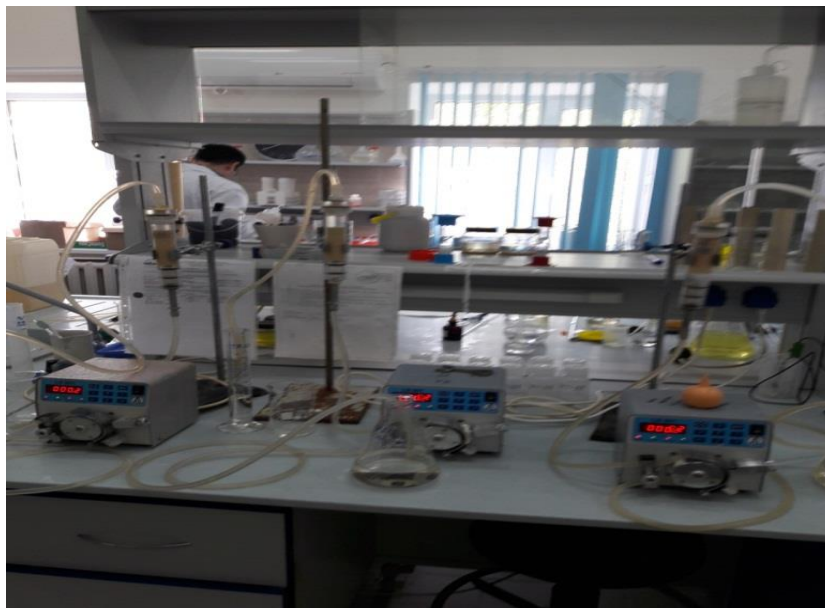


Рисунок 16 – Фото экспериментальной сорбционной установки

Для исследования процесса сорбции в динамических условиях предварительно замоченный и переведенный в нужную форму ионит помещали в колонки ($V - 30 \text{ см}^3$), выполненные из оргстекла, и пропускали через зажатый объем ионита исследуемый раствор до полного насыщения ценным компонентом. Подача раствора осуществлялась «снизу-вверх» с помощью перистальтического насоса с обеспечением постоянного расхода жидкости $0,3 \text{ дм}^3/\text{ч}$ при сорбции и $0,03 \text{ дм}^3/\text{ч}$ при десорбции. Маточные растворы (десорбаты) фракционно отбирались на анализ.

На основе результатов исследований построены выходные кривые, демонстрирующие зависимость изменения содержания целевого компонента от объема раствора, пропущенного через слой сорбента.

При расчете использовали отношение концентрации целевого элемента в маточнике или десорбате (C_e) к концентрации во входящем растворе (C_0) как функцию от длительности эксперимента или объема пропущенного раствора. Полную динамическую обменную емкость ($E_{\text{ПДОЕ}}$) рассчитывали по формуле (13):

$$E_{\text{ПДОЕ}} = \frac{\sum(C_0 \cdot V - C_e \cdot V) \cdot 1000}{V_{\text{смола}}} \quad (13),$$

где, C_0 – начальная концентрация элемента в растворе, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

C_e – концентрация элемента в маточнике при прохождении через колонку, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

$V_{\text{смола}}$ – объем смолы в колонке, см^3 ;

V – объем раствора прошедшего через колонку, см^3 .

3 Определение текущих содержаний попутных компонентов в ПР

Известно, что при ПСВ урана попутно в ПР извлекаются и другие полезные компоненты, в том числе рений, скандий и РЗМ [64].

Технологическая схема добычи урана методом ПСВ выглядит следующим образом: в места залегания руды закачивается разбавленный раствор серной кислоты через, так называемые закачные скважины. Этот раствор проходя под землей через руду растворяет уран (выщелачивание урана), при этом образуется продуктивный раствор (раствор, содержащий продукт в виде растворимых соединений урана). ПР через откачные скважины поступает на дальнейшую переработку, где уран выделяется с помощью ионообменных смол. После сорбции урана в обедненный раствор добавляется серная кислота для достижения требуемого уровня кислотности и затем возвращается через закачные скважины в рудоносный горизонт.

Способ ПСВ урана способствует также коллективному извлечению РМ и РЗМ и предполагает операции: подготовка выщелачивающего раствора с необходимым расходом серной кислоты, ПВ, получение технологических растворов, последовательное извлечение урана, РМ и РЗМ способом сорбционного концентрирования или экстракционного и/или осадительного выделения в индивидуальные миш-металлы, с последующем разделением. Принимая во внимание, что одним из условий разработки технологии является невмешательство в основной процесс извлечения урана, основным источником получения РЗМ и скандия являются маточные растворы сорбции урана.

Поэтому, по количественному содержанию данных ППК (мг/дм^3) в ПР, образующемся в условиях действующего сернокислотного режима ПСВ на урановых месторождениях, можно косвенно оценить уровень присутствия их в урановой руде.

С этой целью, в период «январь-декабрь» месяцы с определенной периодичностью были отобраны пробы ПР и МСУ, на разных рудниках АО «НАК «Казатомпром». Результаты анализа приведены в таблицах 4, 5 [65].

Таблица 4 – Средние содержания скандия, рения и суммарные содержания РЗМ в технологических растворах

Элемент	Содержание РЗМ, мкг/дм ³															
	Рудник 1		Рудник 2		Рудник 3		Рудник 4		Рудник 5		Рудник 6		Рудник 7		Рудник 8	
	ПР	МСУ	ПР	МСУ	ПР	МСУ	ПР	МСУ	ПР	МСУ	ПР	МСУ	ПР	МСУ	ПР	МСУ
Re	378,9	362,89	71,9	68,5	458	443	2,60	1,90	73,3	72,8	74,58	73,4	17,2	16,6	77,82	72,5
Sc	277,63	287,53	189,6	182,4	220,4	214,2	120,5	123,0	190,0	192,9	321,54	324,75	87,32	89,34	97,06	91,36
La	3751,74	3751,74	2886	2939	5619	5950	1778	1631	1197	1158	6627,45	6961,54	1054	972	2226	2428
Ce	9 784,62	9 713,62	6599	6661	13186	13647	3615	3065	2638	2535	15142,0	15252,64	2036	1919	5123	5492
Pr	745,47	745,47	723,1	736,1	1509	1583	364,3	296,4	318,1	306,0	1740,89	1643,98	223,2	231,8	666,1	691,2
Nd	3 125,98	3 125,98	3156	3168	6162	6338	2012	1963	1364	1308	6237,49	5971,13	967,1	812,0	2915	3057
Sm	804,02	798,13	695,2	692,1	1352	1428	403,0	352,2	328,7	316,3	1658,62	1592,78	242,7	231,2	486,0	507,1
Eu	204,11	202,11	151,1	150,2	299,2	312,0	87,8	82,4	75,5	72,7	324,93	351,01	50,2	47,4	158,1	160,0
Gd	1 403,69	1 409,54	884,1	890,2	1638	1731	494,1	468,0	468,9	446,0	1788,99	1673,22	251,1	210,1	785,4	743,2
Tb	187,05	187,09	109	110	194	205	91,2	94,3	64,2	61,0	127,68	119,78	26,6	24,2	98,2	101,0
Dy	1 156,57	1 146,97	543,0	540,0	932,0	987,0	339,0	394,0	343,0	330,0	905,616	899,65	182,0	170,0	469,0	526,1
Ho	-	-	96,2	96,7	166	173	84,2	81,3	64,8	61,1	-	-	31,2	30,10	89,2	93,2
Er	472,46	468,45	252,1	247,2	415,4	436,5	214,3	221,4	161,6	156,5	261,77	297,28	75,3	69,4	210,0	229,8
Tm	45,82	45,71	30	30,2	50,1	53,1	44,90	43,60	44,10	44,30	88,69	77,87	8,2	8,10	24,9	26,6
Yb	296,51	294,12	169	171	286	296	169,00	183,00	110,00	102,00	285,27	268,3	59,1	52,8	194,2	207,0
Lu	76,07	76,0	23,00	23,00	38,1	39,9	43,40	44,60	43,50	43,60	0,06	0,05	6,5	6,1	26,8	28,5
Сумма РЗМ	22054,11	21964,93	16316,8	16454,7	31846,8	33179,5	9740,2	8920,2	7221,4	6040,5	35189,46	35109,23	5213,2	4784,2	13373,7	14290,7

Таблица 5 – Содержание скандия, рения и суммарные содержания РЗМ в технологических растворах на руднике «б» за год

Элемент, мкг/дм ³	Дата пробоотбора							Среднее ± станд. откл., %
	12.01.2018	13.03.2018	12.05.2018	13.06.2018	13.08.2018	14.10.2018	13.12.2018	
Re	74,58	72,98	74,89	75,98	74,2	74,87	73,34	74,40 ± 0,77
Sc	321,23	320,45	322,54	320,56	319,91	331,9	318,21	322,11 ± 2,92
La	6 622,65	6 578,89	6 551,3	6 581,45	6 593,99	6 607,45	6 600,45	6 590,88 ± 17,43
Ce	15 142,0	15 167,0	15 112,0	15 139,0	15 141,0	15 109,0	15 132,0	15 134,94 ± 14,64
Pr	1 740,89	1 735,67	1 740,89	1 736,91	1 756,89	1 740,89	1 742,09	1 742,03 ± 4,26
Nd	6 237,49	6 237,98	6 237,39	6 251,5	6 237,49	6 253,49	6 237,49	6 241,83 ± 6,09
Sm	1 658,62	1 657,87	1 658,0	1 657,9	1 648,57	1 656,21	1 658,98	1 656,59 ± 2,40
Eu	324,44	325,94	323,93	325,78	325,936	323,56	322,93	324,64 ± 1,06
Gd	1 788,01	1 755,9	1 788,99	1 800,1	1 779,99	1 768,99	1 745,99	1 775,42 ± 15,83
Tb	127,68	127,44	124,69	129,88	127,03	127,77	125,56	127,15 ± 1,19
Dy	905,68	909,41	904,78	915,61	916,61	910,32	909,09	910,21 ± 3,40
Er	261,9	260,75	261,77	257,9	256,77	263,09	256,89	259,86 ± 2,30
Tm	88,69	87,67	87,5	88,39	87,09	88,61	88,88	88,11 ± 0,60
Yb	285,27	286,26	285,3	283,56	284,06	285,76	285,27	285,07 ± 0,72
Lu	0,061	0,055	0,06	0,054	0,065	0,058	0,071	0,06 ± 0,0044
Сумма РЗМ	35 183,38	35130,84	35 076,60	35 168,03	35 155,49	35 135,20	35 105,69	

На основании данных таблиц 4, 5 можно сделать следующие выводы:

- Годовые вариации содержаний РЗМ и скандия в растворах ПВ находятся в диапазоне от 0,0044 до 17,43 % по отношению к среднему их содержанию. Это указывает на достаточно высокую стабильность содержания этих элементов в растворах. Какая-либо сезонная зависимость содержаний определяемых элементов не проявляется.

- Наибольшие суммарные содержания РЗМ наблюдаются в ПР и МСУ на руднике 3 (31846 мкг/л и 33179 мкг/л соответственно), на руднике 6 (35189,48 мкг/л и 35109,23 мкг/л соответственно).
- Наибольшие содержания рения наблюдаются в ПР и МСУ на руднике 1 (362,89 мкг/л и 378,9 мкг/л). Наибольшие содержания скандия наблюдаются в ПР и МСУ (321,54 мкг/л и 324,75 мкг/л) на руднике 6.
- Наибольший вклад в суммарные содержания РЗМ дают La (от 13% до 18%), Ce (38%-44%) и Nd (18%-19%), составляя в сумме до 81% от общего содержания РЗМ. Эти пропорции сохраняются для всех исследованных урановых месторождений, что позволяет говорить о схожести их микроэлементных составов применительно к РЗМ.
- Наиболее привлекательным с точки зрения попутного извлечения скандия и РЗМ является рудник «б».
- Отличия содержаний в ПР и МСУ для большинства РЗМ являются малозначимыми, что позволяет сделать вывод о незначительной сорбции их на ионообменных смолах.

Еще раз было доказано, что скандий и РЗМ при промышленной сорбции урана на анионообменной смоле не извлекаются, вследствие присутствия их в сернокислом растворе в виде катионов Me^{3+} и поэтому, содержания их в (МСУ) сохраняются на постоянном уровне.

Рений в сернокислом продуктивном растворе присутствует в виде аниона ReO_4^- и при промышленной сорбции частично соосаждается на анионообменную смолу совместно с ураном. И поэтому следует ожидать, что содержание рения в МСУ, образующемся после сорбции урана на месторождениях, будет ниже его содержания в ПР.

Исходя из представленных данных, можно заключить, что наиболее привлекательным с точки зрения попутного извлечения скандия и РЗМ является месторождение «б». На данном месторождении наиболее представительными попутными компонентами из рассматриваемых, являются скандий и лантаноиды (РЗМ), мг/дм³: 0,32 Sc; 35,1 Σ РЗМ (в т.ч., Ce – 15,13, La 6,59, Nd – 6,24 и др.), в то время как содержание Re – 0,074 мг/дм³.

Анализ мирового рынка металлов показал, что в настоящее время самую высокую цену имеет скандиевая продукция – 2000-4200 \$/кг оксида скандия, против 900-1200 \$/кг за рениевую продукцию в виде перрената аммония и 20-25 \$/кг коллективного концентрата РЗМ.

Таким образом, высокая стоимость скандиевой продукции на мировом рынке, установленные запасы, позволяют прогнозировать перспективность попутного извлечения *скандия* на урановом месторождении «б».

3.1 Изучение физико-химических характеристик kernового материала урановой руды месторождения «б»

Усредненный kernовый материал урановой руды в количестве 10 кг был предоставлен геологической службой месторождения «б» и сопровождается следующей информацией, приведенной в таблице 6.

Таблица 6 – Данные по керновому материалу урановой руды месторождения «б»

№ пробы	№ Скважины	Начало интервала, м	Конец интервала, м	Масса пробы, кг	Длина интервала, м	Содержание в руде
1	2-2-8-6	130	133	15	5	Sc – 9,0 г/т; Re – 3 г/т; Se – не обн.
		135	137			

Для определения фазового состава керна был сделан рентгенофазовый анализ. На рисунке 17 приведена дифрактограмма рентгенофазового анализа образца.

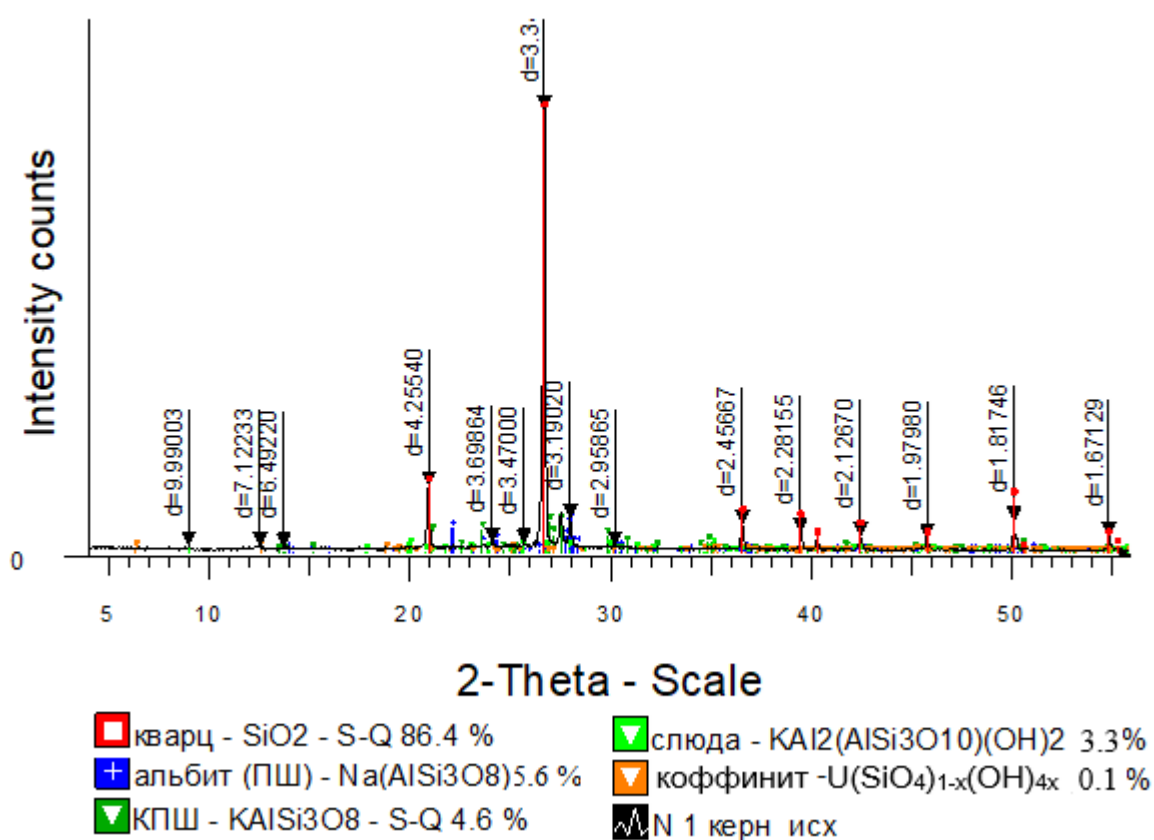


Рисунок 17 – Рентгенофазовый анализ кернового материала урановой руды

На основе дифрактограммы можно сделать следующий вывод: от суммы обломочных материалов кварц составляет 86%, что определяется литологическим составом отложений, так как кварц особенно характерен для среднезернистых разновидностей песков. Возможные примеси, идентификация которых не может быть однозначной из-за малых содержаний и присутствия только 1-2 дифракционных рефлексов или плохой окристаллизованности.

Так как остальные минералы представлены в мелко-кристаллической форме, анализ является только качественной оценкой, для количественной оценки в тонкодисперсной фракции был определен химический состав.

В этой связи, данный материал для исследований был подвергнут пробоподготовке для анализа на содержание рения, скандия, селена, иттрия и лантаноидов, которая заключалась в дополнительном измельчении, перемешивании и отборе проб с использованием метода «квадратования» в количестве 10 шт.

Фотоснимок исходного кернового материала урановой руды месторождения «б» перед отбором проб для анализа представлен на рисунке 18.



Рисунок 18 – Керновый материал урановой руды месторождения «б»

Химический состав усредненной пробы урановой руды представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты анализа усредненной пробы кернового материала урановой руды с месторождения «б»

Элементы	U	Re	Sc	Ce*	Nd*	La*	Y*
Содержание, г/т	420,0	0,41	3,5	55,0	32,0	23,0	16,1

* - РЗМ в пробе представлены Ce, Nd, Y, La, как элементы с наиболее высоким содержанием в группе лантаноидов.

По данным таблицы 7 видно, что проба урановой руды месторождения «б» представительна по скандию и РЗМ, содержания их составляют, г/т: 3,5 Sc; 55 Ce, 32 Nd; 23 La; 16,1 Y. Содержание рения значительно ниже и составляет – 0,41 г/т.

Полученный уровень содержаний ППК в исследуемом образце кернового материала урановой руды рудника б согласуется с данными из геологических материалов: Re – 0,16 г/т, Sc – 2,34 г/т, Σ РЗМ – 103,4 г/т, а также с данными, приведенными в литературном источнике [66]– 0,25 г/т в среднем Re, 1,9-4,7 г/т Sc, 106 г/т Σ РЗМ.

Усредненная проба урановой руды также была подвергнута гранулометрическому анализу с целью определения крупности исследуемого материала.

Результаты гранулометрического анализа представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Гранулометрический состав усредненной пробы урановой руды месторождения «б»

Класс крупности	«+» 1,8 мм	«+» 1,6 мм	«+» 1,25 мм	«+» 1,0 мм	«+» 0,5 мм	«+» 0,315 мм	«-» 0,315 мм
Содержание, %	6,87	1,36	1,92	2,31	9,81	30,6	46,23

Проведенный гранулометрический анализ показал, что усредненная проба урановой руды месторождения «б» представлена в основном классами крупности «+» 0,315 мм на 30,6 % и «-» 0,315 мм на 46,23 %.

3.2 Изучение процесса выщелачивания скандия из уранового рудо месторождения «б»

Целью проведения экспериментов по выщелачиванию было изучение поведения скандия при ПСВ урана рудника «б». Эксперименты проводили путем моделирования процесса в лабораторных условиях.

В качестве исходных материалов для проведения исследований по изучению процесса выщелачивания скандия из уранового рудо месторождения «б» использовались:

1. Усредненный керновый материал урановой руды состава, г/т: U – 420, Sc – 3,5, Re – 0,41, Σ РЗМ – 166, в том числе из них, представляющие ценность (Nd + Dy) – 15,4.

2. МСУ с месторождения «б» состава, мг/дм³: U – 2,3, Sc – 0,3, Re – 0,74, Σ РЗМ – 38,5, Fe – 580, Al – 560, Th -0,084.

Моделирование ПСВ осуществлялось с учетом режимных параметров урана на месторождении «б»: ж :т = 2,0:1, концентрации серной кислоты в выщелачивающем растворе – 15 г/дм³.

Технологические лабораторные испытания проводили с применением агитационного и фильтрационного методов выщелачивания.

3.2.1 Агитационный метод

Этот метод испытания был применен для определения продолжительности одного цикла выщелачивания и максимально достижимой степени извлечения металла в раствор, а также для моделирования процесса ПСВ с циркуляционным режимом движения растворов, что позволило получить данные об изменении концентрации скандия в растворе от цикла к циклу.

Эксперименты по агитационному выщелачиванию проводились в 2 этапа.

Условия проведения эксперимента:

- ж : т – 2,0 : 1;
- растворитель – МСУ подкисленный до 15 г/дм³ H₂SO₄;
- перемешивание – механическое;
- продолжительность – 24 ч;
- периодичность отбора пробы – каждые 3 часа.

В таблице 9 представлены данные эксперимента по определению продолжительности одного цикла.

Таблица 9 – Данные эксперимента по определению продолжительности одного цикла выщелачивания (общая продолжительность τ – 24 ч)

Наименование	Периодичность отбора проб							
	3 ч	6 ч	9 ч	12 ч	15 ч	18 ч	21 ч	24 ч
Концентрация Sc в растворе, мг/дм ³	0,620	0,618	0,621	0,623	0,622	0,630	0,630	0,625
Концентрация U в растворе, мг/дм ³	12,42	16,58	21,23	29,98	36,78	47,66	54,08	58,07

Данные таблицы 9 показывают, что, достигнутая в течение первых 3-х часов агитационного выщелачивания концентрация скандия 0,62 мг/дм³, остается практически неизменной в растворе до конца 24-х часового эксперимента. Это свидетельствует о том, что после 3-х часов агитации пульпы процесс растворения скандия из урановой руды завершился. И поэтому, увеличивать продолжительность выщелачивания свыше 3 ч, нецелесообразно.

В таблице 10 показаны результаты агитационного выщелачивания урановой руды с общей продолжительностью – 3 ч.

Таблица 10 – Данные эксперимента по определению продолжительности одного цикла выщелачивания (общая продолжительность τ – 3 ч)

Наименование	Периодичность отбора проб					
	0,5ч	1ч	1,5ч	2ч	2,5ч	3ч
Концентрация Sc в исходном МСУ, мг/дм ³	0,3					
Концентрация Sc в растворе, мг/дм ³	0,481	0,573	0,592	0,614	0,641	0,643
Прирост концентрации Sc в растворе, мг/дм ³	0,181	0,273	0,292	0,314	0,341	0,343
Степень извлечения, %	10,28	15,43	16,57	17,71	19,42	19,48

По данным таблицы 10 видно, что после 2,5 часов агитационного выщелачивания, значение концентрации скандия в растворе составило 0,64 мг/дм³ и далее изменилось не значительно, что свидетельствует об окончании выделения скандия в раствор.

Таким образом, 3 часовую агитацию урановой руды в сернокислом растворе (H₂SO₄–15 г/дм³) можно считать достаточной для осуществления одного цикла выщелачивания. Максимальная степень извлечения скандия в раствор, достигнутая при этом составила –19,4 % [67].

После установления продолжительности одного цикла агитационного выщелачивания был проведен эксперимент по определению равновесной

концентрации скандия в циркуляционном растворе ПСВ при моделировании процесса в лабораторных условиях. Циркуляционный режим движения растворов ПСВ при лабораторном моделировании обеспечивался за счет того, что фильтрат от каждого цикла выщелачивания доводился до исходного объема с доукреплением серной кислотой до требуемой концентрации—15 г/дм³.

Характер изменения протекания процесса выщелачивания, показывающий изменение концентрации скандия в циркуляционном растворе от цикла к циклу (11 циклов) при моделировании процесса ПСВ урановой руды в лабораторных условиях с использованием метода агитационного выщелачивания, изображен на рисунке 19.

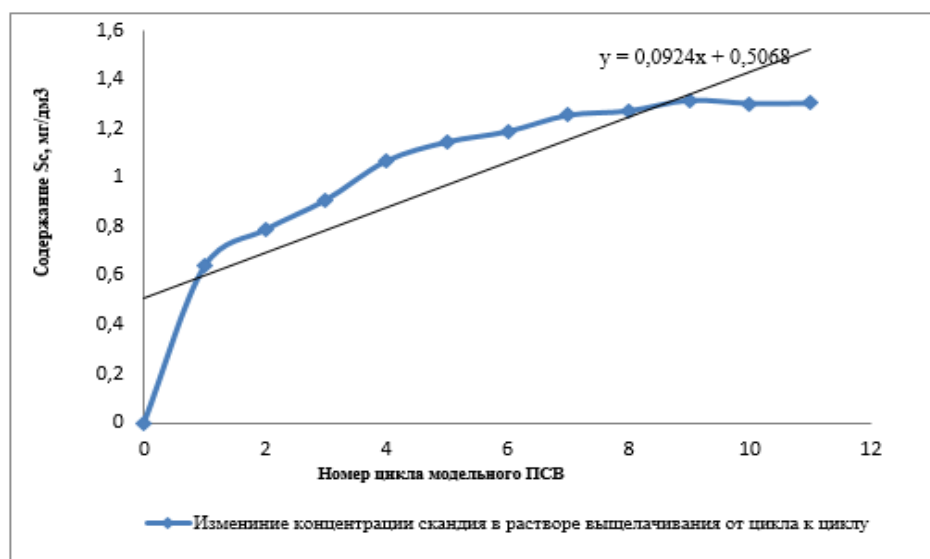


Рисунок 19 – Изменение концентрации скандия в растворе от цикла к циклу.

Из рисунка 19 видно, что с 1-го по 9-ый цикл модельного ПСВ концентрация скандия в циркуляционном растворе последовательно возрастала, практически в линейной зависимости. После 10-11 циклов рост концентрации скандия в циркуляционном растворе остановился на уровне 1,3 мг/дм³.

Результаты эксперимента по переработке урановой руды в режиме циклического агитационного выщелачивания приведены в таблице 11.

Анализ графических и табличных данных показывает, что от цикла к циклу скандий в циркуляционных растворах накапливается, и равновесная концентрация ~ 1,3 мг/дм³ в растворе достигается на 9-ом цикле модельного ПСВ, осуществленного по режиму, действующему на месторождении «б». Степень извлечения скандия в раствор при этом составила ~ 52,0 %.

Таблица 11 – Данные эксперимента по определению равновесной концентрации скандия в растворе

№ цикла	Концентрация скандия в растворе после выщелачивания с учетом содержания Sc в MPCУ, мг/дм ³	Концентрация скандия в растворе после выщелачивания за вычетом содержания Sc в MPCУ, мг/дм ³	Степень извлечения Sc в раствор, %
1	0,638	0,338	17,6
2	0,788	0,488	25,4
3	0,908	0,608	30,8
4	1,067	0,767	40,0
5	1,145	0,845	43,4
6	1,156	0,856	44,0
7	1,187	0,954	48,3
8	1,271	0,971	49,2
9	1,315	1,015	52,2
10	1,302	1,002	51,5
11	1,303	1,003	51,9

3.2.2 Фильтрационный метод

Испытание позволяет получить более полную информацию о процессе выщелачивания, т.к. в данном случае, при моделировании ПСВ выдерживается основной принцип технологии – фильтрация растворителя через слой урановой руды.

Кривая на рисунке 20 характеризует поведение скандия при модельном сернокислотном фильтрационном выщелачивании урановой руды месторождения «б».

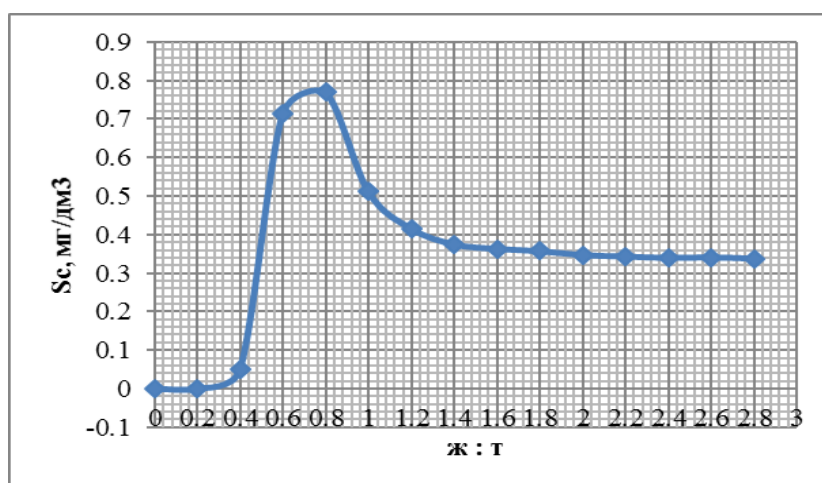


Рисунок 20 – Кривая сернокислотного фильтрационного выщелачивания скандия из U – руды месторождения «б»

По кривой, представленной на рисунке 20, видно, что активное выщелачивание скандия приходилось на диапазон соотношения ж: т от 0,2 до

1,2. Достижение наиболее высоких концентраций скандия в растворе 0,71 и 0,77 г/дм³ Sc отмечалось при ж : т 0,6-0,8 соответственно, т.е. при проведении первой половины фильтрационного сернокислотного выщелачивания урановой руды. После ж : т 1,2 процесс растворения скандия заметно замедлился и к моменту достижения ж : т – 2,0, являющегося предельным значением параметра в режиме ПСВ урана на месторождении «б», он практически завершился. Увеличение ж : т от 2 до 2,8 не повлияло существенно на изменение концентрации скандия в растворе, что говорит о прекращении процесса его растворения из урановой руды при данных условиях сернокислотной обработки.

Однопиковый, а не двухпиковый характер кривой на рисунке 19, может свидетельствовать, по мнению автора [6], об отсутствии в данном образце урановой руды месторождения «б» эпигенетического скандия (легкорастворимого) и наличии сингенетического (труднее вскрываемого).

В таблице 12 показаны значения концентрации скандия в растворе и степени извлечения, полученные в ходе осуществления в фильтрационном режиме водного и сернокислотного выщелачивания.

Как видно из таблицы 13, при водной обработке скандий в раствор не переходит, что говорит об отсутствии в урановой руде водорастворимых соединений скандия.

При сернокислотной обработке скандий из урановой руды выщелачивается, но ограниченно, суммарная степень извлечения скандия из уранового месторождения «б» составила – 24,43 %, что выше по значению данных диапазона степени извлечения 3-12 %, приведенных в источнике [68] для урановой руды, содержащей сингенетический (трудновскрываемый) скандий, но укладывается в диапазон 20-50 % для эпигенетического (легковскрываемого) скандия.

Возможно использование в качестве ВР маточного раствора сорбции урана, содержащего в своем составе компоненты-окислители, например, железо (III), активизировало процесс выщелачивания урановой руды, что как следствие, отразилось и на растворимости скандия.

Как и все d-металлы, Sc проявляет ярко выраженную способность к изоморфизму не только в отношении своих полных аналогов III группы (Y, La, REE, Th, U), но и к элементам соседней IV группы: Ti, Zr, Hf. Кроме того, по кристаллохимическим характеристикам скандий близок к Fe (размеры ионных радиусов у Sc³⁺ – 0,083 нм, у Fe²⁺ – 0,082 нм).

В виде изоморфной примеси скандий присутствует во многих породообразующих, рудных и акцессорных минералах, при этом возможны как гетеровалентные, так и изовалентные замещения. Гетеровалентные замещения происходят легче в тех минералах, где замещаемые элементы находятся в 6-координации (характерно для гранатов) и редко в четверной координации.

Такие особенности скандия обуславливают существование большого количества скандиеносных минералов, особенно это минералы Y и REE. Скандий малоподвижный в большинстве геохимических обстановок, слабо мигрирует с органическими комплексами, частично – в сильнокислой среде;

К сожалению, осуществить минералогический анализ с целью определения форм присутствия скандия в урановой руде месторождения «б» из-за низкого его содержания (3,5 г/т), в настоящее время не представляется возможным.

Таким образом, попутное выделение скандия в раствор из урановой руды при сернокислотной обработке в фильтрационном режиме укладывается в диапазон ж:т от 0 до 2,0, заложенный в технологическом режиме месторождения «б» для выщелачивания урана. Содержание скандия в растворе при этом изменялось в диапазоне от 0,23 до 3,57 мг/дм³. К моменту завершения процесса выщелачивания урана при ж : т – 2,0 оно соответствовало значению ~ 1,6 мг/дм³ [69].

Таблица 12 – Сводная таблица данных эксперимента по выщелачиванию U – руды месторождения «б» в фильтрационном режиме

Наименование	ж : т при водной обработке					ж : т при сернокислотном выщелачивании															Сумм. извл., %
	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	-	
Sc, мг/дм ³	н/ обн	н/ обн	н/ обн	н/ обн	н/ обн	-	0,049	0,714	0,77	0,51	0,415	0,375	0,36	0,357	0,347	0,34	0,34	0,341	0,33 8	-	
Степень извлечения Sc, %	-	-	-	-	-	0,00	0,23	3,32	3,57	2,37	1,93	1,74	1,68	1,66	1,61	1,59	1,58	1,58	1,57	24,43	

Из данных, представленных в таблице 13, видно что после выщелачивания суммарная альфа-активность снизилась. Этот факт в очередной раз свидетельствует о том, что радиоактивные элементы, такие, как как U, Th и др. выщелачиваются, но не полностью переходят в раствор.

Таблица 13 – Удельная активность керна до и после выщелачивание

№	Наименование пробы	α активность, Бк/кг
1	Керн исходный	15 462,0
2	Керн после выщелачивания	5 282,0

3.3 Выводы к Главе 3

Выщелачивание в лабораторных условиях кернового материала урановой руды месторождения «б», представленного для исследований, с содержанием скандия – 3,5 г/т, показало, что концентрация скандия в циркуляционном растворе модельного ПСВ последовательно увеличивалась от 0,3 мг/дм³ до 1,3 мг/дм³. Равновесная концентрация ~ 1,3 мг/дм³ в циркуляционном растворе ПСВ была достигнута на седьмом цикле процесса.

Эксперименты, проведенные в фильтрационном режиме (в динамической колонке), позволили установить, что процесс выщелачивания скандия из урановой руды характеризуется диапазоном соотношения ж:т от 0 до 2,0. Такие значения соотношения ж:т укладываются в технологический режим месторождения «б» для выщелачивания урана.

Графическая обработка экспериментальных данных показала, что в урановой руде месторождения «б» присутствует сингенетический (трудновскрываемый) скандий.

Полученная степень извлечения скандия в раствор – 24,4 %, выше предельных 12-ти %, установленных для трудновскрываемого скандия урановых месторождений песчаникового типа. Возможно, что технологические условия осуществления ПСВ урана на месторождении «б», способствуют повышению вскрываемости (растворимости) данной разновидности скандия.

4 Выбор фосфорсодержащих катионитов для первичного концентрирования скандия

Результаты, проведенных исследований показали, что наиболее перспективным компонентом для попутного извлечения на урановом месторождении «б», можно считать скандий. В этой главе представлены результаты исследований, посвященных поиску сорбента с высокой селективностью к скандию и позволяющего получить более концентрированный десорбат на первой стадии сорбционного концентрирования, далее оксид скандия.

Известно, что фосфорсодержащие иониты являются наиболее эффективными сорбентами для концентрирования скандия из растворов сложного многокомпонентного состава [70].

В работе [71] Шокобаев Н.М. с соавторами для первичного концентрирования скандия из МСУ использовали слабокислотный макропористый фосфорсодержащий катионит Lewatit TP260 компании LanXESS. Способ заключается в сорбции скандия на фосфорсодержащем катионите, затем карбонатной десорбции и с последующей сорбцией на сильноосновном анионите с дальнейшей нитратной десорбцией и щавелевокислом осаждении.

Недостатками способа являются низкие емкостные характеристики ионита по скандию и наличие примеси редкоземельных металлов большей концентрации в целевом десорбате. Высококонкурирующая сорбция примеси, в свою очередь, ухудшала качество конечного продукта.

В связи с этим и в виду развития рынка катиообменных смол нами были протестированы новые сорбенты с целью поиска катионита с высокой селективностью к скандию. Эталонем сравнения являлась смола Lewatit TP 260.

4.1 Изучение физико-химических характеристик ионитов нового поколения

В таблице 14 приведен список ионитов различных фирм-производителей с указанием их стоимости, которые были выбраны для проведения тестовых экспериментов по сорбции скандия [72].

Таблица 14 – Данные о смолах, тестируемых для извлечения скандия

№	Наименование ионита	Функциональная группа	Стоимость, Доллар/litre
I	<i>Эталон сравнения</i>		
1	Lewatit TP 260 (Германия)	Аминометилфосфоновая кислота	26\$/litre
II	<i>Тестируемые смолы</i>		
2	POLION BMCC (Китай)	Аминометилфосфорная кислота	10\$ /litre
3	AXIONIT ЭКО-10А (Россия)	Аминометилфосфиновая кислота	26\$/litre
4	Lewatit TP 272 (Германия)	Триметилпентилфосфиновая кислота	26\$ /litre
5	Purolite MTS9580 (Англия)	Производные фосфоновой кислоты	45 \$ /litre

4.1.1 Значения удельной поверхности смол

Purolite MTS9580 и Lewatit TP260 были равны соответственно $5,1 \pm 0,1$ и $4,5 \pm 0,1$ $\text{м}^2/\text{г}$. Распределение объемов пор по их диаметрам приведено на рис. 21.

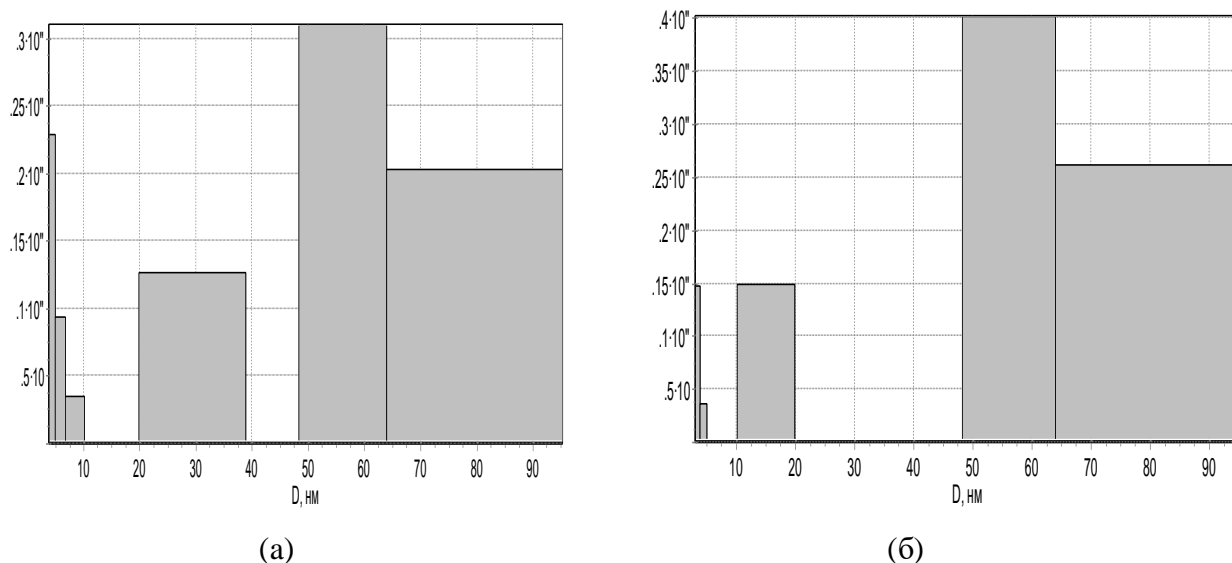
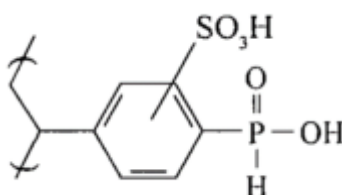


Рисунок 21 – Распределение объемов пор по их диаметрам для ионообменных смол Purolite MTS9580 (а), Lewatit TP260 (б)

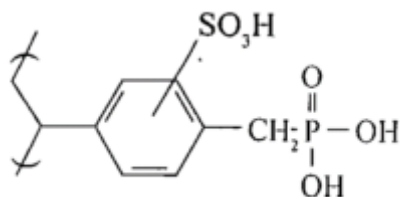
Полученные значения указывают на наличие макропористой структуры у обоих ионообменников. Доля больших пор (диаметр 50-90 нм) одинакова для смол Purolite MTS9580 и Lewatit TP260, но доля мелких пор в Purolite MTS9580 (20-40 нм) немного выше по сравнению с Lewatit TP260 (10-20 нм), что свидетельствует о возможных высоких кинетических характеристиках смолы Purolite MTS9580 по отношению к катионам металлов.

Следует отметить, что ионообменные смолы набухают при контакте с водными растворами, в результате чего размеры пор ионитов в набухом состоянии могут радикально отличаться от пор ионитов в сухом виде, вследствие этого обстоятельство представленные данные являются чисто оценочными.

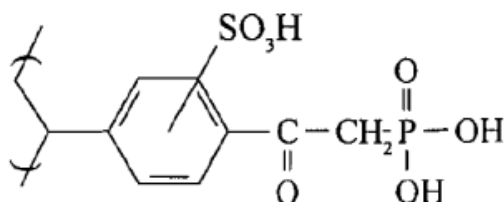
Фосфорсодержащие иониты получают обработкой сополимера стирола и дивинилбензола трёххлористым фосфором с последующим омылением в присутствии окислителей [73-78]. В результате неполного омыления или окисления групп могут образовываться различные эфиры фосфорсодержащих кислот. Последующее сульфирование приводит к возможному образованию следующих функциональных групп (Рисунок 22):



а) сульфированный остаток фосфиновой кислоты



б) сульфированный остаток фосфоновой кислоты



в) сульфированный остаток фосфоацетатной кислоты

Рисунок 22– Функциональные группы фосфорсодержащих ионитов

4.2 Эксперименты по сорбции-десорбции скандия в статическом режиме

Эксперименты по сорбции скандия в статическом режиме проводили на опытно-промышленном технологическом полигоне ТОО «ИВТ» с использованием в качестве исходного раствора МСУ. Химический состав МСУ приведен в таблице 15.

Таблица 15 – Химический состав МСУ

Элементы	Sc	U	Ce	La	Y	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	Th
Содержание, мг/дм ³	0,065± 0,001	1,98± 0,03	3,82± 0,07	1,66± 0,03	1,36± 0,027	440± 8,8	140± 2,8	560± 11	0,084± 0,0017

На рисунке 23 представлены кинетические кривые сорбции скандия из МСУ в статическом режиме при использовании тестируемых ионитов TP260, BMCC, ЭКО-10А, TP272, Purolite MTS9580.

Из рисунка 23 видно, что ионит марки Purolite MTS9580 наиболее эффективно сорбирует скандий из МСУ.

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

Purolite MTS9580 > POLION BMCC > Lewatit TP272 = Axionit ЭКО -10А > Lewatit TP 260.

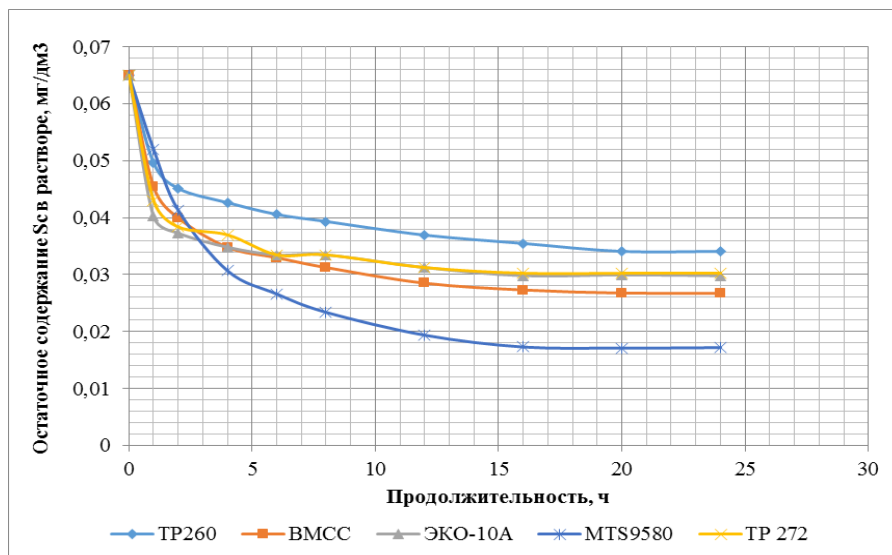


Рисунок 23 – Кинетические кривые сорбции Sc из МСУ в статическом режиме при использовании ионитов TP260, BMCC, ЭКО-10А, TP272, Purolite MTS9580 при 20⁰С

Следует отметить, что пробы растворов дополнительно были проанализированы и на содержание Се, La, Y, как возможных конкурентов скандия при сорбции из МСУ, вследствие близости их химических свойств.

На рисунках 24-26 представлены кинетические кривые сорбции Се, La, Y из МСУ в статическом режиме при комнатной температуре.

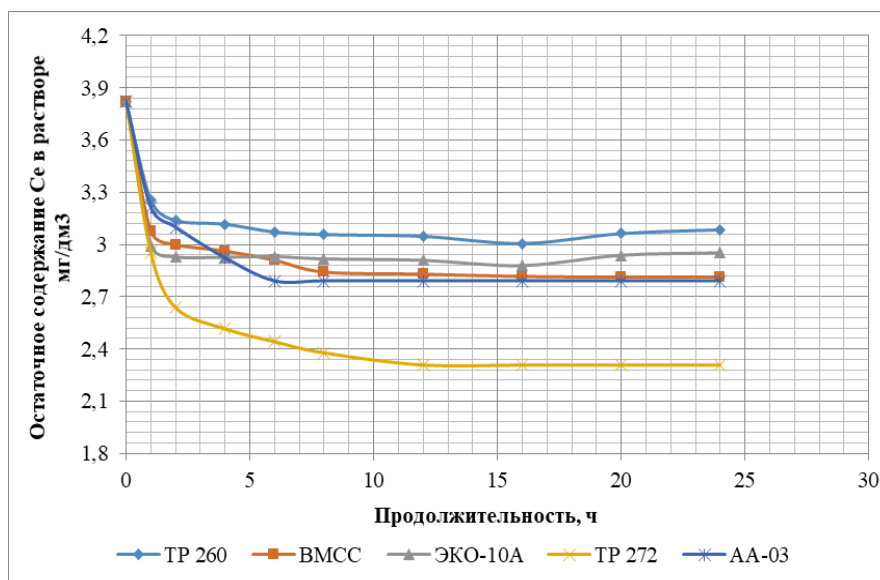


Рисунок 24 – Кинетические кривые сорбции Се из МСУ

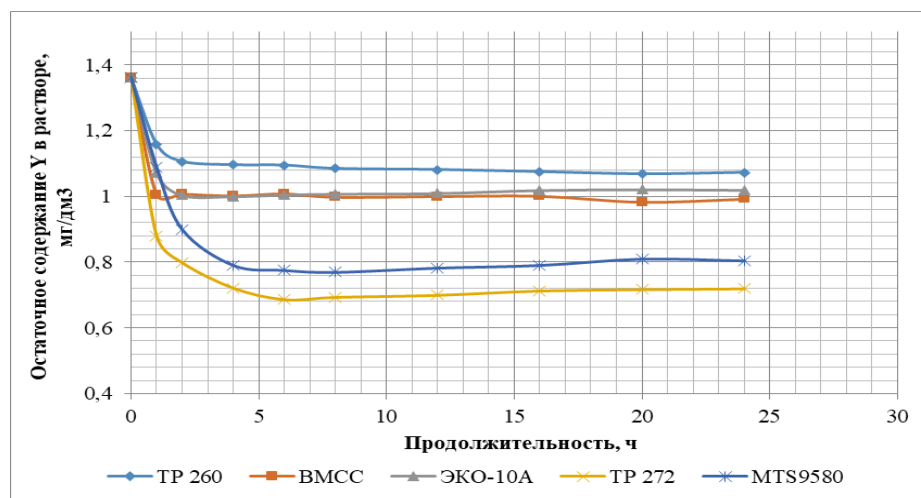


Рисунок 25 – Кинетические кривые сорбции Y из МСУ

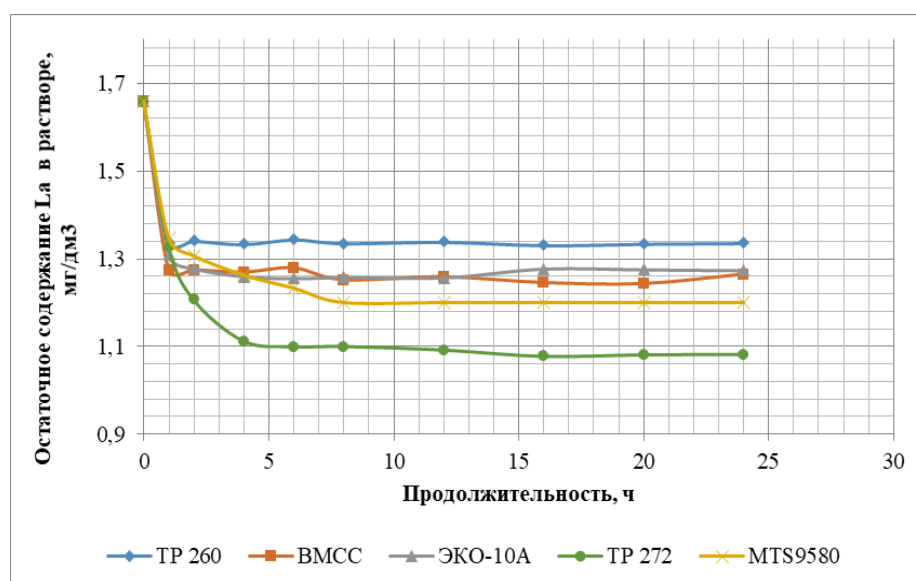


Рисунок 26 – Кинетические кривые сорбции La из МСУ

Вид кривых на рисунках 24–26 показывает, что, как и предполагалось, Се, Y, La совместно со скандием сорбируются на ионитах из МСУ.

В таблице 17 приведены сравнительные результаты экспериментов по сорбции скандия в статическом режиме с использованием ионитов тестируемых марок.

Анализ данных таблицы 16 показывает, что:

- тестируемые иониты сорбировали скандий. Высокая степень извлечения скандия из МСУ (η в табл. 16) была достигнута при сорбции в статическом режиме ионитами Purolite MTS9580 (73,56 %) и POLION BMCC (58,78 %). Близкие по значению степени извлечения были получены при использовании ионитов марок Lewatit 272 (53,46%) и Axionit ЭКО-10А (54,13%). Наименьший показатель степени извлечения был получен при сорбции скандия ионитом Lewatit TP 260 (47,57 %), который являлся эталоном сравнения;

Таблица 16 – Сравнительные данные по сорбции Sc, Ce, Y, La из МСУ в статическом режиме при 20⁰С

Показатель	Элемент	Наименование смолы				
		ТР 260	ВМСС	ЭКО-10А	ТР272	MTS9580
СОЕ, мг/см ³	Sc	0,031±0,0021	0,038±0,0026	0,035±0,0024	0,035±0,0024	0,049±0,0028
	Ce	0,74±0,061	1,0±0,077	0,87±0,068	1,51±0,10	1,04±0,078
	Y	0,29±0,023	0,37±0,028	0,34±0,026	0,56±0,044	0,64±0,039
	La	0,30±0,026	0,39±0,031	0,39±0,03	0,57±0,041	0,46±0,034
D _э	Sc	909,6±52	1421,3±81	1173,95±69	1157,11±67	2850,64 ±170
	Ce	239,97±14,34	355,35±21,3	294,74±17,68	653,93±39,1	372,88±22,3
	Y	279,74±12,5	372,85±16,74	333,50±14,98	696,17±31,3	889,92±40
	La	247,04±13,5	308,41±16,9	306,27±16,8	526,95±28,9	383,58±21,0
β _{sc/э}	Sc	-	-	-	-	-
	Ce	3,79±0,39	3,99±0,41	3,98±0,41	1,77±0,18	7,64±0,8
	Y	3,36±0,34	3,81±0,39	3,52±0,35	1,28±0,10	3,77±0,39
	La	3,65±0,35	4,12±0,40	3,21±0,31	1,3±0,12	4,09±0,41
η, %	Sc	47,57±3,11	58,78±3,6	54,13±3,45	53,46±3,4	73,56±5,0
	Ce	19,28±1,19	26,33±1,7	22,73±1,46	39,55±2,42	26,99±1,8
	Y	21,32±1,4	27,20±1,82	25,20±1,67	47,24±3,1	40,98±2,6
	La	19,53±1,23	23,82±1,54	23,29±1,51	34,84±2,3	27,76±1,72

– показатели степени извлечения церия, иттрия, лантана из МСУ на тестируемых ионитах, примерно в 2 раза ниже по значению, чем у скандия;

– значения коэффициента разделения (β_{sc/э}) РЗМ для смол (ТР 260, ВМСС, ЭКО-10А) выше, чем у ТР272;

– статическая емкость сорбента МТС9580 по скандию максимальна (0,049 мг/см³) и, соответственно, коэффициент разделения (β_{sc/э}) и коэффициент распределения (D_э) скандия для МТС 9580 больше относительно других смол.

Далее, насыщенные иониты были подвергнуты регенерации с помощью раствора карбоната натрия (Na₂CO₃) с концентрацией – 150 г/дм³ для десорбции скандия. Результаты экспериментальной десорбции скандия в статическом режиме приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Степень десорбции Sc, Ce, Y, La раствором Na₂CO₃ с концентрацией 150 г/дм³ при комнатной температуре

№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	36,45	4,33	2,13	1,53
5	MTS9580	38,1	4,23	2,74	5,17

Из данных таблицы 17 видно, что Sc с насыщенных ионитов карбонатным раствором десорбируется в большей степени, чем Ce, Y, La.

Как правило, полученные значения степени извлечения металла в раствор, достигнутые при десорбции в статическом режиме, используют только для

выбора наиболее эффективной марки ионита, и не являются показательными. Более достоверные показатели получают при проведении десорбции в динамическом режиме.

Результаты тестирования ионитов различных марок для извлечения скандия из МСУ методом «сорбции-десорбции» в статическом режиме, а также сведения по их стоимости, дали основание выбрать для проведения дальнейших экспериментов по сорбции в динамическом режиме ионообменную смолу китайского производства POLION ВМСС.

Данный ионит демонстрировал средние показатели сорбции-десорбции по скандию, но он имеет наименьшую стоимость 10 \$/л, по сравнению с другими смолами брендовых марок.

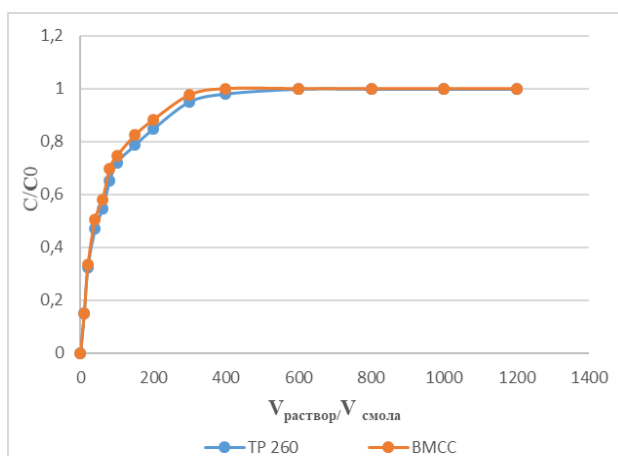
4.3 Эксперименты по сорбции скандия в динамическом режиме

В качестве исходного раствора при проведении экспериментов по сорбции скандия в динамическом режиме использовали маточные растворы сорбции урана, отобранные для проведения исследований непосредственно с месторождения «б», химический состав пробы которого приведен в таблице 18.

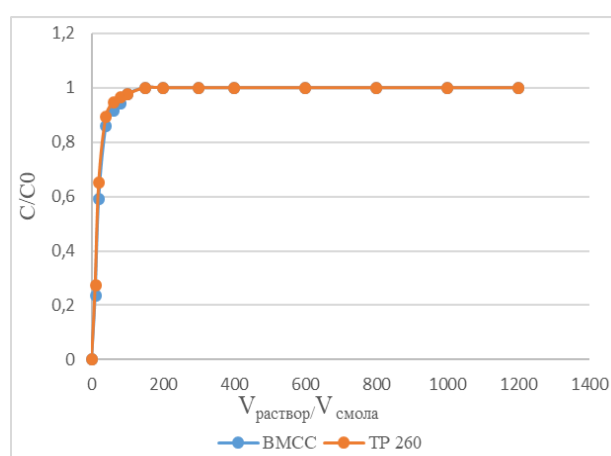
Таблица 18– Химический состав МСУ месторождения «б»

Элементы	Sc	Ce	La	Nd	Fe _{общ}	Y	Dy	Ca	U
Содержание в среднем, мг/дм ³	0,3± 0,006	15,16± 0,3	6,6± 0,12	6,34± 0,12	814,2 ± 14,31	3,02± 0,08	0,90± 0,02	540,4 ± 9,55	1,97± 0,03

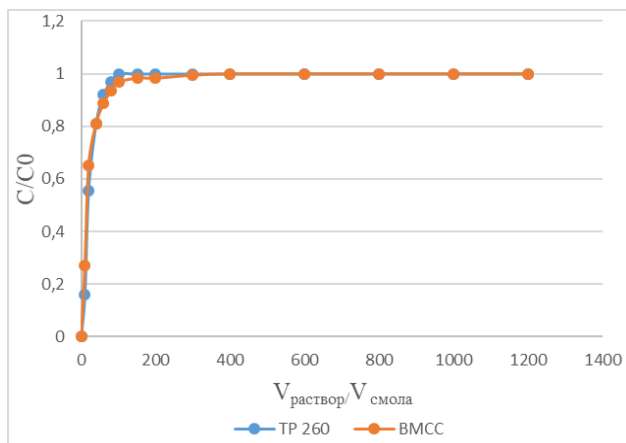
На рисунках 27 представлены выходные кривые сорбции скандия и РЗМ из маточных растворов сорбции урана в динамическом режиме.



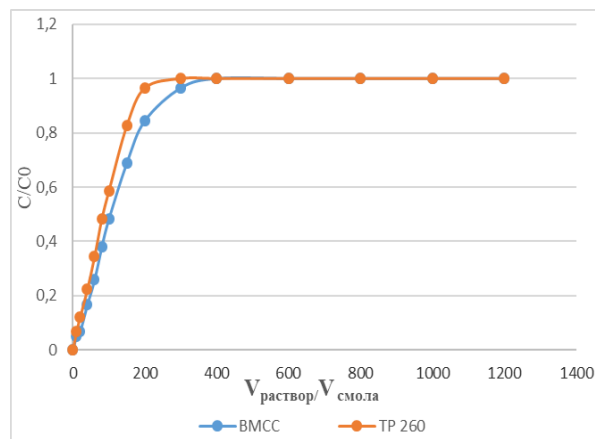
а)



б)



в)



г)

Рисунок 27 – Выходные кривые сорбции а - Sc, б - Ce, в - Nd, г – Fe ионитами TP260 и BMCC

По выходным кривым на рисунке 27 можно сказать, что ионит китайского производства POLION BMCC проявляет близкие к Lewatit TP 260 сорбционные свойства.

Сорбция конкурентных элементов (Ce, La, La, Nd, Y, Dy, Fe, Al, Th) обусловлена присутствием их в сернокислом растворе МСУ в виде катионов металлов (Me^{2+} , Me^{3+}) с более высокими, чем скандий содержаниями.

Расчетные значения емкости ионитов представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Расчетные значения емкости ионитов Lewatit TP 260 и POLION BMCC

№	Элемент	Lewatit TP 260	POLION BMCC
Обменная емкость, мг/дм ³			
1	Sc	25,10	28,57
2	Ce	529,83	681,21
3	La	208,5	162,33
4	Nd	206,5	284,5
5	Y	92,77	113,07
6	Dy	25,5	36,0
7	Al	3 551, 6	5 301,8
8	Fe	12 344,2	26 507,3
9	Th	21,3	57,8

В связи с тем, что в ходе исследований было установлено, что слабокислотные макропористые иониты Lewatit TP 260 и POLION BMCC совместно со скандием сорбируют из МСУ и лантаноиды, а также нежелательные примесные элементы, такие как железо, алюминий и торий, встала задача по их разделению. Нами были проведены дополнительные эксперименты по разделению скандия от РЗМ и нежелательных примесей: предварительной сернокислотной обработкой насыщенного скандием ионита с

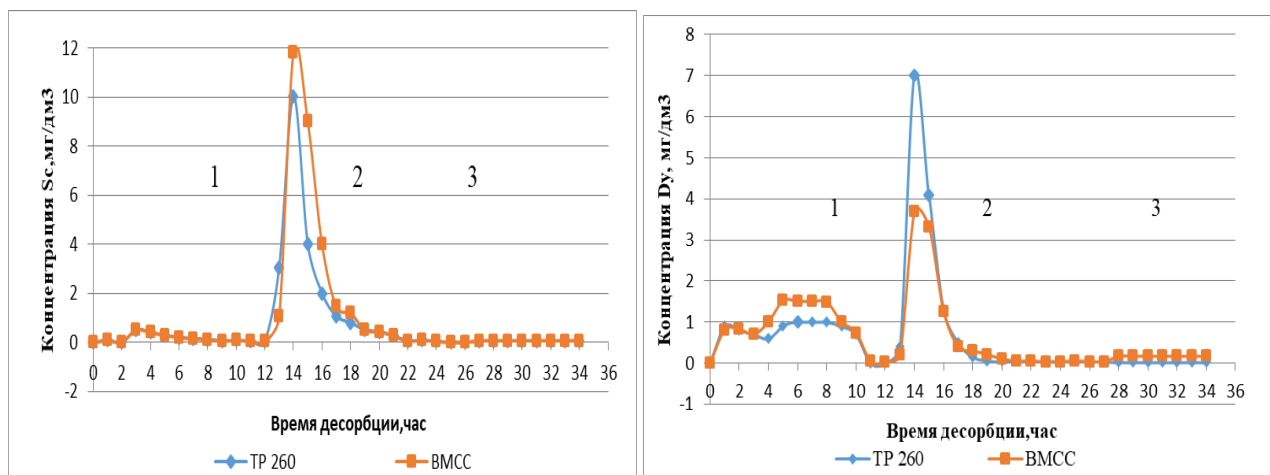
выделением примесей в раствор, а также с изменением режима сорбции, позволяющего увеличить емкость ионита по скандию, за счет снижения емкости ионита по примесным элементам.

4.4 Эксперименты по отдельной десорбции скандия, металлов – примесей (Fe, Al, Th) и РЗМ

Для десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов используют растворы карбонатов щелочных металлов и аммония, растворы фтористоводородной кислоты и фторида аммония [79]. По эффективности извлечения скандия из фазы насыщенного ионита десорбенты располагаются в ряд: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{F} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \text{HCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$ [80].

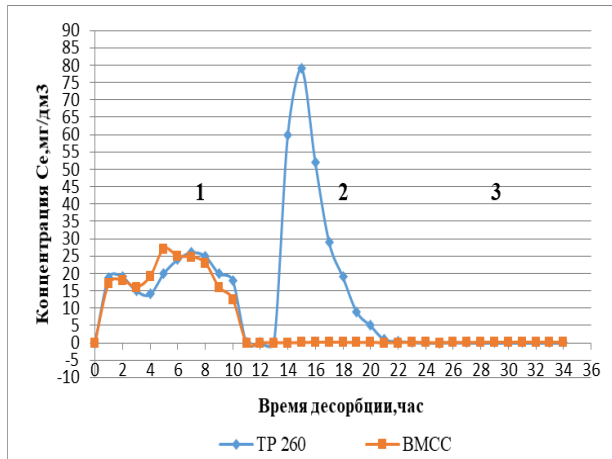
Для исследования процесса десорбции в динамических условиях через насыщенный ионит пропускали десорбирующий раствор (ДР) со скоростью 1 уд.В/ч ($0,03 \text{ дм}^3/\text{ч}$). Десорбаты фракционно отбирались на анализ. С целью разделения скандия от вредных примесей и РЗМ десорбция осуществлялась в три стадии, продолжительностью по 10-12 часов (каждый этап). На первой стадии для отделения вредных примесей, таких как Fe, Al, Th, в качестве ДР использовали раствор серной кислоты с концентрацией $75 \text{ г}/\text{дм}^3$. На второй стадии скандий десорбировали раствором карбоната натрия с концентрацией $150 \text{ г}/\text{дм}^3$. На третьей стадии для десорбции РЗМ использовали раствор сульфата аммония с концентрацией $300 \text{ г}/\text{дм}^3$.

На рисунке 28 представлены кривые десорбции скандия, РЗМ и примесей из насыщенной смолы в динамическом режиме. В таблице 19 представлены рассчитанные значения ёмкости смол и значения степеней десорбции скандия и примесей [81].

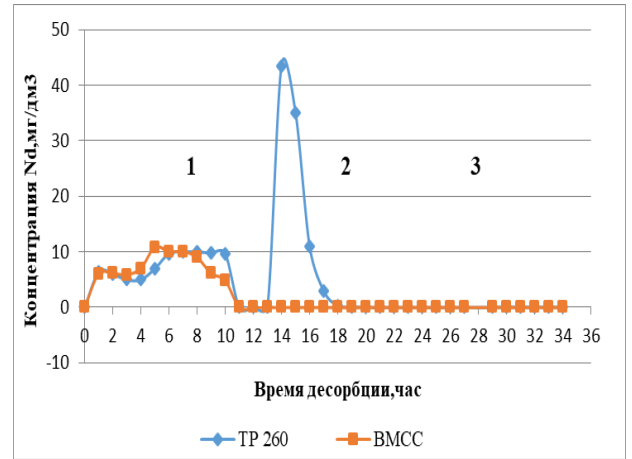


а)

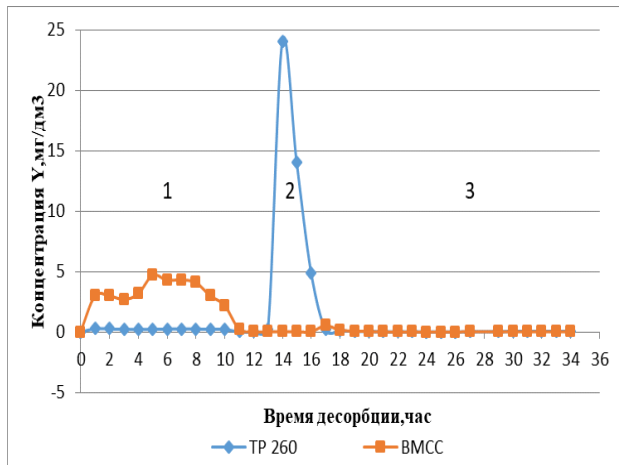
б)



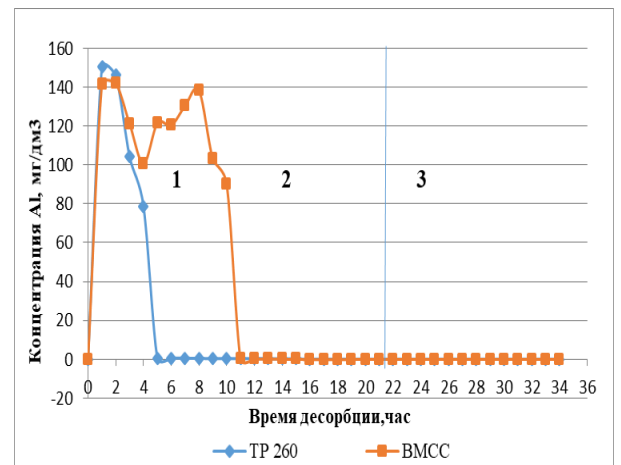
В)



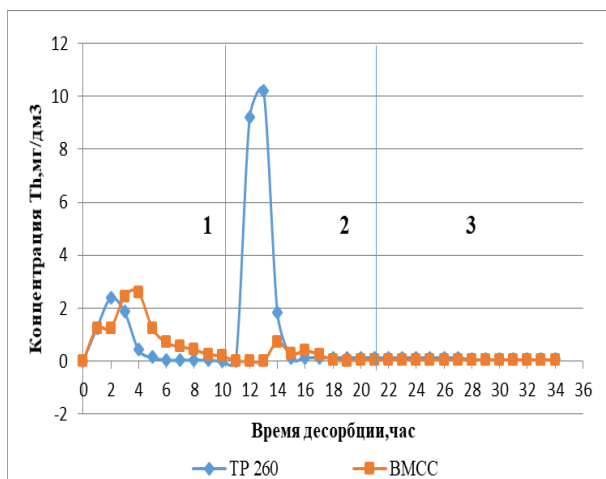
Г)



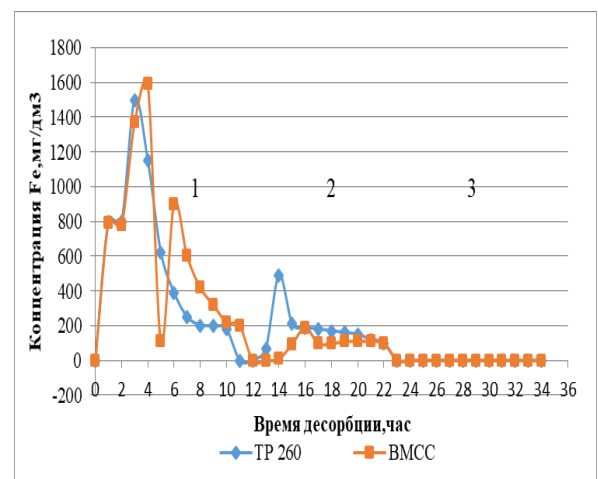
Д)



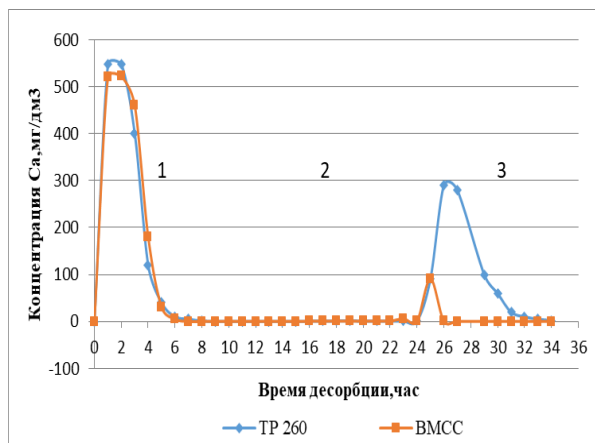
Е)



Ж)



З)



и)

1 – H_2SO_4 – 75 г/дм³, 2 – Na_2CO_3 – 150 г/дм³, 3 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 300 г/дм³
 Рисунок 28 – Десорбция а - Sc, б - Dy, в - Ce, г - Nd, д - Y, е - Al, ж - Th, з - Fe,
 и - Ca с насыщенных ионитов TR-260 и ВМСС

Как следует из рисунка 28, при сернокислотной десорбции РЗМ, Fe, Al, и Th на 1-ом участке графиков наблюдаются два пика, что может косвенно свидетельствовать о двойственном механизме сорбции. Вероятно, первый пик соответствует десорбции элементов, сорбированных за счёт ионного обмена, второй пик соответствует десорбции элементов, сорбированных за счёт комплексообразования.

При десорбции скандия данная зависимость не наблюдалась (Рисунок 28, а – Sc). На участке 1 графика десорбции у скандия имеется один пик, соответствующий десорбции скандия, сорбированного за счёт ионного обмена. После пропускания пяти удельных объёмов раствора (5 часов) десорбция скандия прекращается. Потери скандия при сернокислотной десорбции составляют 6,79 % (смола TR-260) и 7,53 % (смола ВМСС). Скандий, как элемент, имеющий большое сродство к фосфорсодержащим катионитам, образует при сорбции прочные комплексы с функциональной группой, которые не разрушаются в ходе дальнейшей сернокислотной обработки, чем и объясняется отсутствие второго пика на первом участке кривой десорбции.

В случае десорбции кальция на первом участке (Рисунок 28, и - Ca) наблюдается один пик, который можно отнести к ионообменной десорбции, так как кальций мало склонен к комплексообразованию и сорбируется за счёт ионного обмена.

При **карбонатной** десорбции (рис.28, а – Sc, 2-ой участок графиков) происходит полный переход скандия в раствор за счёт образования комплексов скандия с карбонатами щелочных металлов типа $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]$.

Пики на рисунке 28 (б - Dy, в - Ce, г - Nd, д - Y) карбонатной десорбции РЗМ с ионита TR 260 свидетельствуют о том, что они не полностью извлеклись в раствор при предварительной сернокислотной обработке. И склонность РЗМ также, как и скандия образовывать растворимые комплексы с карбонатами щелочных металлов, позволила доизвлечь их в разной степени на стадии карбонатной десорбции (участок 2 выходной кривой).

В случае карбонатной десорбции РЗМ со смолы ВМСС пиков на втором участке десорбции не наблюдается (в - Се, г - Nd, д - Y), кроме десорбции Dy (Рисунок 28, б - Dy). Данный факт можно объяснить высокой ёмкостью ионита ВМСС по железу, которое не удалось в достаточной степени извлечь в раствор при последующей сернокислотной обработке. В растворах после карбонатной десорбции наблюдалось покраснение раствора, что говорит об образовании осадка гидроксида двухвалентного железа, на который, вероятно, сорбировались РЭ, что и не позволило определить концентрацию их в растворе.

Как видно по выходным кривым для Dy, Се, Nd, Y (участок 3 графиков), **обработка раствором сульфата аммония** с концентрацией 350 г/дм³, проведенная с целью удаления РЗМ с фосфорсодержащих ионитов TP260 и ВМСС после осуществления карбонатной десорбции, показала свою неэффективность.

В таблице 20 представлены сводные данные, полученные при проведении экспериментов по отдельной десорбции с насыщенными ионитами Lewatit TP260 и POLION ВМСС.

Таблица 20 – Сводные данные экспериментов по отдельной десорбции с насыщенными ионитами Lewatit TP260 и POLION ВМСС

Элемент/ Ионит		Ёмкость, мг/дм ³	Количество сорбир. на смола, мг	Степень сернокислотной десорбции, %	Степень содовой десорбции, %	Степень десорбции сульфатом аммония, %	Общая степень десорбции, %
Sc	TP 260	25,1	0,75	6,71	92,51	0	99,22
	ВМСС	28,57	0,85	6,23	93,10	0	99,33
Dy	TP 260	25,5	0,76	38,72	57,61	0	96,33
	ВМСС	36	1,08	32,67	29,09	0	61,76
Ce	TP 260	529,8	15,89	41,26	50,79	0	92,05
	ВМСС	681,2	20,43	30,76	0	0	30,76
Nd	TP 260	206,5	6,19	39,45	47,75	0,07	87,27
	ВМСС	284,5	8,53	28,37	0	0,13	28,5
La	TP 260	208,5	6,25	38,06	36,0	0,03	74,09
	ВМСС	162,3	4,86	40,98	0,83	0,06	41,87
Y	TP 260	92,77	2,78	35,93	55,46	0	91,46
	ВМСС	113,1	3,39	32,94	0,6	0	33,54
Al	TP 260	3551,58	106,54	24,39	0,65	0,01	25,05
	ВМСС	5301,8	159,05	24,87	0,05	0	24,92
Fe	TP 260	12344,2	370,32	51,31	14,81	0	66,12
	ВМСС	26507,3	795,21	28,3	5,17	0,02	33,49
Th	TP 260	21,3	0,64	43,43	55,57	0,3	99,30
	ВМСС	57,8	1,73	21,22	2,98	0	24,2

Анализ представленных выше графических и табличных данных, характеризующих ход процессов сорбции-десорбции, показывает, что ионит ВМСС по сравнению с ионитом TP-260 более подвержен отравлению примесями и обладает меньшей степенью выделения их в раствор при осуществлении отдельной десорбции.

4.5 Исследование влияния кислотности МСУ на ёмкостные характеристики слабокислотного фосфорсодержащего катионита TP260 по скандию

Одним из известных приемов увеличения обменной емкости слабокислотных катионитов по целевому компоненту является повышение кислотности исходного раствора для сорбции.

Как видно из данных, приведенных выше, при использовании селективных фосфорсодержащих катионитов для сорбционного концентрирования скандия из МСУ существуют серьезные проблемы, связанные с конкурентной сорбцией примесей, которые присутствуют в растворе в макроколичестве.

Нами были проведены эксперименты по увеличению ёмкостных характеристик ионита TP260 с варьированием кислотности исходного МСУ (H_2SO_4 - 5 г/дм³, 10 г/дм³ и 15 г/дм³). Кинетические кривые сорбции скандия на TP-260 представлены на рисунке 29.

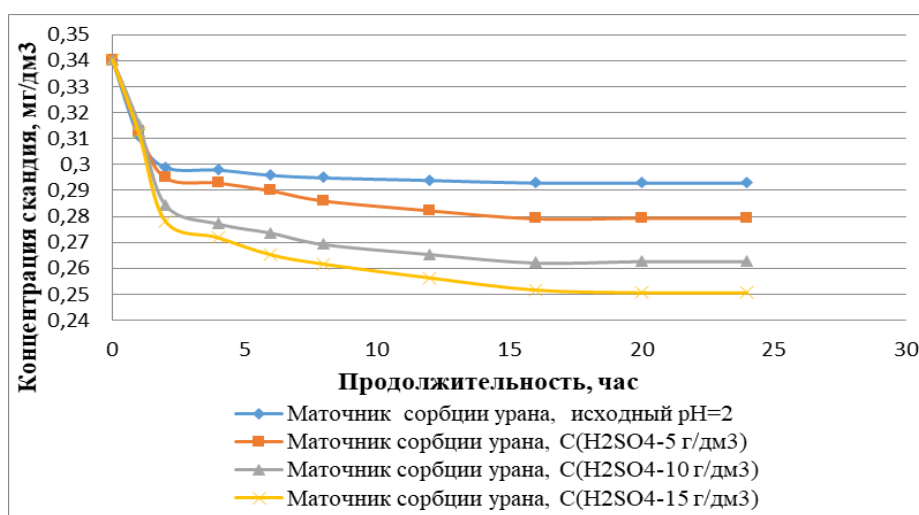


Рисунок 29 – Кинетические кривые сорбции скандия на смоле TP-260 при варьировании кислотности раствора

Из рисунка 29 следует, что с увеличением кислотности исходного МСУ эффективность сорбции скандия ионитом TP-260 возрастает [82].

В таблице 21 представлены значения СОЕ смолы TP 260 по скандию и примесям.

Таблица 21 – Статическая обменная емкость TP-260 по скандию и примесям при варьировании кислотности исходного МСУ

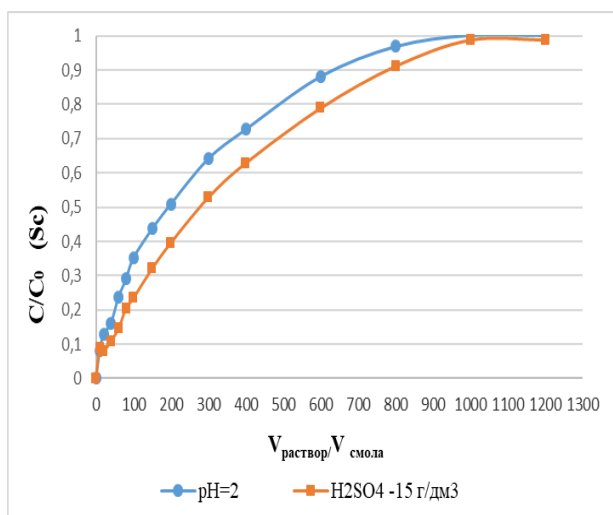
Elem, мг/г	TP-260 (МСУ исходный, pH – 1,8)	TP-260 (МСУ, H ₂ SO ₄ - 5 г/дм ³)	TP-260 (МСУ, H ₂ SO ₄ - 10 г/дм ³)	TP-260 (МСУ, H ₂ SO ₄ - 15 г/дм ³)
Al	1,067	0,978	0,710	0,613
Ca	0,893	0,432	0,425	0,358
Ce	1,481	1,419	1,066	1,052
Dy	0,091	0,090	0,075	0,0707

Таблица 21 –Продолжение

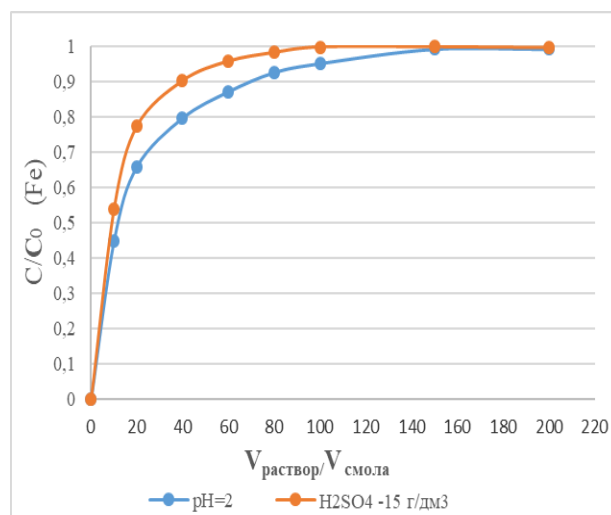
Er	0,035	0,041	0,029	0,026
Eu	0,035	0,035	0,031	0,029
Fe	7, 746	6, 616	5, 773	5, 314
Gd	0,148	0,149	0,120	0,114
La	0,464	0,398	0,277	0,273
Lu	0,005	0,004	0,004	0,004
Nd	0,643	0,615	0,495	0,482
Pr	0,139	0,130	0,102	0,098
Sc	0,118	0,154	0,211	0,223
Sm	0,176	0,181	0,151	0,147
Tb	0,023	0,023	0,020	0,019
Th	0,167	0,277	0,237	0,248
Tm	0,003	0,006	0,003	0,002
V	0,040	0,036	0,031	0,030
Y	0,273	0,263	0,214	0,194
Yb	0,028	0,029	0,026	0,024

Из данных таблицы 21 видно, что при повышении кислотности исходного МСУ происходит увеличение ёмкости ТР-260 по скандию, а ёмкость по РЗМ и вредным примесям снижается. Это связано с тем, что при уменьшении pH раствора происходит подавление диссоциации фосфоновой группы катионита и увеличение доли скандия, сорбированного за счёт комплексообразования. Полученные данные определяют выбор кислотности МСУ 10-15 г/дм³ H₂SO₄. Для подтверждения данных, полученных при сорбции в статическом режиме, были проведены исследования в динамическом режиме.

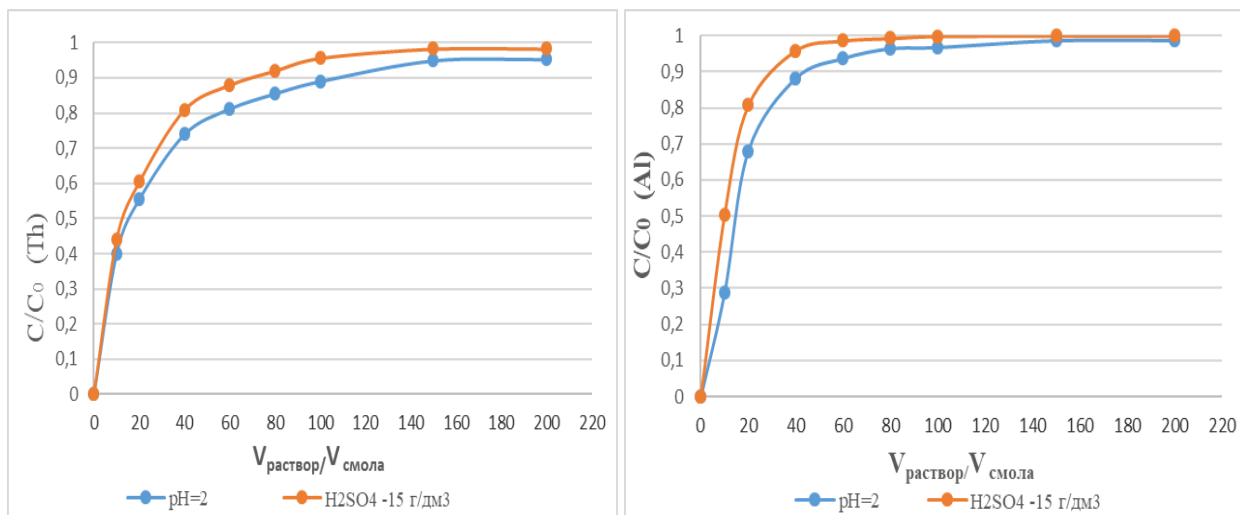
На рисунке 30 представлены выходные кривые сорбции скандия и примесей из МСУ с pH =2 и из подкисленного МСУ до концентрации H₂SO₄ – 15 г/дм³.



а)

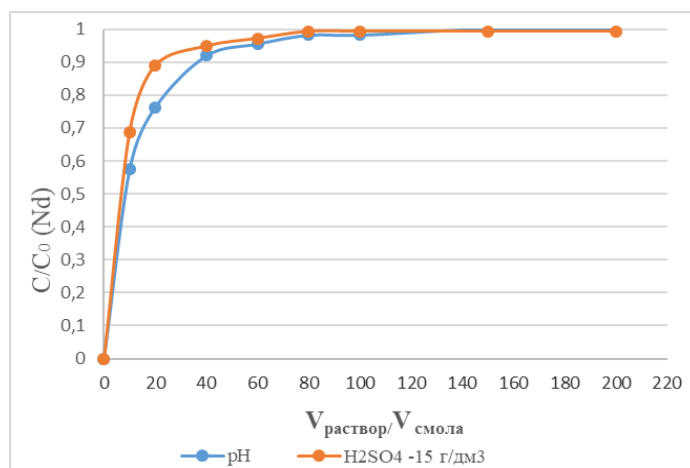


б)



в)

г)



д)

Рисунок 30 – Выходные кривые сорбции а - Sc, б - Fe, в - Th, г - Al, д -Nd ионитом TP-260

Как видно из рисунка 30, сорбция скандия из подкисленного раствора МСУ на ионите TP-260 возрастала по сравнению с сорбцией из исходного раствора с pH=2, тогда как сорбция Fe, Th, Al и Nd снижалась.

В таблице 22 представлены значения полной динамической обменной ёмкости (ПДОЕ) ионита TP-260 по скандию и примесям, полученным при сорбции скандия из МСУ, подкисленного до 15 г/дм³ H₂SO₄.

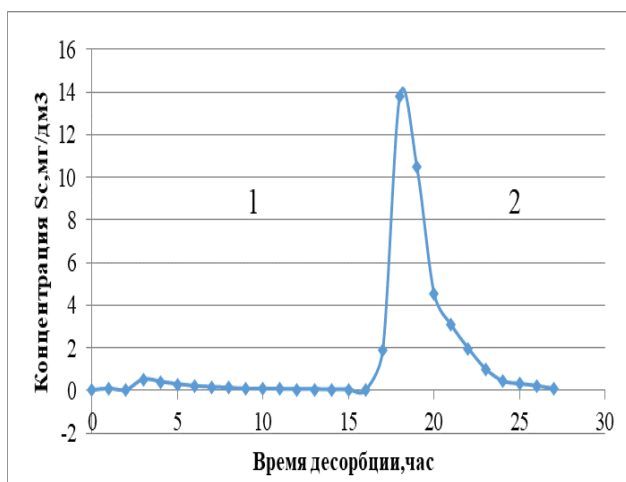
Таблица 22 – Полная динамическая емкость ионита TP-260 по скандию и примесям

Элемент, мг/дм ³	ЕПДОЕ, мг/дм ³	
	Исходный МСУ рН – 1,8	МСУ с подкислением, H ₂ SO ₄ -15 г/дм ³
Sc	25,10	59,68
Dy	25,50	19,19
Ce	529,83	357,09
Nd	206,51	136,14
La	208,50	124,07
Y	92,77	66,83
Al	3551,58	308,33
Fe	12344,23	2867,85
Th	21,34	112,39
Ca	-	342,54

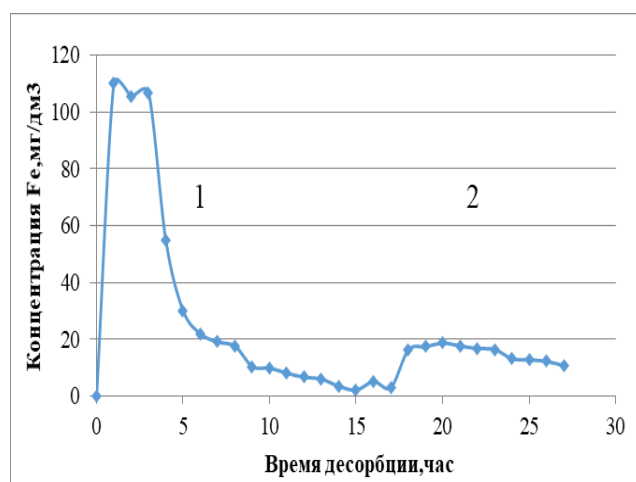
По данным таблицы 22 видно, что подкисление исходного МСУ до концентрации серной кислоты, равной 15 г/дм³, увеличивает в 2,4 раза емкость ионита TP-260 по скандию, а емкость по нежелательным примесям и РЗМ при этом снижается.

Приведенные ниже графические данные (Рисунок 30) и данные таблицы 23, свидетельствует о повышении селективных свойств ионита TP-260 к скандию при условии ведения сорбции с подкислением исходного МСУ.

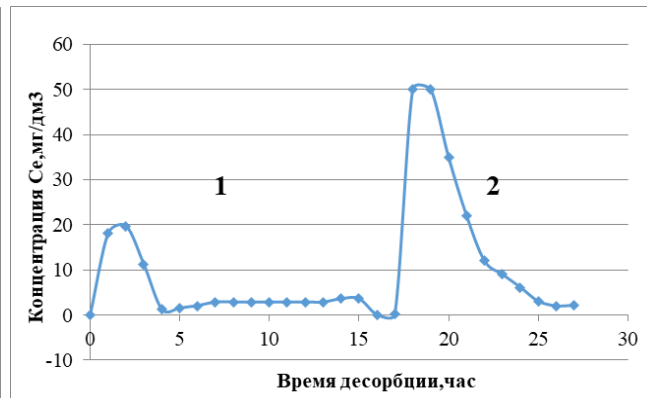
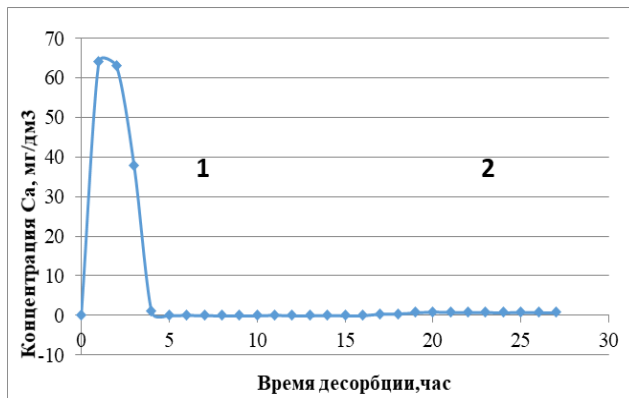
На рисунке 31 представлены кривые отдельной десорбции скандия и примесей из насыщенной смолы.



а)

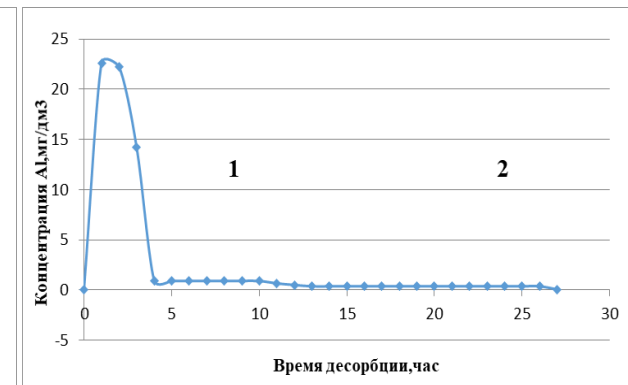
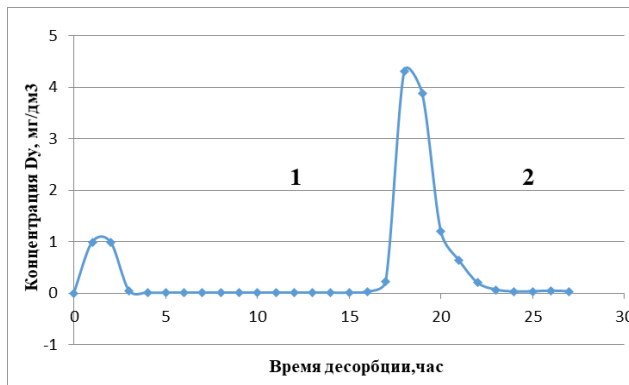


б)



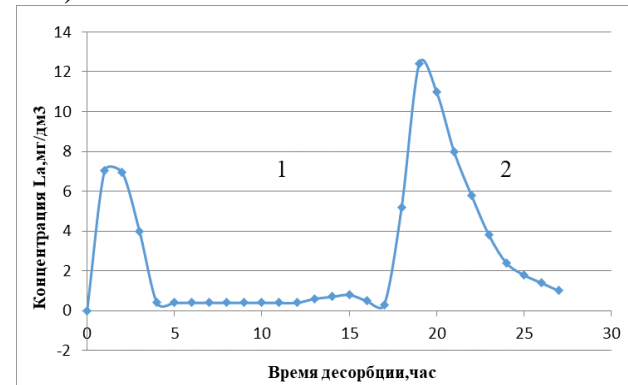
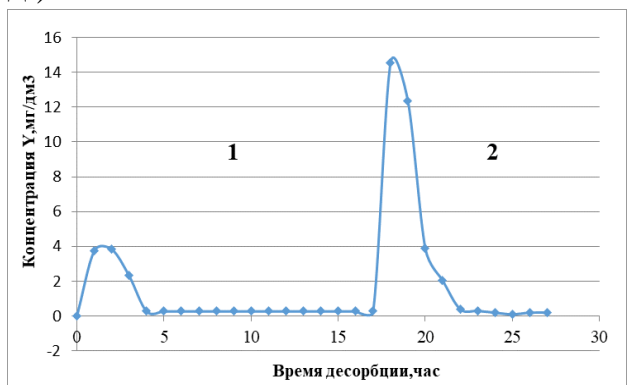
В)

Г)



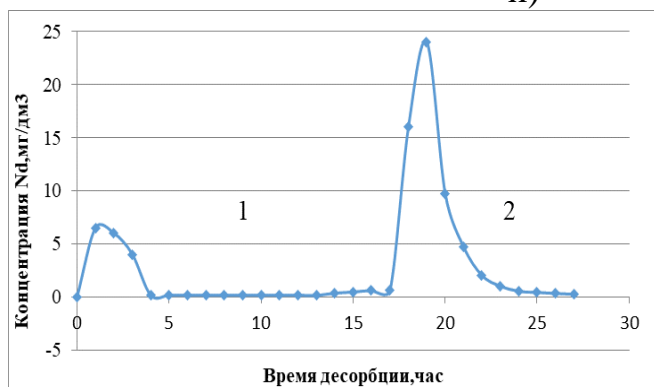
Д)

Ж)



З)

И)



К)

1 – H_2SO_4 – 75 г/дм³, 2 – Na_2CO_3 – 150 г/дм³

Рисунок 31– Десорбция а - Sc, б - Fe, в - Ca , г - Se, д –Dy, ж – Al, з –Y, и– La, к- Nd насыщенной смолы TP-260

В таблице 23 представлены значения степеней десорбции скандия и примесей.

Таблица 23 – Значения степени сернокислотной и содовой десорбции скандия, РЗМ и примесей с ионита TP-260

Элемент	Степень сернокислотной десорбции, %	Степень содовой десорбции, %	Общая степень десорбции, %
Sc	3,25	92,16	95,41
Al	20,06	1,56	21,62
Fe	16,98	4,06	21,04
Ca	42,85	0,27	43,12
Dy	16,95	59,02	75,97
Th	6,17	93,02	99,19
Ce	19,87	49,28	69,15
La	20,72	44,71	65,43
Nd	19,45	46,86	66,31
Y	16,81	54,67	71,48

В таблице 24 приведены сравнительные составы растворов, полученные при карбонатной десорбции скандия с ионита TP-260, насыщенного в условиях с подкислением и без подкисления исходного МСУ.

Таблица 24 – Составы карбонатных десорбатов

Элемент, мг/дм ³	Десорбат с ионита TP-260, насыщенного при сорбции из раствора	
	без подкисления	с подкислением
Sc	6,0	10,0
Al	0,22	0,17
Fe	267,0	12,0
Ca	н/о	н/о
Dy	4,1	3,0
Th	6,0	23,0
Ce	53,0	37,0
La	15,6	9,4
Nd	30,0	16,8
Y	14,0	10,3

Как видно из таблицы 24, подкисление исходного МСУ с последующей сорбцией скандия на катионите и десорбцией карбонатным раствором, позволяет увеличить примерно в 2 раза концентрацию скандия в десорбате и уменьшить в 1,5-2 раза в нем концентрации РЗМ. Также очевидно при карбонатной десорбции снижение в десорбате содержания вредных примесей (Al, Fe).

Полученные данные свидетельствуют об эффективности приема увеличения кислотности исходного раствора, применяемого в сорбционных технологиях, для повышения обменной емкости слабокислотного катионита, в данном случае, по скандию.

4.6 Выводы по Главе 4

1. Результаты экспериментов по сорбции, проведенные с целью снижения себестоимости производства оксида скандия по технологической схеме, показали, что фосфорсодержащий ионит POLION VMCC китайского производства, имеющий более низкую стоимость (10\$/l) и рекомендованный фирмой как аналог ионита марки Lewatit TP-260 (26 \$/l), уступает TP-260 по технологическим показателям: в большем количестве сорбирует вредные примеси (Fe, Th, Al), которые при осуществлении дальнейшей отдельной десорбции не удаляются из объема смолы в полной мере.

2. При проведении экспериментов по увеличению обменной емкости слабокислотного фосфорсодержащего катионита Lewatit TP-260 за счет повышения кислотности исходного раствора (МСУ) были получены положительные результаты: обменная емкость по скандию увеличилась в 2,4 раза, при этом емкость по нежелательным примесям и РЗМ снизилась. Полученные данные свидетельствуют о повышении селективных свойств слабокислотного ионита TP-260 при условии увеличения содержания серной кислоты ($H_2SO_4 - 15 \text{ г/дм}^3$) в исходном растворе для сорбции.

3. Полученный десорбат имеет сложный солевой состав, в котором концентрации РЗМ и нежелательных примесей имеют большие значения по сравнению с концентрацией скандия, и в связи с этим, дальнейшие исследования по сорбции проводились с использованием смолы, обладающей более высоким уровнем селективности по отношению к скандию. В следующей главе подробно будут изучены кинетические и сорбионные характеристики смолы Purolite MTS9580 по отношению к скандию и примесям.

5 Исследование сорбционно-десорбционных характеристик ионита Purolite MTS9580 по скандию и примесям

5.1 Эксперименты по сорбции скандия в статическом и динамическом режимах

Ионит Purolite MTS9580 характеризуется как комплексообразующая фосфорсодержащая смола, обладающая высокими селективными свойствами по отношению к скандию [83].

Одним из известных способов увеличения обменной емкости слабокислотных катионитов для целевого компонента является повышение кислотности исходного сорбционного раствора.

С целью установления сорбционных характеристик ионита Purolite MTS9580 были проведены эксперименты по сорбции скандия и примесей в статическом режиме с варьированием кислотности исходного МСУ. Кинетические кривые сорбции скандия представлены на рисунке 32.

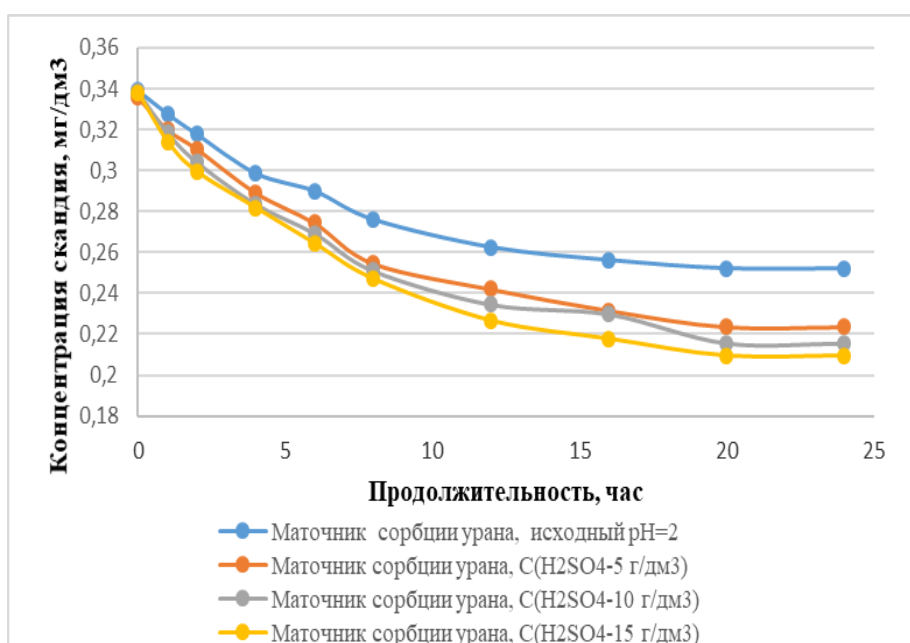


Рисунок 32 – Сорбция скандия на ионите Purolite MTS9580 в статических условиях при варьировании кислотности исходного раствора

Кривые, представленные на рисунке 33, при сопоставлении с результатами для TP-260 (Рисунок 29) наглядно демонстрируют преимущество сорбции скандия ионитом Purolite MTS9580 при условии предварительного подкисления МСУ серной кислотой до 15 г/дм³.

В таблице 25 приведены сравнительные данные по СОЕ ионитов TP-260 и Purolite MTS9580, полученных при сорбции скандия из МСУ различной кислотности (5 г/дм³, 10 г/дм³, 15 г/дм³)

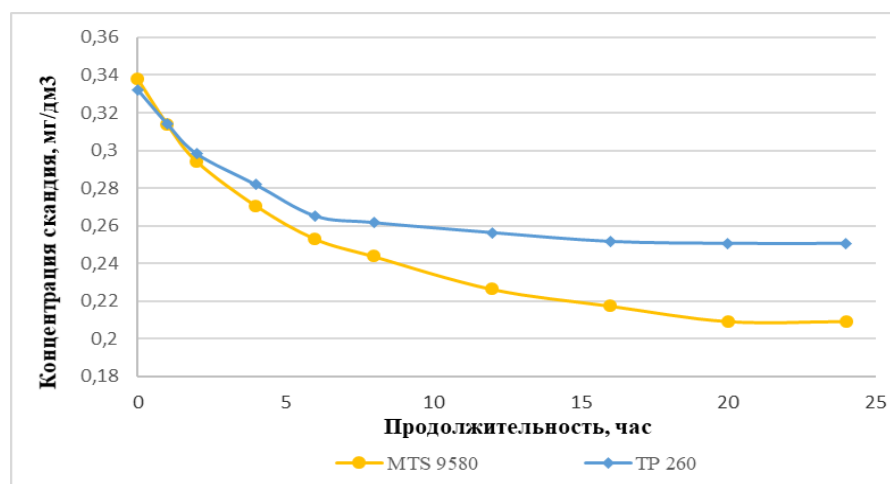


Рисунок 33 – Сопоставление сорбции скандия ионитами Purolite MTS9580 и Lewatit TP-260 при содержании H_2SO_4 – 15 г/дм³

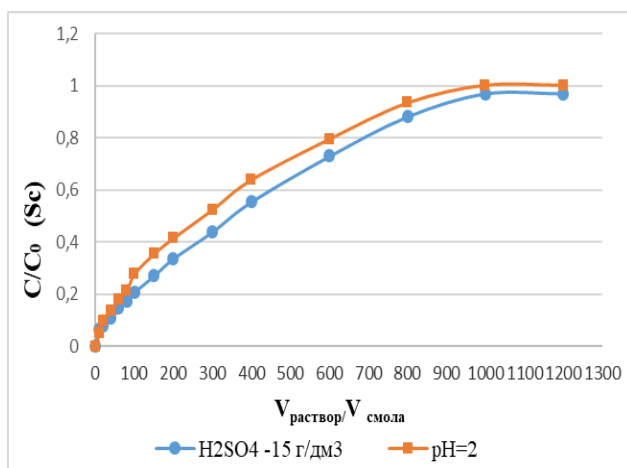
Таблица 25 – Сравнительная данные емкости TP 260 и AA-03 по скандию и примесям

Элемент	Статическая обменная емкость, мг/г							
	Маточник сорбции урана исх, pH –2	Маточник сорбции уран, H_2SO_4 - 5 г/дм ³	Маточник сорбции уран, H_2SO_4 - 10г/дм ³	Маточник сорбции уран, H_2SO_4 - 15 г/дм ³	Маточник сорбции урана исх, pH –2	Маточник сорбции уран, H_2SO_4 - 5 г/дм ³	Маточник сорбции уран, H_2SO_4 - 10 г/дм ³	Маточник сорбции уран, H_2SO_4 - 15 г/дм ³
	TP 260				MTS9580			
Sc	0,118	0,154	0,211	0,223	0,144	0,185	0,285	0,384
Ce	1,481	1,419	1,066	1,052	0,032	0,020	0,011	0,009
Dy	0,090	0,090	0,075	0,070	0,013	0,011	0,006	0,004
Er	0,035	0,041	0,029	0,026	0,006	0,004	0,003	-
Eu	0,035	0,035	0,030	0,029	0,002	0,001	0,00079	0,00059
Gd	0,148	0,149	0,120	0,114	0,023	0,023	0,014	0,013
La	0,464	0,398	0,277	0,273	-	-	-	-
Nd	0,643	0,615	0,495	0,482	0,005	-	-	-
Fe	7,746	6,616	5,773	5,314	6,915	7,891	5,601	5,705
Th	0,167	0,277	0,237	0,248	0,098	0,137	0,097	0,130
U	0,497	0,423	0,249	0,402	0,366	0,443	0,532	0,581
Al	1,067	0,978	0,710	0,613	0,093	0,073	0,047	0,039
Ca	0,893	0,432	0,425	0,358	0,410	0,343	0,531	0,429

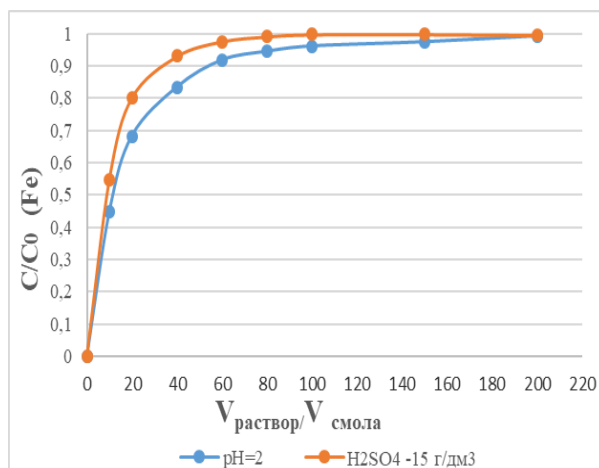
Из данных таблицы 25 следует, что по сравнению с ионитом TP-260, ионит Purolite MTS9580 обладает явным преимуществом: при сорбции из МСУ с различной кислотностью достигается более высокая емкость по скандию, которая последовательно возрастает по мере повышения концентрации серной кислоты в исходном МСУ. Обменная емкость РЗМ и вредных примесей при этом последовательно снижается.

Полученные данные предопределили выбор смолы Purolite MTS9580 для проведения дальнейших экспериментов по сорбции скандия в динамическом режиме из МСУ с подкислением до 15 г/дм³.

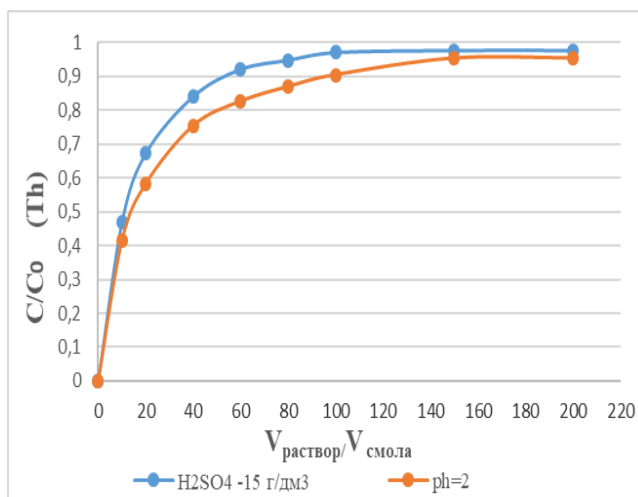
На рисунке 34 показаны выходные кривые сорбции скандия и примесей на смоле MTS9580 ($C_{H_2SO_4} = 15 \text{ г/дм}^3$).



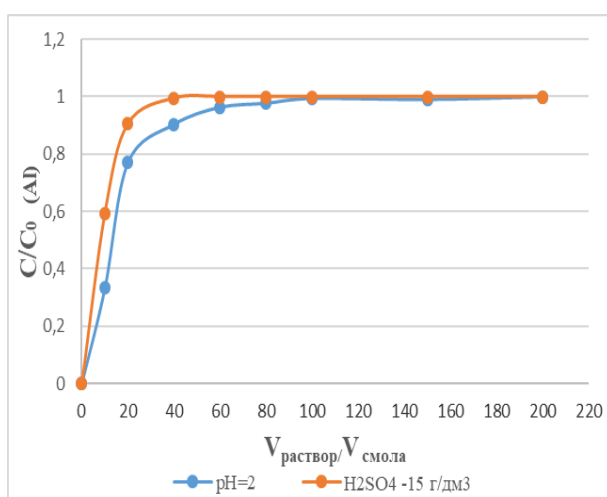
а)



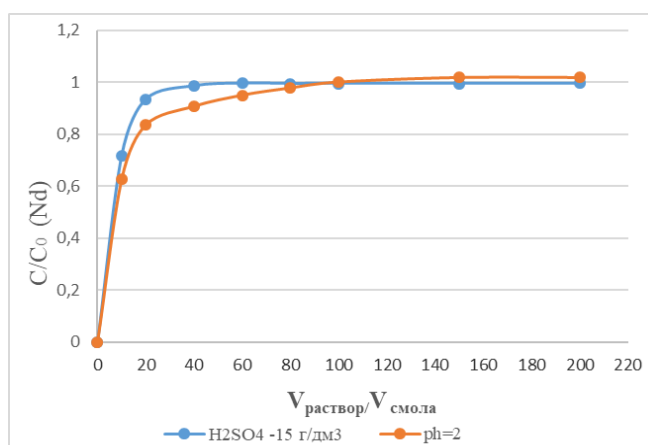
б)



в)



г)



д)

Рисунок 34 – Выходные кривые сорбции а - Sc, б - Fe, в - Th, г - Al, д - Nd на MTS9580 при 20 °С

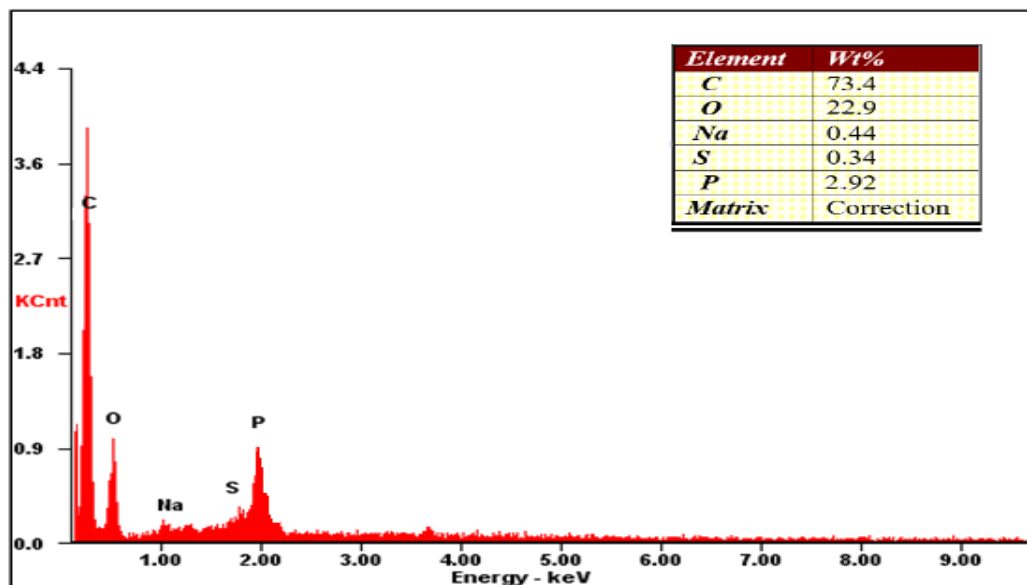
Из анализа графиков, представленных на рис. 34 (б, в, г, д), следует, что сорбция примесей и редкоземельных металлов на MTS9580 в динамических условиях прекращается после прохождения первых 100-150 колоночных объемов раствора (для Th –150 объемов слоя, для Fe, Al, Nd –100 объемов слоя). При этом сорбция скандия продолжается до 1200 удельных объемов подкисленного маточного раствора сорбции урана. Это свидетельствует о высокой селективности ионообменника MTS9580 по отношению к скандию. Данные сорбции скандия из подкисленного до 15 г/дм³ H₂SO₄ МСУ с использованием ионитов TP260 и MTS9580 сведены в таблицу 26.

Таблица 26 – Полная динамическая обменная емкость ионитов TP-260 и MTS9580 по скандию и примесям

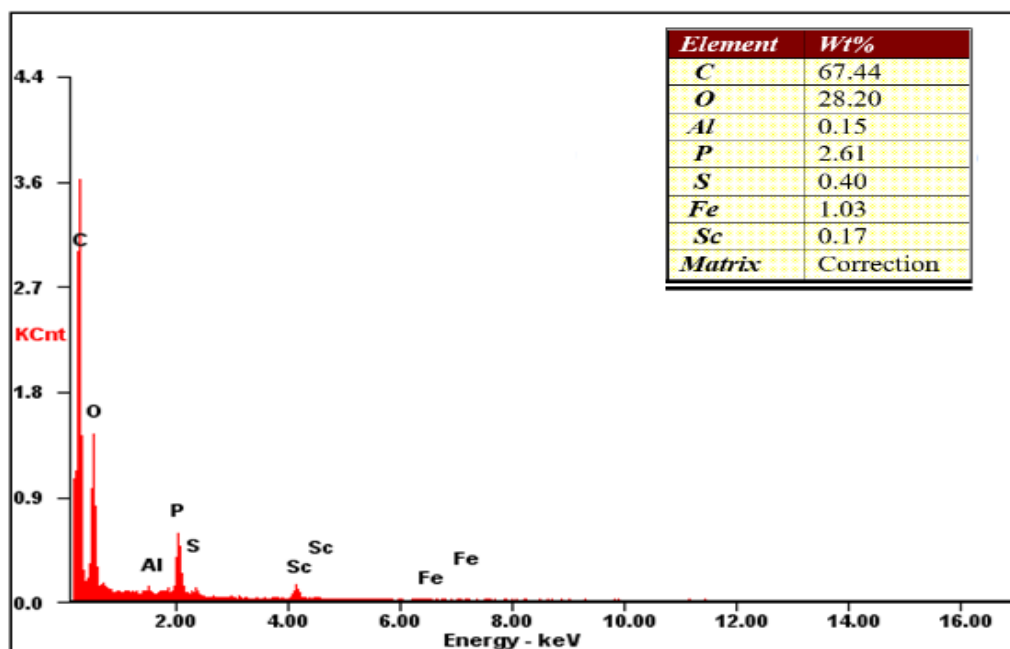
Элемент	E _{пДОЕ} , мг/дм ³	
	TP-260	MTS9580
Sc	59,68	200,2
Dy	19,19	4,46
Ce	357,09	53,73
Nd	136,14	21,14
La	124,07	20,30
Y	66,83	19,17
Al	308,33	80,17
Fe	2867,85	1254,20
Th	112,39	36,59
Ca	342,54	168,60

Преимущество сорбции скандия из подкисленного до 15 г/дм³ H₂SO₄ МСУ с использованием ионита Purolite MTS9580 очевидно: ДОЕ катионита по скандию более чем в 3 раза выше, чем у TP-260, при этом значения обменной емкости по РЗМ и вредным примесям значительно ниже. Данные результаты свидетельствует о проявлении более высоких, чем у TP-260 селективных свойств данной смолы по отношению к скандию.

На рис. 35 представлены результаты сканирующей электронной спектроскопии для исходного (а) и насыщенного скандием после сорбции из подкисленного раствора ионита Purolite MTS9580 (б).



а) Исходный Purolite MTS9580



б) Purolite MTS9580 после сорбции

Рисунок 35 – Электронные снимки и точечный спектр ионита Purolite MTS9580, полученные методом сканирующей электронной спектроскопии

На рисунке 36 сопоставлены ИК спектры ионита Purolite MTS9580 в H^+ - и Sc^{3+} - форме. К колебаниям групп P-OH относят полосы поглощения [84] $940-899\text{ см}^{-1}$, полосы поглощения в области 1080 и 1180 см^{-1} относят к функциональным группам O-P-O и P=O соответственно. Сульфогруппам, связанным с бензольным кольцом, приписывают полосы поглощения 625 и 570 см^{-1} . Как видно по ИК спектру ионита Purolite MTS9580 в Sc^{3+} форме, происходит исчезновение полос в области $900\text{ см}^{-1}-1100\text{ см}^{-1}$, принадлежащих к

растягивающим колебаниям группы P=O → Sc [85, 86] Это изменение в спектрах указывает на формирование координационных связей между ионами скандия и функциональной группой Purolite MTS9580.

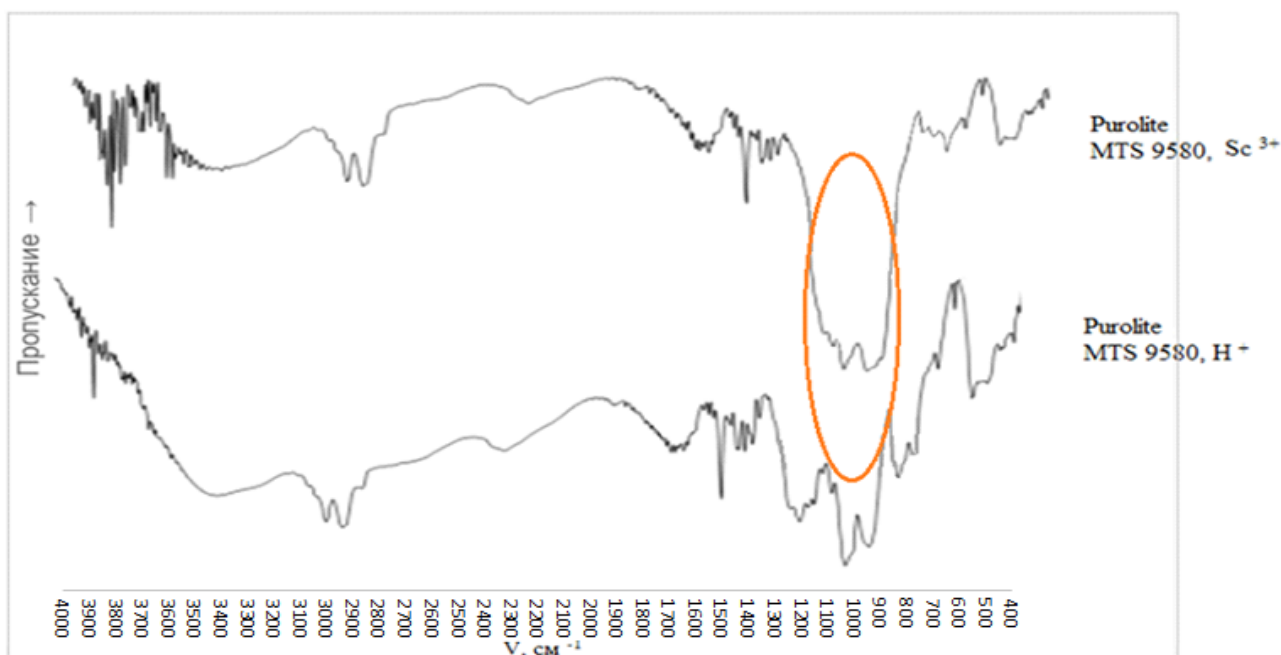
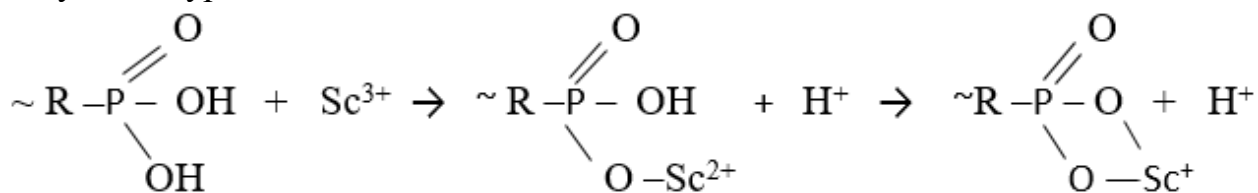


Рисунок 36 – ИК спектры ионита Purolite MTS9580 в H⁺ и Sc³⁺ форме

Поскольку Purolite MTS 9580 полифункциональный сорбент, скандий может сорбироваться по двум механизмам, в результате катионного обмена имеет различные катионные комплексы в растворе (когда скандий замещает ионы водорода), также садится за счет комплексообразования (с образованием координационного соединения).

Процесс сорбции по катионообменному механизму описывается следующим уравнением [87]:



Предполагаемая структура соединения скандия, сорбированного из сернокислых растворов на Purolite MTS9580 по механизму комплексообразования, представлена на рисунке 37.

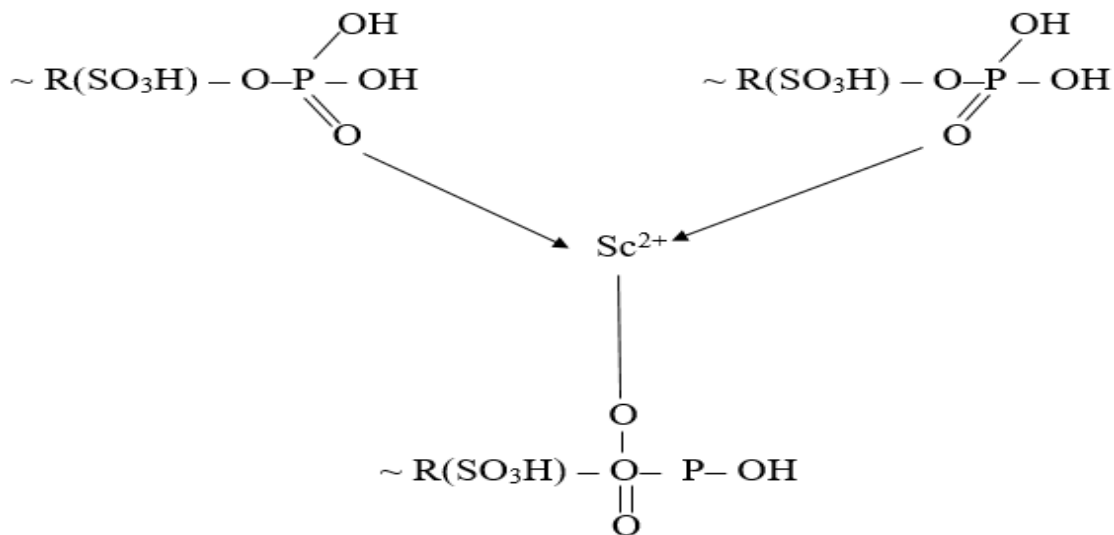


Рисунок 37—Предполагаемая структура ионно- координационного соединения Sc.

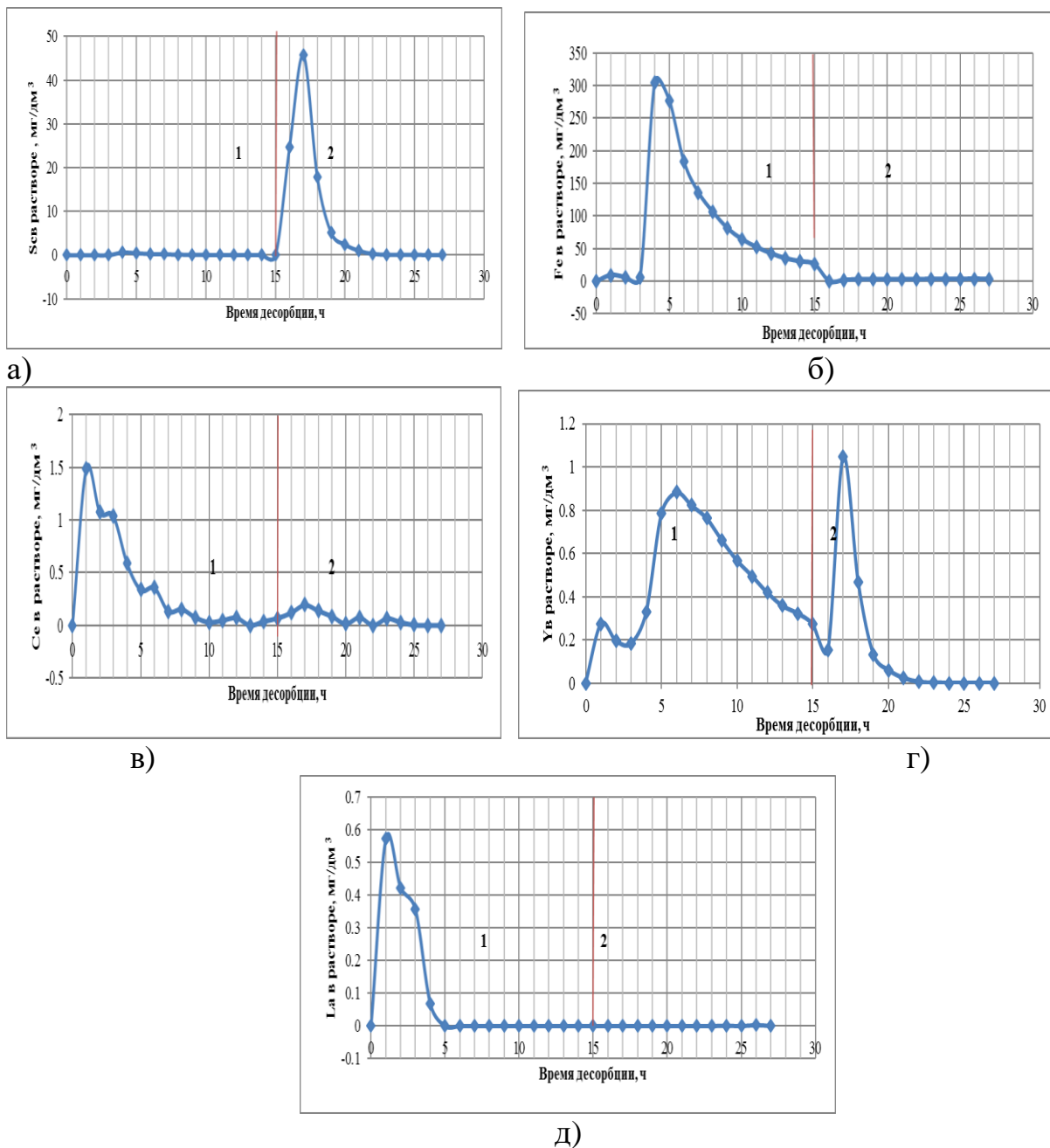
Как мы до этого писали, при повышении кислотности исходного МСУ происходит увеличение ёмкости катионита по скандию, а ёмкость по РЗМ и вредным примесям снижается. Это связано с тем, что при уменьшении рН раствора происходит подавление диссоциации фосфоновой группы катионита и увеличение доли скандия, сорбированного за счёт комплексообразования.

Комплекс образуется от одной макромолекулы или от различных макромолекул полимера. Вероятно всего одна макромолекула свернется вокруг скандия. Так как при сильнокислотной десорбции маленькая доля скандия (~ 1,5 %) десорбируется, то предполагается, что одна часть скандия сорбируется за счет ионного обмена, а две части - за счет образования ионно-координационного соединения, т.е. скандий образует комплекс (в следствие того, что ~90 % скандия только при карбонатной десорбции перешло в раствор).

5.2 Эксперименты по отдельной десорбции скандия и примесей

Ионит MTS9580 после насыщения скандием с целью отделения примесей был подвергнут отдельной десорбции: сернокислотной – для отделения примесей, затем карбонатной – для перевода сконцентрированного скандия из смолы в раствор.

С целью более полного перевода примесей из ионита в раствор при сернокислотной десорбции были проведены эксперименты с варьированием концентрации серной кислоты в десорбирующем растворе (80 г/дм³, 110 г/дм³, 140 г/дм³ H₂SO₄). Выходные кривые десорбции представлены на рисунке 38.



д)
 1 – H₂SO₄ – 110 г/дм³, 2 – Na₂CO₃ – 150 г/дм³

Рисунок 38 – Десорбция элементов а - Sc, б - Fe, в - Ce, г - Y, д -La из насыщенной смолы MTS9580.

По рисунку 38 видно, что при сернокислотной десорбции железо, церий и лантан максимально удаляется из объема насыщенной смолы. Итрий в большей степени десорбируется при сернокислотной обработке, остальная его часть извлекается в раствор при последующей карбонатной десорбции.

В таблице 27 представлены результаты определения значений степени сернокислотной десорбции скандия и всех примесей в зависимости от концентрации серной кислоты в ДР и содовой десорбции.

Таблица 27 – Степень сернокислотной и содовой десорбции

Элемент	Степень сернокислотной десорбции, %	Степень содовой десорбции, %	Общая степень десорбции, %
при H ₂ SO ₄ – 80 г/дм ³			
Sc	1,37	88,74	90,11
Al	12,64	0,47	13,11
Fe	96,01	3,04	99,05
Ca	6,70	5,80	12,5
Dy	9,66	20,95	30,61
Th	49,21	46,77	95,98
Ce	6,61	2,03	8,64
La	4,46	0,20	4,66
Nd	1,05	7,52	7,57
Y	23,30	17,71	41,01
при H ₂ SO ₄ – 110 г/дм ³			
Sc	1,34	89,98	91,32
Al	17,41	0,53	17,94
Fe	96,0	3,20	99,20
Ca	7,37	6,41	13,78
Dy	29,80	18,60	48,40
Th	54,02	45,04	99,06
Ce	8,73	1,98	10,71
La	5,17	0,02	5,19
Nd	3,80	6,49	10,29
Y	41,39	13,03	54,42
при H ₂ SO ₄ – 140 г/дм ³			
Sc	1,43	90,60	92,03
Al	14,80	0,33	15,13
Fe	96,2	3,16	99,36
Ca	8,48	6,50	14,98
Dy	20,44	10,16	30,60
Th	54,22	45,09	99,31
Ce	9,19	2,45	11,64
La	5,95	н/о	5,95
Nd	1,80	16,48	18,28
Y	29,52	7,48	37,0

Результаты эксперимента (Таблица 27) показали, что при сернокислотной десорбции железо максимально удаляется из объема насыщенной смолы. Торий приблизительно в равной степени десорбируется при сернокислотной обработке и карбонатной десорбции. РЗМ и другие вредные примеси, такие как алюминий и кальций, незначительно извлекаются в десорбат, как в сернокислотный, так и в карбонатный. Так как при концентрации H₂SO₄–110 г/дм³ РЗМ и вредные примеси больше десорбируются, с целью получения более чистого товарного десорбата в технологической схеме будет использована данная концентрация кислоты.

В таблице 28 приведены сравнительные составы десорбатов после использования ионитов TP 260 и MTS9580, демонстрирующие эффективность использования ионита марки Purolite MTS9580 для сорбции скандия из предварительно подкисленного до содержания H₂SO₄, равного 15 г/дм³ МСУ рудника б.

Таблица 28 – Составы десорбатов

Элемент, мг/дм ³	ТР 260	ТР 260 с подкислением	MTS9580 с подкислением
Sc	6,0	10,0	40,0
Al	0,22	0,17	0,03
Fe	267,0	12	3,17
Ca	н/о	н/о	0,45
Dy	4,1	3,0	0,16
Th	6,0	23,0	3,0
Ce	53,0	37,0	0,13
La	15,6	9,4	н/о
Nd	30,0	16,8	0,03
Y	14,0	10,3	1,09

Степень извлечения скандия в раствор, достигнутая при карбонатной десорбции - более 90 %, содержание скандия в десорбате усредненного состава ~ 40 мг/дм³, полученное из фракций с богатым содержанием скандия (83,7 мг/дм³, 30,8 мг/дм³, 10,3 мг/дм³), а также низкое содержание вредных примесей и РЗМ в карбонатном десорбате позволяют оценивать ионит Purolite MTS9580, как более эффективный сорбент, чем ТР-260, для концентрирования скандия из МСУ [88].

5.3 Кинетика сорбции скандия катионитом

Кинетику сорбции Sc(III) на выбранном ионите изучали с использованием метода ограниченного объема раствора при фиксированном отношении объема жидкой фазы к массе ионита $V: m$.

При выборе условий для сорбционного извлечения скандия, кроме величин констант равновесия обмена разделяемых ионов, очень важно знать кинетические характеристики используемого ионита.

Исследованию кинетики и динамики ионного обмена посвящены многочисленные монографии и статьи [89,90].

Процесс ионного обмена на зернистых ионитах состоит из пяти стадий:

1. Диффузия сорбируемых ионов из внешнего раствора через жидкостную пленку (внешняя диффузия);
2. Диффузия сорбируемых ионов через толщу зерна ионита к его активным группам (внутренняя или гелевая диффузия);
3. Химическая реакция обмена ионов;
4. Диффузия вытесненных противоионов из внутренних зон зерна ионита к периферии (гелевая или внутренняя диффузия);
5. Диффузия противоионов в фазу раствора через пленку жидкости (внешняя диффузия).

Согласно принципу электронейтральности, необходимо, чтобы стадии 1 и 5 проходили одновременно и с равной скоростью, то есть каждому иону из внешнего раствора, который диффундирует через стационарную пленку по направлению к зерну смолы, должен соответствовать противоион из внутренних зон зерна ионита. Диффузия иона от поверхности зерна к активным группам ионита и противоиона из внутренней зоны зерна к поверхности ионита также должна происходить с равными скоростями, но в противоположных направлениях. Таким образом, в действительности процесс сводится к трем стадиям: диффузия ионов через пленку, диффузия ионов в зерне и химический обмен. Наиболее медленная из них определяет общую скорость ионного обмена.

Определение кинетических кривых сорбции скандия проводилось из подкисленного раствора МСУ.

Состав исходного раствора: $C_{Sc} = 0,31$ мг/л, $C_{H_2SO_4} = 15$ г/л, Ж:Т = 500.

Исходные данные: Удельный объем катионита = $3,0$ см³/г, E_{COE} по Sc = $0,384$ мг/г (далее обозначение Q_e). Содержание скандия в ионите на текущий момент времени - Q_t , мг/см³

Результаты экспериментов по кинетике сорбции скандия приведены в таблице 29.

Таблица 29 - Характеристики сорбции скандия на ионите Purolite MTS9580

$V_{см}, \text{ см}^3$	$V_{p-p}, \text{ см}^3$	$t, \text{ сек}$	Bt	Концентрация S_c в растворе, мг/дм^3	Концентрация S_c в смоле, мг/см^3 (Q_t)
2	1000	9000	1,340	0,090	0,107
		4800	0,703	0,142	0,089
		1800	0,210	0,205	0,055
		1200	0,1147	0,226	0,042
		780	0,0473	0,247	0,029

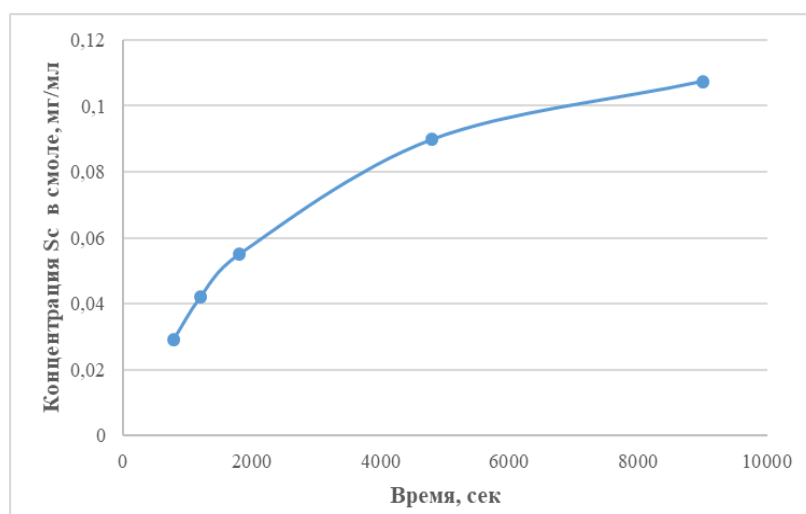


Рисунок 39 – Кинетическая кривая сорбции скандия на катионите Purolite MTS9580 из МСУ (15 г/дм^3 H_2SO_4 , Ж:Т= 500, $C_{Sc}=0,3$ мг/л)

5.3.1. Модель Бойда

Для случая гелевой диффузии, как видно из уравнения (12), после подстановки кинетического коэффициента в уравнение (12) зависимость принимает следующий вид:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Btm^2), \quad (14)$$

где Bt – безразмерный параметр, предложенный Бойдом. $F=Q_t/Q_e$.

Величины Bt рассчитаны для любых значений степени обмена (F) и сведены в таблицы как $Bt=f(F)$ [91]. По экспериментально найденным значениям F по таблице находят соответствующие им величины Bt и строят зависимость $Bt=f(t)$. По значениям Bt и t , соответствующим экспериментальным точкам F , строят график $Bt = f(t)$ с целью оценки механизма диффузии. При гелевой диффузии этот график должен быть прямой линией с тангенсом угла наклона, равным B . Тогда по формуле $B = D_{Г}\pi^2/r_0^2$ находят значение $D_{Г}$. Если начальные участки нелинейны, то на процесс накладывается диффузия в пленке и уравнение (12) неприменимо.

В случае пленочной диффузии должна быть линейная зависимость между $-\log(1-F)$ от t . Тангенс угла наклона прямой определяет константу обмена при пленочной диффузии, из которой получают коэффициент диффузии через пленку.

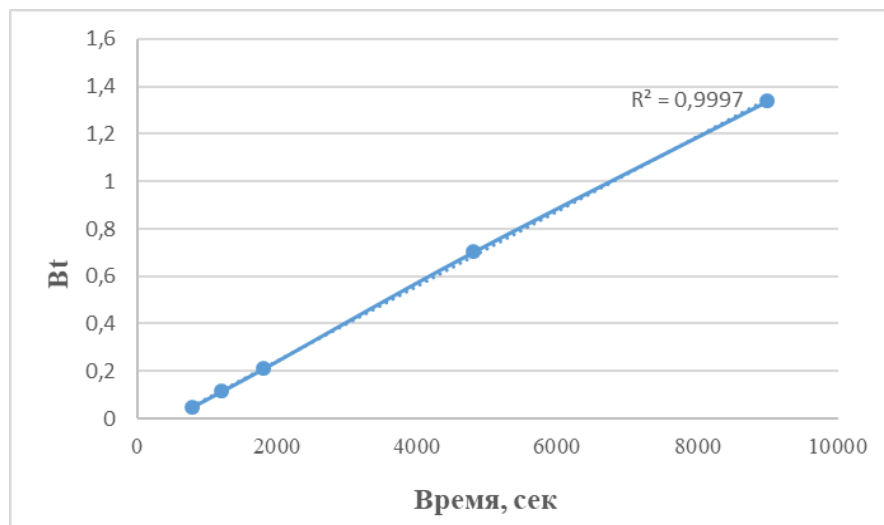


Рисунок 40–Зависимость критерия модели Бойда–Адамса от времени для сорбции Sc из МСУ ($H_2SO_4=15$ г/дм³, Ж:Т= 500, $C_{Sc}=0,3$ мг/л на катионите Purolite MTS9580

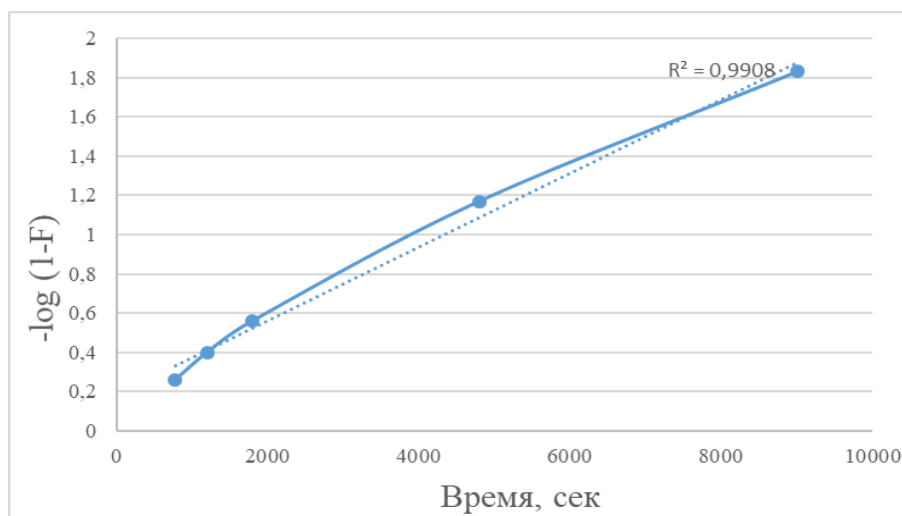


Рисунок 41 – Зависимость $-\log(1-F)$ от времени контакта фаз при сорбции скандия из МСУ Ж:Т= 500, $C_{Sc}=0,3$ мг/л на катионите Purolite MTS9580

Экспериментальные данные по кинетике сорбции показывают, что для катионита Purolite MTS9580 зависимость $Bt = f(t)$ линейна (Рисунок 40), т.е. процессом, определяющим скорость сорбции, является гелевая диффузия. Это подтверждает и нелинейная зависимость $-\log(1-F)$ от t , приведенная на рис. 41, которая свидетельствует об отсутствии влияния пленочной диффузии.

Коэффициент диффузии рассчитывали по формуле:

$$B = D_T \pi^2 / r^2_0. \quad (14)$$

Для дальнейшего расчета коэффициента диффузии было проведено определение эффективного размера зерна ионита Purolite MTS9580 - размера отверстия сита, задерживающего 90 % частиц анализируемого ионообменника по ГОСТ 10900-84. На основании этого был установлен эффективный размер зерна – 0,5мм.

Кинетический коэффициент B и расчетные данные коэффициента диффузии при сорбции скандия для катионита равны: $B = 15,7 \cdot 10^{-5}$; $D_r = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

По значениям экспериментально определенных коэффициентов диффузии можно определить время полуобмена для гелевой диффузии по формуле 15 [92]:

$$\tau_{1/2} = 0,03r_0^2 / D_r \quad (15),$$

где r_0 – средний радиус зерна сорбента и D_r – эффективный коэффициент внутренней диффузии.

Пользуясь этой важной характеристикой ионообменного процесса, можно выбрать тип ионита, определить оптимальный размер зерен, время контакта раствора с ионитом, скорость пропускания раствора и производительность ионообменного аппарата. Из формулы видно, что время полуобмена прямо пропорционально квадрату радиуса зерна ионита.

Значения времени полуобмена по Sc для исследованной смолы составило 1884 с.

Для выяснения лимитирующей стадии процесса адсорбции скандия на ионите Purolite MTS9580 полученные кинетические кривые были обработаны по кинетическим моделям псевдопервого и псевдовторого порядка.

5.3.2. Модель псевдопервого порядка

Одной из наиболее ранних моделей кинетики сорбции является модель скорости псевдопервого порядка, предложенная Лагергреном. Определение скорости процесса сорбции псевдо-первого порядка производили по уравнению Лагергрена в логарифмической форме, предложенной в работе [93]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t, \quad (16)$$

где Q_t – текущая величина сорбционной емкости за время t , мг/см³; Q_e – сорбционная емкость при равновесии, мг/см³; k_1 – константа скорости псевдопервого порядка для кинетической модели, мг/(см³·сек).

Как известно [94], условия, гарантирующие применимость модели: 1) высокие значения R^2 , 2) прямая линия, проходящая через начало координат. Если есть отклонения от 1) и 2) условий, то это означает, что режим переноса зависит от более, чем одного процесса. На гетерогенных поверхностях влияния диффузионного массопереноса и химической реакции (реакции ионного обмена) часто экспериментально неотделимы.

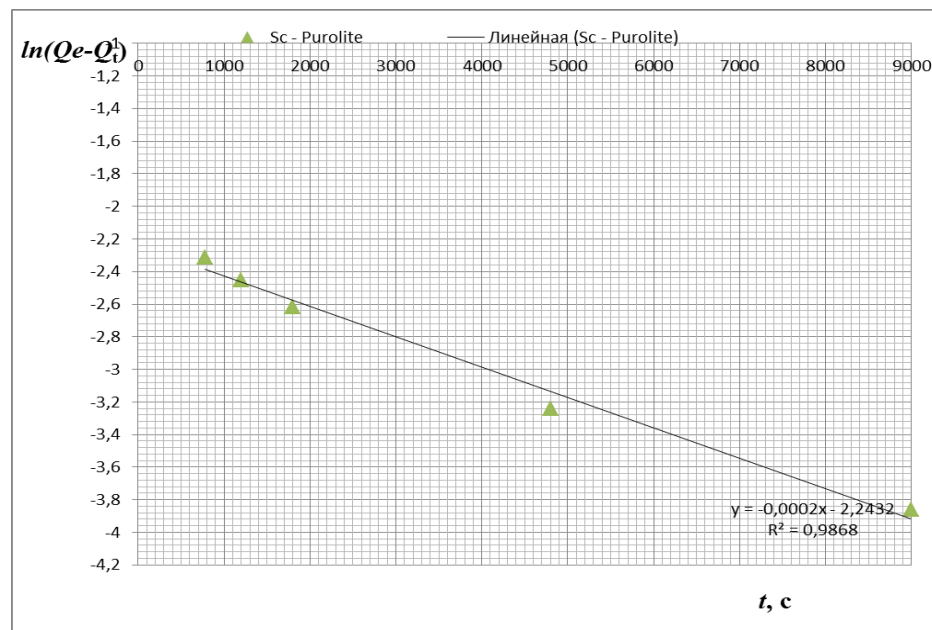


Рисунок 42 – Зависимость $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ при сорбции скандия на катионите Purolite MTS9580

5.3.3. Модель псевдвторого порядка

Модель псевдо-второго порядка реакции в линейной форме может быть представлена уравнением (17) [95, 96]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t = \frac{1}{h} + \frac{1}{Q_e} t \quad (17)$$

где k_2 – константа скорости (мг/см³·сек); Q_e – ионообменная емкость при равновесии, $k_2 Q_e^2 = h$ – начальная скорость ионного обмена (мг/см³·сек) при $t \rightarrow 0$.

Физический смысл описания кинетической зависимости моделью псевдо-второго порядка (модель Хо и Маккей) состоит в том [97], что скорость процесса ионного обмена лимитируется реакцией между ионами из раствора и ионами сорбента в соотношении 1:1.

Если модель кинетики скорости псевдвторого порядка применима для сорбционного процесса, то построение в координатах $t/Q_t - t$ должно давать линейное отношение, из которого по тангенсу угла наклона и свободному члену линейной зависимости можно вычислить Q_e и k_2 .

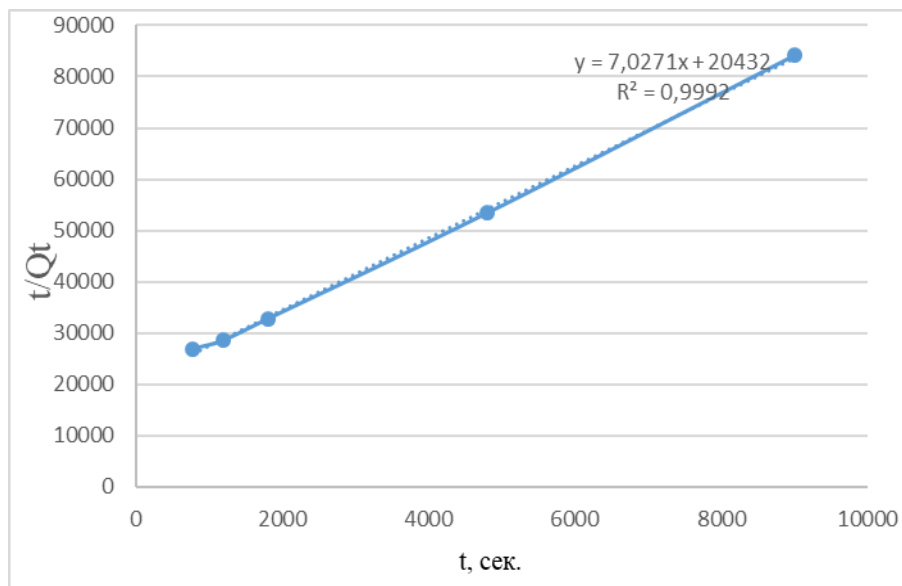


Рисунок 43 – Зависимость $t/Qt = f(t)$ при сорбции скандия на катионите Purolite MTS9580

Обработка кинетических данных по линейризованным уравнениям моделей псевдопервого и псевдвторого порядка, позволила рассчитать константы скорости ионного обмена при сорбции скандия на катионите Purolite MTS9580 (Таблица 30).

Таблица 30 – Кинетические характеристики скандия на катионите Purolite MTS 9580, рассчитанные с использованием различных моделей

Ионит	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдовторого порядка			Модель внутридиффузионной кинетики Бойда		Q_e эксп, мг/см ³
	Q_e расч., мг/см ³	$k_1 \cdot 10^{-3}$, мг/см ³ ·сек	R^2	Q_e расч., мг/см ³	$k_2 \cdot 10^{-3}$, мг/см ³ ·сек	R^2	D_r , см ² /с	R^2	
Purolite MTS 9580	0,106	0,2	0,9833	0,142	2,4	0,9992	$3,98 \cdot 10^{-8}$	0,9908	0,128

Таким образом, установлено определяющее влияние внутри-диффузионного переноса (гелевая диффузия) на сорбцию скандия ионитом Purolite MTS9580. Как видно из полученных данных, высокое значение коэффициента детерминации ($R^2 > 0,99$) говорит о лимитировании стадии гелевой диффузии.

Из данных, представленных в табл. 30, также следует, что высокое значение коэффициента детерминации ($R^2 = 0,999$) позволяет судить в пользу применимости модели псевдовторого порядка для описания химической стадии процесса сорбции, а также для возможности учета межмолекулярных взаимодействий в исследуемой системе. В рамках модели кинетики сорбции псевдовторого порядка на основании графической интерпретации уравнения (17) были рассчитаны значения константы скорости процесса и Q_e расч. Расчетное значение Q_e близко к экспериментальному значению.

5.4 Второй этап концентрирования скандия из карбонатного десорбата

Для скандия характерно образование в растворах карбонатов двух типов: основных и анионных комплексов с участием одновалентных катионов.

Основные карбонаты типа $Sc_4(OH)_m(CO_3)_p \cdot nH_2O$ ($m \geq 10$ и $p \leq 1$) полностью растворяются при величине $n > 8,35$ с образованием карбонатных анионных комплексов.

В зависимости от условий в карбонатном растворе могут существовать комплексы $[Sc(CO_3)_2]^-$, $[Sc(CO_3)_3]^{3-}$, $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$, $[Sc(CO_3)_6]^{9-}$ [98].

Известно, что десорбция скандия с хелатных фосфорсодержащих ионитов осуществляется наиболее эффективно при использовании для этих целей именно карбонатных и фторидных растворов. Обработка насыщенного скандием ионита данными растворами приводит к разрушению прочных комплексов, образованных в результате взаимодействия фосфорсодержащих функциональных групп хелатного ионита с ионом скандия в растворе при сорбции. Использование традиционных реагентов (соляная, серная, азотная кислоты и их соли) для десорбции скандия с хелатных фосфорсодержащих ионитов малоэффективно.

В связи с тем, что наработка карбонатного раствора (Na_2CO_3 –150 г/дм³) для осуществления второй стадии концентрирования скандия требует больших затрат по времени, эксперименты проводились на модельном растворе. Содержание скандия и урана в нем соответствовало уровню содержаний их в карбонатном растворе ($Sc \sim 40$ мг/дм³, $U \sim 133$ мг/дм³, $Fe \sim 3,14$ мг/дм³, $Ca \sim 0,45$ мг/дм³, $Al - 0,03$ мг/дм³, $Th \sim 3$ мг/дм³), полученному из усредненных богатых фракций десорбата.

Поскольку рН карбонатных десорбатов находится в щелочной зоне, то рационально исследовать поведение скандия на одной из наиболее используемых смол на уранодобывающих предприятиях–Ambersep 920U. На рисунке 44 показана выходная кривая сорбции скандия из карбонатного раствора в динамическом режиме.

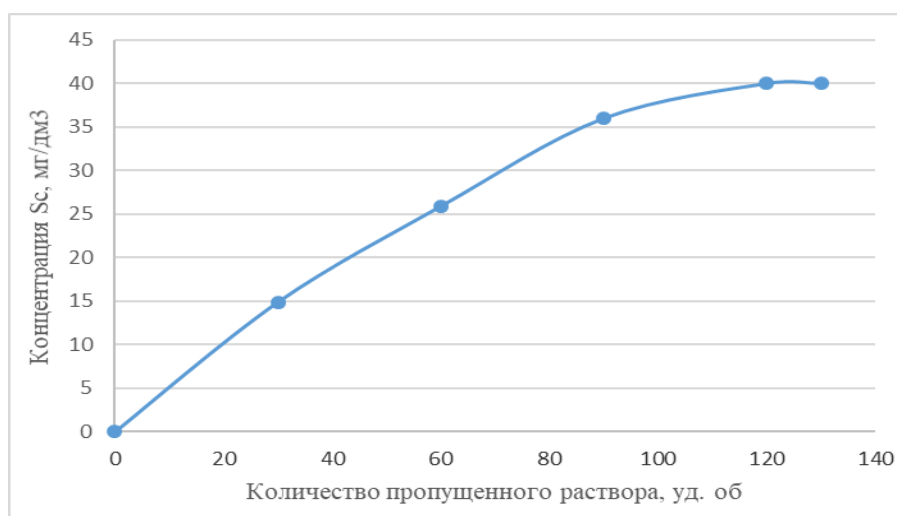


Рисунок 44 – Выходная кривая сорбции Sc ионитом Ambersep 920U

ПДОЕ достигается после пропускания 110 уд. объемов раствора, содержание скандия в смоле составляло 420 мг/дм³.

Исследование десорбции проводили в динамических условиях пропусканием раствора NH₄NO₃ через ионит Ambersep 920U, насыщенный в динамических условиях в предыдущем опыте, при скорости пропускания раствора 10 V_{уд/ч} (Рисунок 45). Состав десорбирующего раствора: C(NO₃)=120 г/дм³, H₂SO₄= 5 г/дм³.

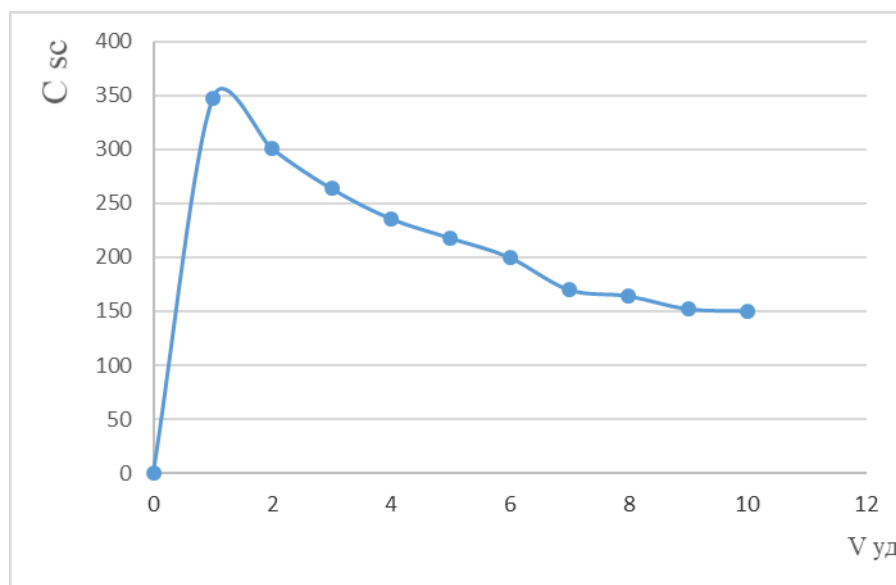


Рисунок 45– Выходная кривая десорбции Sc с ионита Ambersep 920U, концентрация скандия, мг/дм³, V_{уд} – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

Степень десорбции скандия при использовании десорбирующего раствора в объеме, равном 10,0 объемом ионита, составила 94 %. Концентрация скандия в растворе при этих условиях составила – 220 мг/дм³. Таким образом степень концентрирования скандия выросла в 5,5 раз по сравнению раствором после первичного концентрирования (40 мг/дм³). Это позволяет рекомендовать сорбцию скандия из раствора десорбата на анионите Ambersep 920U с десорбцией карбонатом аммония для повышения степени концентрирования скандия в растворе.

Состав товарного десорбата: Sc - 220 мг/дм³, Al - 0,03 мг/дм³, Fe - 0,07 мг/дм³, Ca - 0,03 мг/дм³, Th – 2,7 мг/дм³, NO₃ - 80 г/дм³.

5.4. Выводы по главе 5

1. Изучена кинетика сорбции скандия ионитом Purolite MTS9580 из МСУ. В результате обработки кинетических данных показано, что механизм сорбционного процесса имеет сложный характер. Установлено определяющее влияние внутри-диффузионного переноса (гелевая диффузия) на сорбцию скандия ионитом Purolite MTS9580 ($R^2 > 0,99$). Обнаружено, что химическая стадия процесса сорбции скандия на катионите Purolite MTS9580 описывается моделью псевдоторого порядка ($R^2 = 0,999$). На основании высоких значений коэффициентов детерминации ($R^2 > 0,99$) показана адекватность использования диффузионной модели Бойда и кинетической модели псевдоторого порядка (уравнение Хо и Маккей) для описания кинетики сорбции в рассматриваемой системе.

2. Исследована сорбция скандия в статическом и динамическом режимах. Сопоставление показателей сорбции скандия из предварительно подкисленного до содержания H_2SO_4 , равного 15 г/дм^3 , МСУ ионитами Lewatit TP-260 и Purolite MTS9580 показало преимущество использования последнего: была достигнута более высокая динамическая обменная емкость, ДОЕ, равная 200 мг/дм^3 , против $59,7 \text{ мг/дм}^3$ у TP-260. При этом ДОЕ по вредным примесям у Purolite MTS9580 значительно ниже.

3. Методом ИК спектроскопии показано, что в процессе сорбции ионов скандия из МСУ ионитом Purolite MTS9580 формируется координационная связь между ионами скандия и функциональной группой MTS9580;

4. Выбран оптимальный состав десорбирующего раствора: $C(H_2SO_4) = 110 \text{ г/дм}^3$; $C(Na_2CO_3) = 150 \text{ г/дм}^3$ при $V_{\text{уд.об}}$. При карбонатной десорбции при использовании MTS9580 был получен более богатый по содержанию скандия десорбат – 40 мг/дм^3 , против 10 мг/дм^3 у TP-260. При этом содержание вредных примесей и РЗМ в десорбате было значительно ниже.

5. Определены оптимальные параметры сорбции-десорбции после первого концентрирования скандия: при сорбционном извлечении скандия из модельного раствора с концентрацией 40 мг/дм^3 по скандию на сильноосновном анионите с третичными амино-группами типа Ambersep 920U ПДОЕ была достигнута после пропускания 110 уд. об. с получением насыщения 420 мг/дм^3 по скандию.

6 Технологическая схема извлечения скандия из маточника сорбции урана

6.1 Описание технологической схемы получения оксида скандия

Предлагаемая схема промышленного извлечения скандия из МСУ предусматривает наличие следующих основных операций:

1. Сорбция скандия и сопутствующих элементов из МСУ на катионите марки «Purolite MTS 9580»;
2. Кислотная промывка насыщенного катионита от примесей;
3. Водная промывка насыщенного катионита от избыточной кислотности;
4. Десорбция скандия концентрированным раствором карбоната натрия;
5. Конверсия катионита для исходной сорбции скандия;
6. Получение богатого ТД, пригодного для повторного концентрирования;
7. Повторная сорбция скандия (концентрирование на анионите марки «Ambersep 920U»);
8. Водная промывка насыщенного анионита от механических взвесей;
9. Десорбция скандия с насыщенного анионита нитратными растворами;
10. Сернокислотная денитрация анионита;
11. Получение концентрированного ТД;
12. Оксалатное осаждение скандия;
13. Фильтрация пульпы с целью отделения скандиевого кека;
14. Прокалка скандиевого кека;
15. Получение готовой продукции в виде Sc_2O_3 .

В процессе производства образуются следующие промпродукты:

1. Маточник сорбции (МС) скандия первой стадии (возвращается в производство на выщелачивание урана и скандия);
2. Маточники кислотной отмывки, промывки и конверсии (направляются в шламоотстойник и далее через сорбционный передел в виде МСУ возвращается на первую стадию сорбции скандия);
3. Маточник сорбции скандия второй стадии (раствор карбоната натрия – после подкрепления направляется на десорбирующий участок скандия первой стадии);
4. Маточники фильтрации после осаждения основного компонента (объединяются с маточником денитрации и направляются на десорбцию второй стадии скандия).

Общая технологическая схема производства скандия приведена на рисунке 75.

Сорбция скандия на катионите

- Сорбция скандия из МСУ на сильнокислотном катионите марки *Purolite* или его аналогах в колонне СНК – 3М со сбросом МС в пескоотстойник ВР.
- Выгрузка насыщенного катионита из колонн СНК – 3М.
- Загрузка промытого конверсионного катионита из конверсионной колонны КИ – 1600 в напорные бункеры СНК – 3М.

МСУ из пескоотстойника ВР через ЦНС (центральная насосная станция) по магистральным трубопроводам с помощью нагнетательных насосов с концентрацией по скандию $0,3 \text{ мг/дм}^3$ и $\text{pH} = 1,8 \div 2,4$ подается в нижнюю часть колонн СНК–3М, заполненных катионитом для сорбции скандия. В качестве сорбционной колонны выбрана повсеместно используемая, надёжная в эксплуатации и показывающая хорошие технологические параметры работы – сорбционная напорная колонна типа СНК–3М. Устройство СНК–3М представлено на рисунке 46.

Колонна СНК–3М состоит из цилиндрического корпуса – обечайки, верхнего дренажного устройства – кассет, сборника МС – «кармана» с контрольным ситом и со сливным патрубком растворов, устройства ввода МСУ с конусным распределителем его потока по сечению аппарата – «грибка», устройства для выгрузки насыщенного катионита, напорного бункера для загрузки конверсионного катионита.

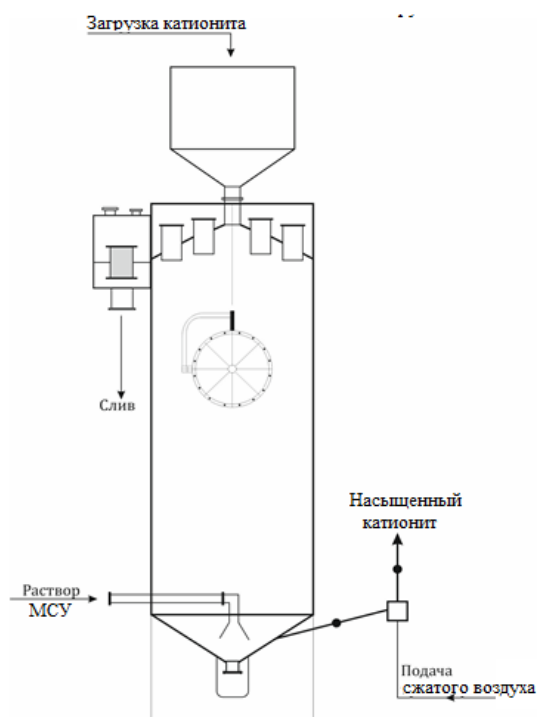


Рисунок 46 – Устройство СНК – 3М

В рабочем состоянии весь объём колонны заполнен катионитом и раствор фильтруется снизу-вверх через его плотный слой, который, являясь зернистым фильтром, улавливает из раствора тонкие фракции механических взвесей, не оседающие в пескоотстойнике ВР. Уплотнение и зажатие рабочего слоя катионита обеспечивается установкой дренажных устройств в верхней части корпуса колонны и наличием обезвоженного слоя катионита выше дренажных устройств, включая загрузочный бункер.

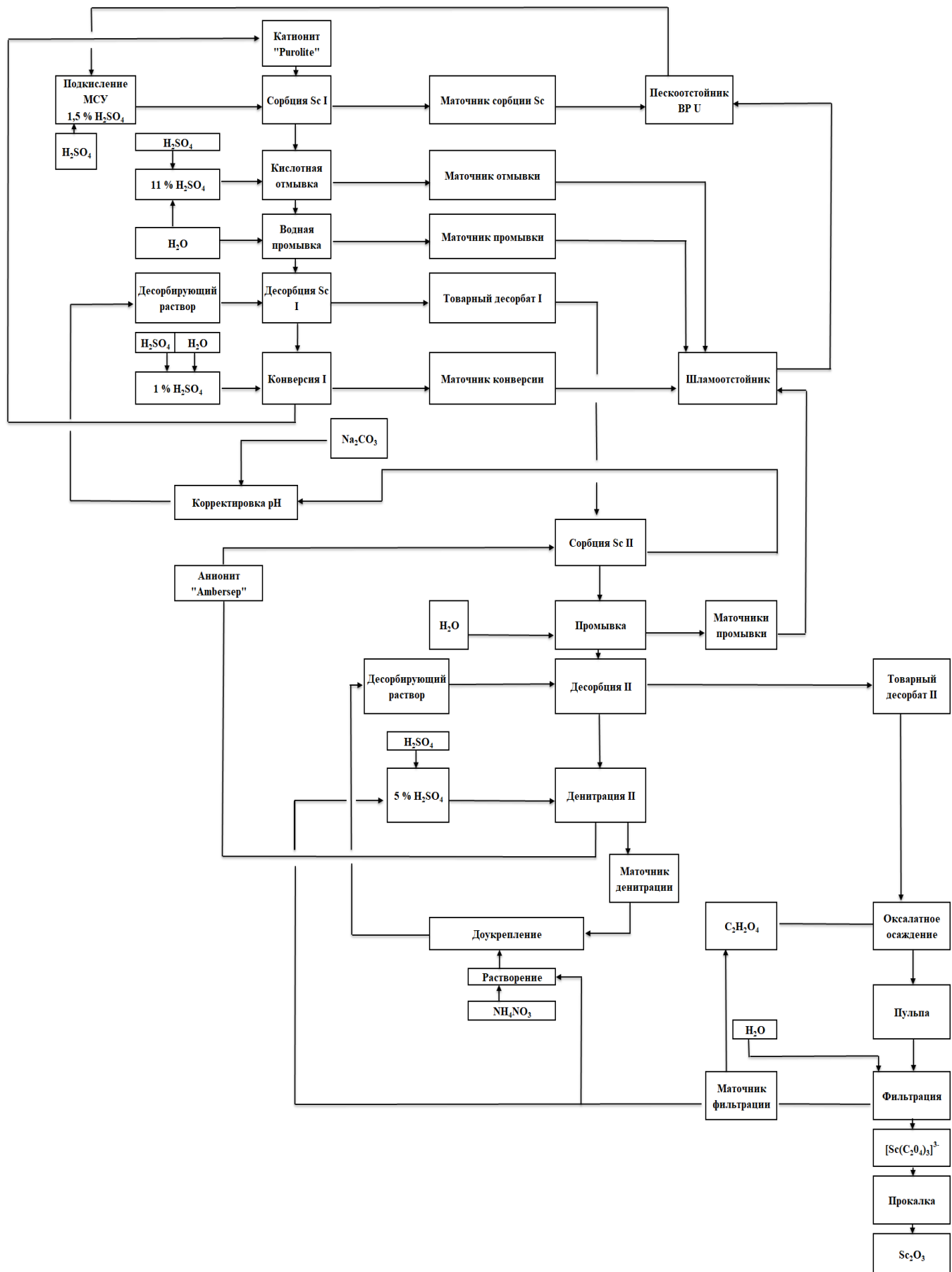


Рисунок 75 – Технологическая схема производства скандия из МСУ

Сорбционное извлечение скандия в СНК–3М протекает в динамическом режиме, при котором через неподвижный слой катионита фильтруется рабочий поток раствора.

Скандий, содержащийся в МСУ, фиксируется на активных обменных центрах в порах катионита в результате ионного обмена. МС выводятся через шпальтовые дренажные кассеты, установленные в верхней части колонны СНК–3М и самотеком направляются в пескоотстойник ВР. По мере насыщения катионита скандием колонны СНК–3М останавливаются для выгрузки насыщенного и загрузки конверсионного катионита. Загрузка конверсионного катионита производится до контрольных уровней, установленных в приемных бункерах колонн СНК–3М. При достижении нижнего уровня бункера автоматически перекрывается клапан на линии перекачки катионита из колонны СНК–3М. Во время загрузки катионита в приемный бункер при достижении верхнего уровня автоматически закрывается клапан на линии подачи катионита в бункер СНК–3М.

Работа колонны СНК – 3М в режиме фильтрации МСУ осуществляется до проскока $0,03 \text{ мг/дм}^3$ скандия в МС на выходе из колонны, что соответствует в перегружаемом объеме катионита – его ПДОЕ. Колонны СНК–3М работают в режиме полунепрерывного действия. Расход МСУ на колонну регулируется и составляет в среднем $240 \div 260 \text{ м}^3/\text{ч}$ при давлении на входе в колонну от $0,4$ до $0,6 \text{ МПа}$. Контроль расхода МСУ на СНК–3М осуществляется при помощи расходомера, а регулировка расхода – с помощью регулирующего клапана, установленного на трубопроводе подачи МСУ в СНК–3М. Порционная выгрузка (от 4 до 6 м^3) насыщенного катионита с ПДОЕ $0,2 \text{ кг/м}^3$ по скандию из СНК – 3М осуществляется один раз в течении $12 \div 13$ часов по трубопроводу из нижней части СНК–3М.

Выгрузка насыщенного катионита из нижней части СНК–3М производится эрлифтом (сжатым воздухом) в отмывочную колонну КИ–1600. Сжатый воздух для технологических нужд вырабатывается компрессорами, расположенными в здании Компрессорной и подается в цех по специальному магистральному трубопроводу.

Конверсионный катионит подается в напорный бункер СНК–3М из конверсионной колонны КИ–1600 эрлифтами. Загрузка регенерированного катионита в колонну СНК–3М производится через течку из напорного бункера катионита СНК–3М.

Кислотная отмывка катионита от примесей

- *Загрузка насыщенного катионита из СНК–3М в буферную отмывочную колонну КИ–1 600.*
- *Отмывка насыщенного катионита от примесей серноокислым раствором.*
- *Вывод МО через дренажные кассеты в шламонакопитель.*
- *Выгрузка отмытого от примесей насыщенного катионита из буферной отмывочной колонны КИ–1 600.*

Кислотная отмывка насыщенного катионита с содержанием скандия $0,2 \text{ кг/м}^3$ дополнительно позволяет избавиться от ряда сопутствующих примесей (Al, Fe, Ca и др.), тем самым давая возможность получить на стадии десорбции более чистый ТД.

Отмывка насыщенного катионита происходит 11 % раствором серной кислоты в отмывочной колонне КИ-1600. Устройство КИ-1600 представлено на рисунке 47.

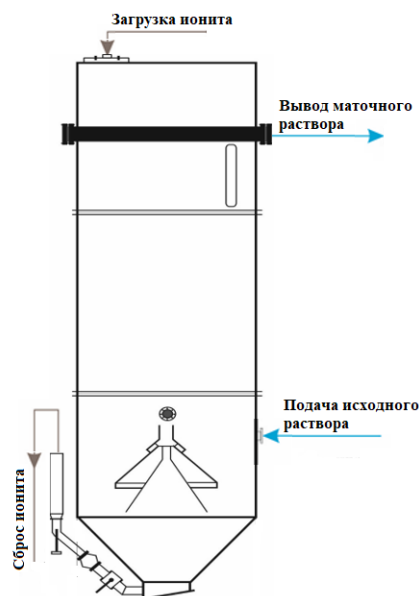


Рисунок 47 – Устройство КИ-1 600

Исходный серноокислый раствор подается в нижнюю часть колонны КИ-1 600 через растворный стояк. Подача кислого раствора в колонну отмывки КИ-1600 осуществляется в соотношении Ж:Т= $1,0 \div 1,0$ и составляет в среднем от $0,3$ до $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$. Такой расход позволяет смыть более 80 % примесей из катионита, причем потери скандия с катионита в раствор составляют всего 1,3 % и не превышают 3 мг/л .

Серная кислота в необходимом количестве ($20 \div 30 \text{ дм}^3/\text{ч}$) подается из склада серной кислоты по магистральному трубопроводу с помощью центробежных насосов на вертикальный смеситель, куда также поступает по магистральному трубопроводу с помощью центробежных насосов определенный объем технической воды ($360 \div 400 \text{ дм}^3/\text{ч}$). В смесителе происходит смешивание серной кислоты и воды и образуется исходный раствор с нужной кислотностью, который насосным оборудованием подается на отмывочную колонну КИ-1600.

Колонна работает также в автономном режиме, движение раствора осуществляется снизу-вверх противотоком по отношению к движению катионита. Порционная выгрузка (от 4 до 6 м^3) промытого от примесей насыщенного катионита из КИ-1 600 осуществляется также, как и на сорбции, то есть один раз в течении $12 \div 13$ часов по трубопроводу из нижней части КИ-1600. Выгрузка отмытого насыщенного катионита от примесей из отмывочной колонны КИ-1600 производится эрлифтным способом с подачей сжатого

воздуха в эрлифтный трубопровод выгрузки катионита. Промытый от примесей насыщенный катионит с содержанием скандия $0,197 \text{ кг/м}^3$ из нижней части отмывочной колонны КИ–1600 эрлифтом подается в буферную колонну водной отмывки КИ–1600.

Вывод МО из отмывочной колонны КИ–1600 производится через горизонтальные дренажные шпальтовые кассеты, расположенные в верхней части колонны. МО из отмывочной колонны КИ–1600 направляется в шламонакопитель.

Водная промывка катионита от избыточной кислотности

- *Загрузка промытого от примесей насыщенного катионита из КИ–1600 в буферную промывочную колонну КИ–1600.*
- *Промывка насыщенного катионита от избыточной кислотности.*
- *Вывод МП через дренажные кассеты в шламонакопитель.*
- *Выгрузка промытого от избыточной кислотности насыщенного катионита из буферной промывочной колонны КИ–1600.*

Предварительная промывка насыщенного катионита позволяет частично избавиться от избыточной кислотности и от ряда сопутствующих мехвзвесей и тонких частиц. Промывка насыщенного анионита происходит технической водой в промывочной колонне КИ–1600 (Рисунок 47). Вода подается в нижнюю часть колонны КИ–1600 через растворный стояк. Подача воды в колонну промывки КИ–1600 осуществляется в соотношении Ж:Т = $1,5 \div 1,0$. Расход составляет в среднем $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Такая обильная подача воды позволяет качественно промыть катионит и смыть с его поверхности большую часть кислоты и мехвзвесей. Вода поступает в колонну промывки КИ–1600 по магистральному трубопроводу с помощью центробежных насосов.

Колонна работает также в автономном режиме, движение раствора осуществляется снизу-вверх противотоком по отношению к движению катионита. Кислота, илы и другие «механические включения» потоком жидкости выносятся на поверхность колонны. Вывод МП из промывочной колонны КИ–1600 производится через горизонтальные дренажные шпальтовые кассеты, расположенные в верхней части колонны и направляются в шламонакопитель.

Порционная выгрузка (от 4 до 6 м^3) промытого от кислоты насыщенного катионита из КИ–1600 осуществляется также один раз в течении $12 \div 13$ часов по трубопроводу из нижней части КИ–1600. Выгрузка промытого насыщенного катионита из промывочной колонны КИ–1600 производится эрлифтным способом с подачей сжатого воздуха в эрлифтный трубопровод выгрузки катионита. Промытый насыщенный катионит из нижней части промывочной колонны КИ–1600 эрлифтом подается в емкость для сбора насыщенного катионита.

Десорбция скандия с насыщенного катионита

Для проведения десорбции выбрана каскадная схема десорбции, предусматривающая последовательную, противоточную фильтрацию ДР в пяти реакторах, для увеличения рабочей высоты слоя катионита и времени контакта, в режиме:

- *Загрузка промытого насыщенного катионита из буферной емкости в хвостовой реактор десорбции на каскадной линии реакторов.*
- *Приготовление исходного ДР для десорбции скандия с катионита:*
 - *растворение Na_2CO_3 маточниками сорбции второй стадии;*
 - *приготовление насыщенного карбонатного раствора (концентрация $\text{Na}_2\text{CO}_3^- \approx 250 \div 300 \text{ г/дм}^3$);*
 - *доукрепление маточников сорбции второй стадии насыщенным содовым раствором (доведение концентрации Na_2CO_3^- с $100 \div 120$ до $140 \div 150 \text{ г/дм}^3$).*

Получение исходного ДР;

- *подача ДР в головной реактор на каскадной линии реакторов для проведения процессов донасыщения и десорбции скандия.*

- *Противоточная карбонатная десорбция скандия с катионита на каскаде реакторов.*

- *Вывод ТД из хвостового реактора на каскадной линии реакторов в сборную ёмкость.*

Выгрузка катионита после десорбции из головного реактора на каскадной линии реакторов в буферную емкость.

Десорбция сорбированного металла - это наиболее сложная и трудоемкая технологическая операция. Процесс десорбции основан на способности некоторых химических соединений в определенных условиях вытеснять сорбируемые элементы из структуры сорбента, замещая его соответствующими противоионами, в конкретном случае – карбонат-ионами.

С целью осуществления процессов десорбционного концентрирования скандия с насыщенного катионита предусмотрено использование схемы реакторов каскадного типа, представленной на рисунке 48, обеспечивающей степень десорбции скандия в ТД до 85 %.

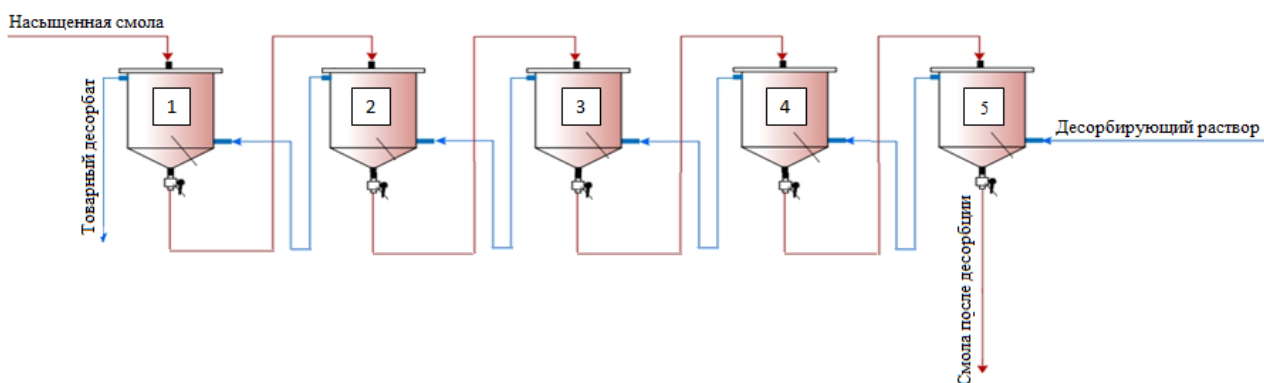


Рисунок 48– Вид каскадной схемы для десорбции скандия

Емкостные аппараты являются важным звеном технологической цепи при производстве, переработке и хранении технологических растворов. Они имеют цилиндрическую форму (Рисунок 49), так как она способствует использованию всего объема максимально и гарантирует герметичность. В корпусе находятся люки для сливо-наливных операций и штуцеры для установки контрольно-измерительных приборов (уровнемеры, предохранительные устройства, пробоотборники, перемешивающие устройства и др.).

Десорбцию скандия и приемей из смолы (катионита или анионита) в колоннах можно производить в нескольких режимах. Различают периодический, полунепрерывный и непрерывный режимы десорбции.

Периодическая десорбция скандия и приемей из смолы осуществляется в одном или нескольких аппаратах (реакторе или колонне). В этом случае в аппарате последовательно проводятся все предусмотренные технологическим регламентом операции обработки смолы, после чего аппарат разгружают и снова подают в нее свежую смолу, чтобы повторить следующий цикл обработки. При периодической десорбции не требуется много аппаратов и соответственно производственных площадей, но качество регенерированной смолы в этом случае невысокое. В режиме периодической десорбции ведут обработку насыщенных смол на установках небольшой производительности.

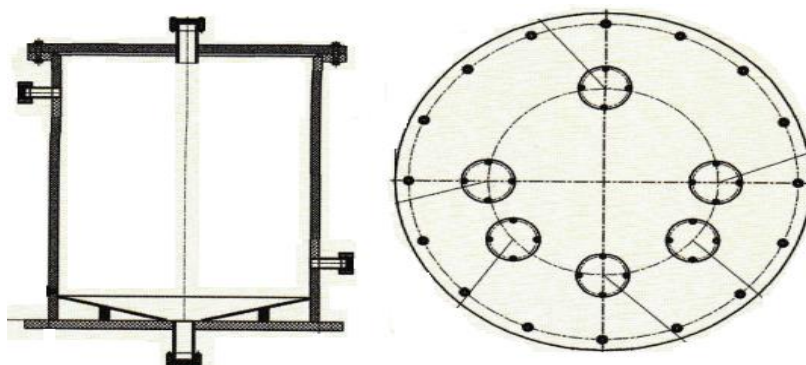


Рисунок 49 – Реактор для десорбции скандия

Полунепрерывная десорбция скандия из катионита осуществляется в аппаратах, расположенных в ряду последовательно один за другим. Смола при этом в каждом аппарате подвергается только одной определенной операции. В режиме полунепрерывной десорбции ДР подаются в аппарат непрерывно, а загрузка смолы осуществляется периодически, через определенные промежутки времени. В этом режиме достигаются высокие показатели по извлечению металлов из смолы в растворы, и обеспечивается получение высококонцентрированных по металлу ТД.

Непрерывный режим десорбции предусматривает непрерывную загрузку смолы в аппараты и непрерывный поток растворов через слой смолы. В этом режиме организуется непрерывный противоток «смола-раствор», процесс удается автоматизировать и благодаря этому повысить эффективность обработки смолы. В аппаратах с неподвижным слоем смолы непрерывный противоток смолы и растворов создать нельзя, поэтому для работы в таком режиме нужно применять аппараты специальной конструкции.

В настоящее время на узле десорбционно-регенерирующих действующих производств обработку смолы в основном производят в полунепрерывном режиме.

Каскад противоточной десорбции состоит из пяти последовательно соединенных реакторов (поз. 1, 2, 3, 4 и 5). Промытый насыщенный катионит с содержанием скандия $0,197 \text{ кг/м}^3$ из буферной емкости перекачивается эрлифтом в хвостовой реактор (поз. 5). Загрузка промытого насыщенного катионита в хвостовой реактор (поз. 5) производится после передвижки катионита в самом реакторе (поз. 5) и равномерном его распределении по поз. 4, 3, 2 и 1 аппаратам каскада десорбции. Цикл фильтрации растворов через неподвижный слой катионита чередуется с кратковременным циклом движения катионита.

Исходный ДР с заданной производительностью $1,5 \div 1,9 \text{ м}^3/\text{ч}$ и концентрацией, не превышающей 1 мг/л по скандию с напорного бака с помощью насосного оборудования, поступает в нижнюю часть головного реактора (поз. 1), проходит через весь слой катионита в реакторе и далее направляется в ведущий реактор каскада (поз. 2). Выходящая из ведущего реактора (поз.2) объединенная бедная фракция ТД (с низким содержанием скандия до 10 мг/л Sc) и ДР для максимального донасыщения направляется в ведомый реактор (поз. 3). Из ведомого реактора (поз. 3) выходит уже товарная фракция ТД с концентрацией скандия $20 \div 25 \text{ мг/л}$, которая направляется далее для обогащения в предхвостовой реактор (поз. 4), откуда выходит ТД с концентрацией до 35 мг/л . В хвостовом реакторе (поз. 5) окончательно формируется исходный состав готового ТД с концентрацией 40 мг/дм^3 , который выводится в накопительный бак приема ТД. Таким образом, ДР проходит через все пять емкостей каскада, насыщаясь по скандию.

Процесс растворения соды осуществляется на складе сухих реагентов. Сухой реагент Na_2CO_3 , поступающий с площадки контейнерного хранения, подается на узел загрузки, куда также подается МС второй стадии для растворения Na_2CO_3 . Через трубу-течку с горловиной объемом $0,3 \text{ м}^3$ растворенная Na_2CO_3 попадает в бак для приготовления насыщенного ДР. МС второй стадии поступают на склад сухих реагентов из бака приёма МС. По трубопроводу МС второй стадии центробежными насосами поступают в бак растворения Na_2CO_3 на узел загрузки.

В баке, оборудованном перемешивающим устройством, в течении $2 \div 3$ часов готовится насыщенный раствор с концентрацией $\text{Na}_2\text{CO}_3 \approx 250 \div 300 \text{ г/дм}^3$. Из бака приготовленный насыщенный раствор через насосное оборудование подается в бак для корректировки ДР, где смешивается с МС второй стадии до концентрации $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 140 \div 150 \text{ г/дм}^3$. Доукрепленный ДР из бака корректировки ДР посредством насосных агрегатов (через дозирующий клапан) направляется на каскад реакторов.

Порционная выгрузка (1 м^3) катионита после десорбции с содержанием скандия до $0,05 \text{ кг/м}^3$ осуществляется один раз в течении $2,5$ часов. Катионит из реактора в реактор передвигается при помощи сжатого воздуха (пневмоимпульса) противотоком движению растворов и последовательно

проходит зону донасыщения и десорбции. Колонны между собой соединены пластиковыми трубами, по которым происходит движение катионита и ДР.

Выгрузка катионита после десорбции из головного реактора (поз. 1) производится эрлифтным способом с подачей сжатого воздуха в эрлифтный трубопровод выгрузки катионита и подается в емкость для сбора катионита после десорбции.

Конверсия катионита после десорбции

• *Загрузка катионита после десорбции из буферной емкости в конверсионную колонну КИ–1600.*

▪ *Доукрепление ДНР серной кислотой в горизонтальном смесителе.*

▪ *Конверсия катионита сернокислотными растворами в колонне КИ – 1 600.*

▪ *Вывод МК из колонны КИ–1600.*

▪ *Выгрузка конверсионного катионита из колонны КИ–2000 в бункер колонны СНК–3М.*

Целью операции конверсии является регенерация катионита в исходную, пригодную для процесса сорбции, сульфатную форму. Процесс конверсии организован в КИ–1600, представляющих собой цилиндрические массообменные аппараты сорбционного типа с горизонтальной системой дренажа оборотных растворов. Схематичный рисунок КИ–1600 представлен на рисунке 47.

Растворы для конверсии катионита в объеме 0,4 м³/ч приготавливаются на основе технической воды путем доукрепления их по серной кислоте до кислотности порядка 10 г/дм³. Перемешивание воды и серной кислоты происходит в смесителе, представляющем из себя трубу с внутренними направляющими, позволяющем быстро и качественно смешать компоненты. Подача серной кислоты в смеситель производится центробежными насосами из склада серной кислоты.

ДНР, доукрепленный по серной кислоте до кислотности порядка 10 г/дм³, подается центробежными насосами в нижнюю часть колонны КИ–1600 через растворный стояк. Подача кислого раствора в колонну отмывки КИ–1600 осуществляется в соотношении Ж:Т = 1,0 ÷ 1,0 и составляет в среднем от 0,3 до 0,5 м³/ч.

Серная кислота в необходимом количестве (2÷3 дм³/ч) подается из склада по магистральному трубопроводу с помощью центробежных насосов на вертикальный смеситель, куда также поступает по магистральному трубопроводу с помощью центробежных насосов определенный объем технической воды (360÷400 дм³/ч). В смесителе происходит смешивание серной кислоты и воды и образуется исходный раствор с нужной кислотностью, который насосным оборудованием подается на отмывочную колонну КИ–1600.

Колонна работает в автономном режиме, движение раствора осуществляется снизу-вверх противотоком по отношению к движению

катионита. Порционная выгрузка (от 4 до 6 м³) катионита прошедшего конверсию из КИ–1600 осуществляется также, как и на стадии сорбции, то есть один раз в течении 12 ÷ 13 часов по трубопроводу из нижней части КИ–1600. Вывод МК с концентрацией не более 1 мг/л по скандию из отмывочной колонны КИ–1600 производится через горизонтальные дренажные шпальтовые кассеты, расположенные в верхней части колонны. МО из отмывочной колонны КИ–1600 направляется в шламонакопитель.

Выгрузка из колонны конверсионного катионита с удельным объёмом 0,033 г/л в бункер СНК–3М производится при помощи эрлифтов.

Сорбция скандия на анионите

- *Сорбция скандия из ТД I на сильноосновной анионит марки Ambersep 920U или его аналоги в СНК–3М с возвратом МС для корректировки и доукрепления, приготовления ДР, подаваемого на десорбцию I.*
- *Выгрузка насыщенного анионита из колонн СНК–3М.*
- *Загрузка промытого регенерированного анионита из денитрирующей колонны КИ–1600 в напорные бункера СНК–3М.*

ТД I из бака приема ТД с концентрацией 40 мг/дм³ по скандию с помощью центробежных насосов подается в нижнюю часть колонн СНК–3М, заполненных анионитом для сорбции скандия. В качестве сорбционной колонны выбрана сорбционная напорная колонна типа СНК–3М, идентичная той, которая установлена на сорбции I, но с меньшим объёмом. Устройство СНК–3М представлено на рисунке 46.

В рабочем состоянии весь объём колонны заполнен анионитом и раствор фильтруется снизу-вверх через его плотный слой, который, является зернистым фильтром. Уплотнение и зажатие рабочего слоя катионита обеспечивается установкой дренажных устройств в верхней части корпуса колонны и наличием обезвоженного слоя катионита выше дренажных устройств, включая загрузочный бункер. Сорбционное извлечение скандия в СНК–3М протекает в динамическом режиме, при котором через неподвижный слой сорбента фильтруется рабочий поток раствора.

Скандий, содержащийся в ТД I, фиксируется на активных обменных центрах в порах анионита, МС выводится через шпальтовые дренажные кассеты, установленные в верхней части колонны СНК и самотеком направляется на корректировку ДР первой стадии. По мере насыщения анионита скандием колонна останавливается для выгрузки насыщенного и загрузки регенерированного анионита. Загрузка регенерированного анионита производится до контрольных уровней, установленных в приемных бункерах СНК. При достижении нижнего уровня бункера автоматически перекрывается клапан на линии перекачки анионита из колонны СНК. Во время загрузки анионита в приемный бункер при достижении верхнего уровня автоматически закрывается клапан на линии подачи анионита в бункер СНК.

Работа СНК в режиме фильтрации МСУ осуществляется до проскока 1 мг/дм³ скандия в МС на выходе из колонны, что соответствует в

перегружаемом объеме анионита – полной обменной динамической емкости [99]. СНК работают в режиме полунепрерывного действия. Расход ТД I на колонну регулируется и составляет в среднем $1,5 \div 2,0$ м³/ч. Контроль расхода ТД I на СНК осуществляется при помощи расходомера, а регулировка расхода – с помощью регулирующего клапана, установленного на трубопроводе подачи ТД I в СНК – 3М. Порционная выгрузка (от 2 до 3 м³) насыщенного анионита из СНК осуществляется один раз в течении 14 ÷ 15 часов по трубопроводу из нижней части СНК.

Выгрузка насыщенного анионита с ПДЮЕ 0,4 кг/дм³ по скандию из нижней части СНК производится эрлифтом (сжатым воздухом) в промывочную колонну КИ–1 600. Регенерированный анионит подается в напорный бункер СНК из денитрационной колонны КИ–1600 эрлифтами. Загрузка регенерированного анионита в колонну СНК производится через течку из напорного бункера анионита СНК.

Водная промывка анионита

- *Загрузка насыщенного анионита из СНК в буферную промывочную колонну КИ –1600.*
- *Промывка насыщенного анионита.*
- *Вывод МП через дренажные кассеты в шламонакопитель.*
- *Выгрузка промытого насыщенного анионита из буферной промывочной колонны КИ – 1600.*

Промывка насыщенного анионита происходит технической водой в промывочной колонне КИ–1600 (Рисунок 47). Вода подается в нижнюю часть колонны КИ–1600 через растворный стояк. Подача воды в колонну промывки КИ–1600 осуществляется в соотношении Ж:Т = 1,0÷1,0. Расход составляет в среднем 0,2 м³/ч. Вода поступает в колонну промывки КИ–1600 по магистральному трубопроводу с помощью центробежных насосов.

Колонна работает также в автономном режиме, движение раствора осуществляется снизу-вверх противотоком по отношению к движению анионита. Вывод МП из промывочной колонны КИ–1600 производится через горизонтальные дренажные шпальтовые кассеты, расположенные в верхней части колонны и направляются в шламонакопитель.

Порционная выгрузка (от 2 до 3 м³) промытого насыщенного анионита из КИ–1600 осуществляется также один раз в течении 14÷15 часов по трубопроводу из нижней части КИ–1600. Выгрузка промытого насыщенного анионита из промывочной колонны КИ–1600 производится эрлифтным способом с подачей сжатого воздуха в эрлифтный трубопровод выгрузки анионита. Промытый от ила и механических взвесей насыщенный анионит из нижней части промывочной колонны КИ–1600 эрлифтом подается в емкость для сбора насыщенного анионита.

Десорбция скандия с насыщенного анионита

Для проведения десорбции скандия выбрана каскадная схема десорбции, предусматривающая последовательную, противоточную фильтрацию ДР в трех реакторах, для увеличения рабочей высоты слоя анионита и времени контакта, в режиме:

- *Загрузка промытого насыщенного анионита из буферной емкости в хвостовой реактор десорбции на каскадной линии реакторов.*
- *Приготовление исходного ДР для десорбции скандия с анионита:*
 - растворение NH_4NO_3 маточниками фильтрации;*
 - приготовление насыщенного нитратного раствора (концентрация $\text{NO}_3^- \approx 200 \div 250 \text{ г/дм}^3$);*
 - доукрепление маточников фильтрации насыщенным нитратным раствором (доведение концентрации NO_3^- с 100 до 120 г/дм^3). Получение исходного ДР;*
 - подача ДР в головной реактор на каскадной линии реакторов для проведения процессов донасыщения и десорбции скандия.*
- *Противоточная нитратная десорбция скандия с анионита на каскаде реакторов.*
- *Вывод ТД из хвостового реактора на каскадной линии реакторов в сборную ёмкость.*
- *Выгрузка анионита после десорбции из головного реактора на каскадной линии реакторов в буферную емкость.*

С целью осуществления процессов десорбционного концентрирования скандия с насыщенного анионита предусмотрено использование реакторов каскадного типа, представленных на рисунке 50, обеспечивающее степень десорбции скандия в ТД до 96 %.

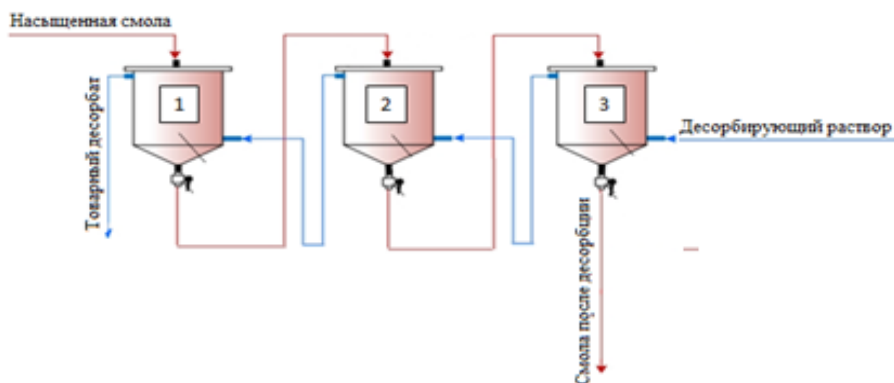


Рисунок 50– Вид каскадной схемы для десорбции скандия с анионита

Каскад противоточной десорбции состоит из трех последовательно соединенных реакторов (поз. 1, 2 и 3). Промытый насыщенный анионит из буферной емкости перекачивается эрлифтом в хвостовой реактор (поз. 3). Загрузка промытого насыщенного анионита в хвостовой реактор (поз. 3) происходит после полного его перегруза на каскаде, то есть в начале идет перегруз и главное распределение анионита по аппаратам поз. 2 и 1 каскада десорбции. После этого в хвостовой реактор происходит поступление промытого насыщенного анионита в необходимом объеме. Цикл фильтрации

растворов через неподвижный слой анионита чередуется с кратковременным циклом движения анионита.

Исходный ДР с заданной производительностью $0,32 \div 0,34$ м³/ч и концентрацией, не превышающей 4 мг/дм³ по скандию с напорного бака с помощью насосного оборудования, поступает в нижнюю часть головного реактора (поз. 1), проходит через весь слой анионита в реакторе и далее направляется в средний реактор каскада (поз. 2). Из среднего реактора (поз. 2) раствор ДР направляется для концентрирования в хвостовой реактор (поз. 3), откуда насыщенный ТД II самотеком поступает в бак приема ТД II с концентрацией по скандию 200 мг/дм³. Таким образом, ДР проходит через все три емкости каскада, насыщаясь по скандию.

Процесс растворения селитры осуществляется на складе сухих реагентов. Сухой реагент NH₄NO₃, поступающий с площадки контейнерного хранения, подается на узел загрузки, куда также подаются МФ для растворения NH₄NO₃. Через трубу-течку с горловиной объемом 0,3 м³ растворенная NH₄NO₃ попадает в бак для приготовления насыщенного ДР. МФ поступают на склад сухих реагентов из бака приема растворов. По трубопроводу МФ центробежными насосами поступают в бак растворения NH₄NO₃ на узел загрузки. В баке оборудованном перемешивающим устройством, в течении 2÷3 часов готовится насыщенный раствор с концентрацией NO₃≈150÷200 г/дм³. Из бака приготовленный насыщенный раствор с помощью насосного оборудования подается в бак для корректировки ДР, где смешивается с МФ до концентрации NO₃≈120÷140 г/дм³. Доукрепленный ДР из бака корректировки ДР посредством насосных агрегатов (через дозирующий клапан) направляется на каскад реакторов.

Порционная выгрузка (0,5 м³) анионита после десорбции с содержанием скандия до 0,02 г/дм³ осуществляется один раз в течении 2,9-3,0 часа. Анионит из реактора в реактор передвигается при помощи сжатого воздуха (пневмоимпульса) противотоком движению растворов и последовательно проходит зону донасыщения и десорбции. Колонны между собой соединены пластиковыми трубами, по которым происходит движение анионита и ДР.

Выгрузка анионита после десорбции из головного реактора (поз. 1) производится эрлифтным способом с подачей сжатого воздуха в эрлифтный трубопровод выгрузки и подается в емкость для сбора анионита после десорбции.

Денитрация анионита после десорбции

- *Загрузка анионита после десорбции из буферной емкости в денитрационную колонну КИ-1600.*
- *Доукрепление ДНР на основе МФ и серной кислоты в горизонтальном смесителе.*
- *Денитрация анионита сернокислотными растворами в колонне КИ-1600.*
- *Вывод МД из колонны КИ-1600.*

• *Выгрузка анионита из денитрационной колонны КИ-1600 в бункер колонны СНК-3М.*

Целью операции денитрации является регенерация анионита в исходную, пригодную для процесса сорбции, сульфатную форму. Процесс денитрации организован в КИ-1600, представляющих собой цилиндрические массообменные аппараты сорбционного типа с горизонтальной системой дренажа оборотных растворов. Схематичный рисунок КИ-1600 представлен на рисунке 47.

Растворы для денитрации анионита в объёме $\sim 0,3 \text{ м}^3/\text{ч}$ приготавливаются на основе МФ путем доукрепления их по серной кислоте до кислотности порядка $50 \text{ г}/\text{дм}^3$. Перемешивание МФ и серной кислоты происходит в смесителе, представляющем из себя трубу с внутренними направляющими, позволяющем быстро и качественно смешать компоненты. Подача серной кислоты в смеситель производится центробежными насосами из склада серной кислоты.

ДНР, доукрепленный по серной кислоте до кислотности порядка $50 \text{ г}/\text{дм}^3$ и с концентрацией $1,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ по скандию, подается центробежными насосами в нижнюю часть колонны КИ-1600 через растворный стояк. Подача кислого раствора в колонну отмывки КИ-1600 осуществляется в соотношении Ж:Т = $1,5 \div 1,0$ и составляет в среднем от $0,25$ до $0,3 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Серная кислота в необходимом количестве ($0,7 \div 0,8 \text{ дм}^3/\text{ч}$) подается из склада по магистральному трубопроводу с помощью центробежных насосов на вертикальный смеситель, куда также поступает по трубопроводу с помощью центробежных насосов определенный объём оборотных растворов (смесь МФ и МД, $360 \div 400 \text{ дм}^3/\text{ч}$). В смесителе происходит смешивание серной кислоты и оборотных растворов и образуется исходный ДНР с нужной кислотностью, который насосным оборудованием подается на денитрационную колонну КИ-1600.

Колонна работает в автономном режиме, движение раствора осуществляется снизу-вверх противотоком по отношению к движению анионита. Порционная выгрузка (от $0,75$ до $0,85 \text{ м}^3$) анионита, прошедшего конверсию, из КИ-1600 осуществляется в течении $4,8 \div 5$ часов по трубопроводу из нижней части КИ-1600.

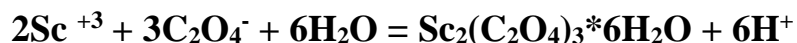
Вывод МДН с концентрацией скандия $3 \div 5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ из отмывочной колонны КИ-1600 производится через горизонтальные дренажные шпальтовые кассеты, расположенные в верхней части колонны. МДН из колонны КИ-1600 направляется на приготовление ДР. Полученные МДН, с целью снижения расхода аммиачной селитры, используются для приготовления ДР-они направляются на склад аммиачной селитры с помощью центробежных насосов.

Регенерированный анионит с содержанием не более $0,02 \text{ г}/\text{дм}^3$ по скандию из колонны денитрации с помощью эрлифта подается в бункер СНК-3М и далее в тело колонны СНК для проведения процесса сорбции.

Осаждение скандия

- *Нейтрализация избыточной кислотности до pH 3,3 ÷ 3,6*
- *Осаждение скандия оксалатом при pH 3,3 ÷ 3,6;*
- *Корректировка реакционной среды;*
- *Выгрузка пульпы в репульпатор.*

Осаждение скандия проводится по химической реакции:



ТД II с концентрацией 200 ± 10 мг/дм³, по основному компоненту и кислотностью 5 г/дм³, по мере накопления на складе ТД, в количестве от 1,5 до 2,0 м³ центробежными насосами подают на осаждение в реактор с интенсивным перемешиванием, то есть осаждение скандия производится в дискретном режиме. Схематичный рисунок реактора представлен на рисунке 51.

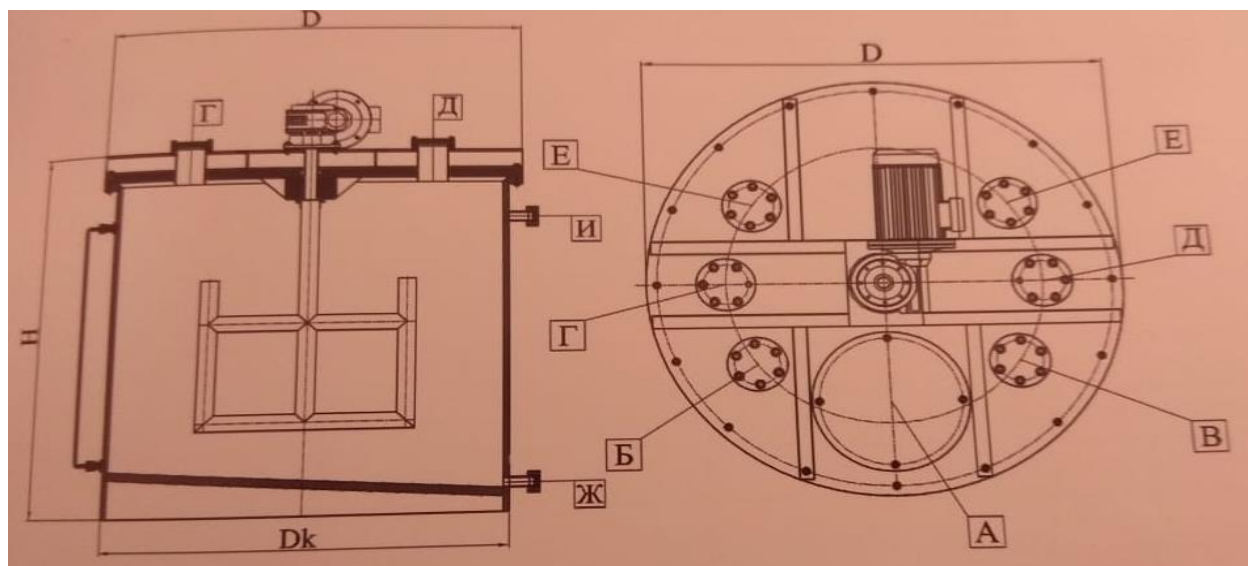


Рисунок 51 – Реактор для осаждения скандия

После заполнения реактора необходимым объёмом ТД в чан с интенсивным перемешиванием начинают сливать щёлочи – для нейтрализации кислоты и корректировки значений концентрации ионов водорода до pH = 3,3 ÷ 3,6. Далее в контактный чан сливают раствор щавелевой кислоты. В ходе реакции образования оксалата скандия выделяется кислота, которую нейтрализуют раствором щелочи, с целью корректировки pH в диапазоне 3,3 ÷ 3,6.

Для самопроизвольного выделения осадка из раствора необходима определенная степень пересыщения. Осаждение скандия производится раствором оксалата при pH = 3,3 ÷ 3,6. Величина значения pH – это основной параметр процесса оксалатного осаждения, определяющий примесный состав, следовательно, и состав получаемых оксидов природного скандия, а также

показывает полноту осаждения скандия из раствора. Подача оксалата в реактор осуществляется из дозирующей станции в строго рассчитанном количестве ($0,4 \div 0,45 \text{ м}^3$ на осаждение).

Осаждение скандия проходит при постоянном, интенсивном механическом перемешивании. От эффективности перемешивания зависят свойства готовой пульпы. Эффективность перемешивания определяется исключительно интенсивностью перемешивающих устройств, числом оборотов мешалки, окружной скоростью конца лопастей мешалки и т.д., и должна быть максимальной.

Процесс растворения оксалата осуществляется на складе сухих реагентов. Сухой реагент $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, поступающий с площадки контейнерного хранения, подается на узел загрузки, куда также подаются МФ для растворения $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Через трубу-течку с горловиной объемом $0,3 \text{ м}^3$ растворенная $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ попадает в бак для растворения. МФ поступают на склад сухих реагентов из бака приёма растворов. По трубопроводу МФ центробежными насосами поступают в бак растворения $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ на узел загрузки.

В баке, оборудованном перемешивающим устройством, в течении $2 \div 3$ часов готовится насыщенный раствор с концентрацией $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \approx 4 \div 5 \text{ г/дм}^3$. Из бака приготовленный насыщенный раствор через насосное оборудование подается на дозирующую станцию.

Дозирующие станции представляют собой – автоматические дозирочные мембранные насосы непрерывного режима эксплуатации, позволяющие с высокой точностью регулировать объем применяемого реагента ($5 \div 10 \text{ дм}^3/\text{ч}$).

Показания значений концентрации ионов водорода **постоянно** анализируются на контрольном рН-метре, установленном на узле отбора проб участка осаждения скандия. Среднее время осаждения составляет 2 часа. Обязательным условием при дискретном осаждении скандия является необходимость раскрутки пульпы в течение получаса во всем объеме реактора-осадителя для полного осаждения и реагирования избытка окислителя со скандием, а также для формирования и роста частиц осадка для получения крупного кристалла оксалата скандия.

В конце осаждения (после раскрутки) пульпу отбирают на анализ по остаточному содержанию металла (концентрация скандия в маточнике осаждения не должна превышать $1,5 \text{ мг/дм}^3$) и если нет превышения, то готовую пульпу самотеком направляют на репульпацию. Запрещена перекачка пульпы с реактора-осадителя на узел репульпации, если концентрация скандия в маточнике осаждения превышает $5,0 \text{ мг/дм}^3$.

Фильтрация и промывка

- *Наполнение резервуара необходимой пульпой;*
- *Непосредственная фильтрация;*
- *Добавление в фильтр жидкости для промывки;*
- *Промывание осадка в замедленном режиме, его сушка;*
- *Уборка осадка, восстановление перегородки.*

Пульпа из репульпатора насосом подается на нутч-фильтр для фильтрования. Фильтрование – один из наиболее широко используемых процессов для разделения суспензий в промышленности.

Нутч-фильтры предназначены для разделения преимущественно быстроосаждающихся пульп. Нутч-фильтр представляет собой наиболее простой фильтр периодического действия. Нутч-фильтр, работающий под вакуумом, представляет собой резервуар, внутри которого расположена пористая подложка, называемая ложным дном (Рисунок 52).

Пористая подложка поддерживает фильтрованную перегородку. Пульпа в объеме $1 \div 1,5 \text{ м}^3$ с концентрацией 165 мг/л по скандию загружается в фильтр сверху, а в пространстве под подложкой создается разрежение при помощи вакуум-насоса. Благодаря этому возникает перепад давления по разные стороны фильтровальной перегородки, за счет чего жидкая фаза проходит через перегородку и в виде фильтрата попадает в нижнюю часть фильтра, после чего удаляется через штуцер. Дисперсная фаза пульпы задерживается на фильтровальной перегородке и образует слой осадка толщиной $300 \div 500 \text{ мм}$.

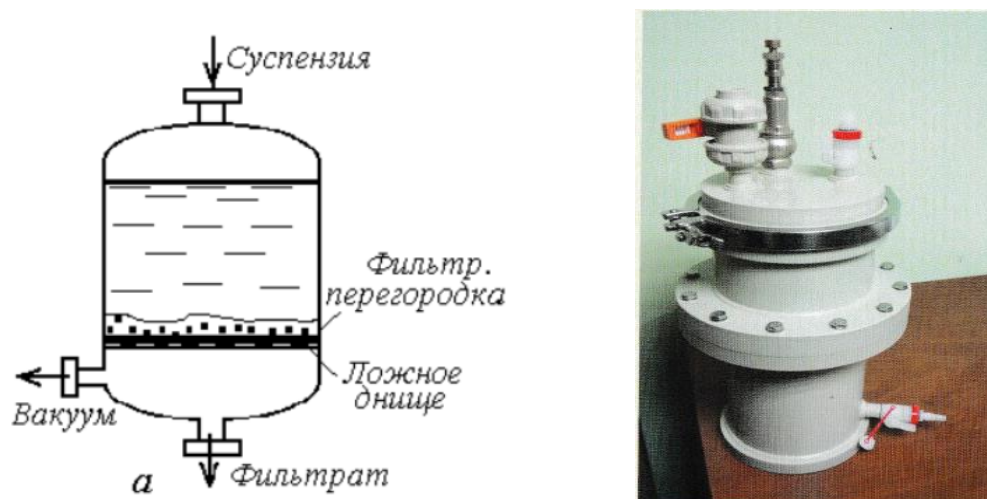


Рисунок 52 – Нутч-фильтр

При проведении процесса фильтрации важным технологическим параметром является давление окончания процесса фильтрации, которое должно быть $5,0 \div 5,5$ бар. Давление окончания процесса фильтрации важно потому, что оно характеризует степень заполнения фильтровальных камер: при низком давлении окончания фильтрации ($2,0 \div 4,0$ бар) камеры будут неполными, что отрицательно скажется на качестве сушки получаемого продукта (оксалата скандия) и не позволит провести качественную промывку и сушку, а также вероятна деформация полотен, что приводит к растягиванию ячеек материала фильтровального полотна и, как следствие, проскоку кристаллов при фильтрации и увеличению содержания скандия в МФ. Продолжительность операции фильтрации пульпы составляет $15 \div 30$ минут.

Операция «промывка осадка» предназначена для выведения из осадка растворимых в промывной жидкости примесей. Промывная жидкость

поступает по собственному каналу. Осадок промывается технической водой. Расход технической воды на один цикл фильтрации составляет от 0,3 до 0,5 м³. Техническая вода подается насосным оборудованием из расходной ёмкости. Продолжительность операции 15÷20 минут.

Операция «просушка осадка» предназначена для удаления влаги из осадков сжатым воздухом. Направление движения воздуха такое же, как и промывной жидкости. Отвод сжатого воздуха от операций «просушка осадка», сброс суспензии из коллектора и продувка дренажа предусмотрены в баки фильтрации. Длительность операции – 20÷40 минут.

Регенерация предназначена для восстановления фильтрующей способности фильтровальной перегородки. Регенерация осуществляется за счет подачи воды под высоким давлением на поверхность ткани перегородки. Струи воды удаляют остатки осадка с поверхности салфеток, «пробивают» ткань и, таким образом, удаляют частицы осадка, оставшиеся внутри ткани. Выполнять регенерацию фильтровальных перегородок – 1 раз в смену. Продолжительность регенерации составляет 10÷15 минут.

МФ, МП и регенерации поступают в емкость приема фильтрата. Из этой емкости эти растворы насосами поступают в ёмкость для приема растворов, где смешиваются с МД. После промывки осадок оксалата скандия с влажностью до 20% сгружается в бункер выгрузки, откуда выгружается в поддоны для прокалки.

Прокалка

- *Термическое прокаливание осадка оксалата скандия в муфельной печи;*
- *Охлаждение порошка оксида скандия;*
- *Затаривание оксида урана в металлические контейнеры (бочки).*

Прокалка оксалата скандия проводится в лаборатории в муфельной печи в течении 2÷3 часов и при температуре 600÷800°С. Вода и кислород образующиеся в результате прокаливания удаляются количественно и получается оксид скандия с чистотой, приближенной к 99 масс. %. Каждый контейнер (бочка) перед затариванием маркируется маркером, подписывается его текущий номер и масса тары, и перевозится на узел затаривания. После затарки каждый контейнер взвешивается, дезактивируется, проводится дозиметрический контроль на поверхностное загрязнение, пломбируется пломбой ОТК и перевозится автопогрузчиком на склад готовой продукции.

Контейнера (бочки) с готовой продукцией складывают на площадке в холодном помещении для формирования партии. Готовую партию загружают в морские 20 футовые контейнеры и отправляют для доставки потребителю

Эксплуатация шламонакопителя

Оборотные производственные жидкости, а также технологические разливы, поступают в шламоотстойник, имеющий рабочий объем – 20 м³. Шламоотстойник используемый производством, имеет два основных назначения: отделение жидкой фазы от твердой под действием сил тяжести и накапливание твердой фракции.

Оборотные растворы по технологическим коммуникациям, в режиме непрерывной подачи, поступают в шламоотстойник, расположенный на производственной площадке рудника «б». Исходные оборотные растворы непрерывно подаются через трубы в начало резервуара. По мере продвижения по шламонакопителю из оборотных растворов происходит осаждение твердой части на дно шламонакопителя. Осветленная жидкость в автоматическом режиме, по верхним и нижним уровням, посредством насосного оборудования с противоположного края шламонакопителя перекачивается в пескоотстойник ВР.

Полное опорожнение шламонакопителя проводят не реже одного раза в два года. Проверка состояния шламонакопителя осуществляется не реже одного раза в шесть месяцев.

Принципиальные аппаратные схемы оборудования и технологических потоков для извлечения Sc из растворов ПВ урана [100, 101] представлены на рисунках 53-55.

6.2 Основные технологические параметры

В таблице 31 приведены основные технологические параметры технологии попутного извлечения скандия. Данные значения носят ориентировочный характер и требует подтверждения при проведении опытных испытаний.

Таблица 31 – Основные технологические параметры технологии извлечения скандия

№	Параметр	Единица измерения	Значения
1	2	3	4
	Исходные данные: - количество рабочих часов в году - концентрация Sc в МСУ	ч мг/дм ³	8 400 0,3
№	Параметр	Единица измерения	Значения
Сорбция I			
1	Концентрация Sc в маточнике сорбции	мг/дм ³	0,03
2	Время сорбции (один цикл)	ч	12,5
3	Часовой поток катионита	м ³ /ч	0,404
4	Расход исходного МСУ (один цикл)	м ³	3 125
5	Количество Sc в в МСУ (в одном цикле)	кг	0,937
6	Количество сорбированного на катионит Sc (за один цикл)	кг	1,012
7	Количество Sc в маточнике сорбции (в одном цикле)	кг	0,093
8	Количество Sc в катионите поступающем на сорбцию (за один цикл)	кг	0,168
9	Насыщение ионита Sc	кг/м ³	0,2
10	Объем катионита в колонне СНК	м ³	40
11	Объем катионита в бункере СНК	м ³	6
12	Объем перегружаемого катионита	м ³	5,0
13	Подача МСУ в колонку СНК	м ³ /ч	250
14	Концентрация H ₂ SO ₄ в МСУ	г/дм ³	3
15	Концентрация H ₂ SO ₄ в подкисленном МСУ	г/дм ³	15
16	Степень извлечения Sc из МСУ	%	90
Кислотная отмывка (от примесей)			
1	Объем катионита в колонне	м ³	10
2	Время кислотной отмывки (за один цикл)	ч	12,5

Таблица 31– Продолжение

1	2	3	4
3	Объем перегружаемого катионита	м ³	5
4	Расход кислотного раствора (за один цикл)	м ³	5,05
5	Концентрация H ₂ SO ₄ в кислотном растворе	г/дм ³	110
6	Расход H ₂ SO ₄ (за один цикл)	кг	556,5
7	Расход H ₂ SO ₄ (за один цикл)	м ³	0,305
8	Расход H ₂ O (за один цикл)	м ³	4,75
9	Концентрация Sc в маточнике отмывки	мг/дм ³	2,68
10	Концентрация Sc в катионите	кг/ м ³	0,197
11	Количество Sc в маточнике кислотной отмывки (за один цикл)	кг	0,0136
12	Количество Sc в катионите после кислотной отмывки (за один цикл)	кг	0,9984
13	Параметр Т:Ж		1:1
Водная промывка (от избыточной кислотности)			
1	Объем катионита в колонне	м ³	10
2	Время кислотной промывки (за один цикл)	ч	12,5
3	Объем перегружаемого катионита	м ³	5
4	Расход H ₂ O (за один цикл)	м ³	7,59
5	Концентрация Sc в катионите после водной промывки	кг/м ³	0,197
6	Концентрация H ₂ SO ₄ в маточнике промывки	г/дм ³	30 ÷ 40
7	Параметр Т:Ж		1:1,5
Десорбция I			
1	Концентрация Na ₂ CO ₃ в ДР	г/дм ³	150
2	Расход Na ₂ CO ₃	кг/ч	36,6
3	Степень десорбции Sc	%	85
4	Содержание Sc в ТД	мг/дм ³	40
5	Подача ДР	м ³ /ч	1,697
6	Объем перегружаемого катионита	м ³	1,0
7	Время десорбции (один цикл)	ч	2,5
8	Концентрация Sc в отдесорбированном катионите	кг/ м ³	0,033
9	Концентрация Sc в ДР	мг/дм ³	1,0
10	Объем катионита на одном реакторе	м ³	1
11	Общий объем Sc на 5 реакторах	м ³	5
12	Емкость для сбора отдесорбированного катионита	м ³	6
13	Количество Sc в отдесорбированном катионите (за пять циклов)	кг	0,1714
14	Количество Sc в ТД (за пять циклов)	кг	0,848
15	Количество Sc в десорбирующем растворе за (пять циклов)	кг	0,021
16	Параметр Т: Ж		1:4,24
Конверсия			
1	Объем катионита в колонне	м ³	10
№	Параметр	Единица измерения	Значения
2	Подача конверсионного раствора	м ³ /ч	0,4
3	Время конверсии	ч	12,5
4	Концентрация H ₂ SO ₄ в конверсионном растворе	г/дм ³	10
5	Расход H ₂ SO ₄ (за один цикл)	кг/ч	50,6
6	Расход H ₂ SO ₄ (за один цикл)	м ³ /ч	0,03
7	Расход H ₂ O (за один цикл)	м ³	5,02
8	Объем перегружаемого катионита	м ³	5
9	Концентрация Sc в маточнике конверсии	мг/ дм ³	0,57
10	Концентрация Sc в катионите после конверсии	кг/ м ³	0,033
11	Количество Sc в катионите после конверсии (за один цикл)	кг	0,168
12	Количество Sc в маточнике конверсии (за один цикл)	кг	0,0034
13	Параметр Т: Ж		1:1
Сорбция II			
1	Концентрация Sc в маточнике сорбции	мг/дм ³	1,0
2	Часовой поток анионита	м ³ /ч	0,172
3	Время сорбции (один цикл)	ч	14,7

Таблица 31– Продолжение

1	2	3	4
4	Расход ТД I (один цикл)	м ³	24,9
5	Количество Sc в ТД I (в одном цикле)	кг	0,99785
6	Количество сорбированного на анионит Sc (за один цикл)	кг	1,015
7	Количество Sc в маточнике сорбции (в одном цикле)	кг	0,02485
8	Количество Sc в анионите, поступающем на сорбцию (за один цикл)	кг	0,042
9	Насыщение анионита по Sc	кг/м ³	0,4
10	Объем анионита в колонне СНК	м ³	10
11	Объем анионита в бункере СНК	м ³	3
12	Объем перегружаемого анионита	м ³	2,52
13	Подача ТД I в колонку СНК	м ³ /ч	1,697
14	Степень извлечения Sc из ТД I	%	97,6
Водная промывка			
1	Объем анионита в колонне	м ³	5
2	Время кислотной промывки (за один цикл)	ч	14,7
3	Объем перегружаемого катионита	м ³	2,52
4	Расход H ₂ O (за один цикл)	м ³	2,52
5	Концентрация Sc в катионите после водной промывки	кг/м ³	0,4
6	Емкость для сбора промытого насыщенного анионита	м ³	3
7	Параметр Т:Ж		1:1
Десорбция II			
1	Концентрация в ДР: - H ₂ SO ₄ - NO ₃ ⁻	г/дм ³	20 120
2	Расход NH ₄ NO ₃	кг/ч	16,66
3	Степень десорбции Sc	%	96,5
4	Содержание Sc в ТД II	мг/дм ³	200
5	Подача ДР	м ³ /ч	0,33
6	Объем перегружаемого анионита	м ³	0,504
7	Время десорбции (один цикл)	ч	2,94
8	Концентрация Sc в отдесорбированном анионите	кг/ м ³	0,020
9	Концентрация Sc в ДР	мг/дм ³	3,23
10	Объем анионита на одном реакторе	м ³	1
11	Общий объем анионита на 3 реакторах	м ³	3
12	Емкость для сбора отдесорбированного анионита	м ³	3
13	Количество Sc в отдесорбированном анионите (за пять циклов)	кг	0,05
14	Количество Sc в ТД (за пять циклов)	кг	0,98
15	Количество Sc в десорбирующем растворе за (пять циклов)	кг	0,015
16	Параметр Т: Ж		1:1,93
Денитрация II			
1	Объем анионита в колонне	м ³	10
2	Подача ДНР	м ³ /ч	0,25
№	Параметр	Единица измерения	Значения
3	Время денитрации	ч	4,9
4	Концентрация H ₂ SO ₄ в конверсионном растворе	г/дм ³	50
5	Расход H ₂ SO ₄ (за один цикл)	кг	63,4
6	Расход H ₂ SO ₄ (за один цикл)	м ³	0,035
7	Расход оборотного раствора (за один цикл)	м ³	1,23
8	Объем перегружаемого анионита	м ³	0,84
9	Концентрация Sc в маточнике денитрации	мг/дм ³	3,7
10	Концентрация Sc в анионите после денитрации	кг/ м ³	0,017
11	Количество Sc в ДНР (за три цикла)	кг	0,0055
12	Количество Sc в анионите после денитрации (за три цикла)	кг	0,042
13	Количество Sc в маточнике денитрации (за три цикла)	кг	0,0135
14	Параметр Т: Ж		1:1,5
Осаждение оксалата Sc			
1	Подача ТД II	м ³ /ч	0,33
2	Концентрация скандия в ТД II	мг/дм ³	200

Таблица 31– Продолжение

1	2	3	4
3	Время осаждения	ч	2 ÷ 2,5
4	Объем реактора для осаждения Sc	м ³	2
5	Количество Sc, поступающего на осаждение (за 1 цикл осаждения)	кг	0,4
6	Количество Sc, поступающего с осаждающим раствором (за 1 цикл осаждения)	кг	0,0006
7	Подача оксалата (за 1 цикл осаждения)	м ³ /ч	0,071
8	Расход оксалата (за 1 цикл осаждения)	кг	1,71
9	Концентрация оксалата	г/дм ³	4
10	Величина значения pH процесса осаждения	ед. pH	3,3 -3,6
11	Объем дозирующей станции оксалата	м ³	0,25
12	Скорость вращения мешалки	об/мин	высокая
13	Температура процесса осаждения	°С	20 ÷ 35
14	Концентрация Sc в маточнике осаждения	мг/дм ³	1,5
15	Степень осаждения	%	99,9
Фильтрация			
1	Нутч-фильтр для фильтрации (режим работы)		период.
2	Давление процесса фильтрации	бар	5,0 ÷ 5,5
3	Объем разовой подачи пульпы на фильтрацию	м ³	3 ÷ 5
4	Количество Sc в пульпе (за 1 цикл фильтрации)	кг	0,5 ÷ 0,835
5	Объем маточника фильтрации	м ³ /ч	0,397
6	Концентрация Sc в маточнике фильтрации	г/дм ³	1,5
7	Количество Sc в маточнике фильтрации (за 1 цикл фильтрации)	кг	0,0075
8	Подача воды на промывку и регенерацию (за 1 цикл фильтрации)	м ³ /ч	≈ 0,01
9	Объем маточника промывки и регенерации (за 1 цикл фильтрации)	м ³ /ч	≈ 0,01
10	Время регенерации	ч	0,1 ÷ 0,25
11	Подача сжатого воздуха на продувку осадка	бар	6 ÷ 7
12	Количество Sc в получаемом кеке	кг/ч	0,066
13	Влажность осадка	%	≈ 20
14	Продолжительность фильтрации	ч	1,5
Прокалка			
1	Выход Sc ₂ O ₃	кг/ч	0,101
2	Температура прокалки	°С	600 ÷ 800
3	Время прокалки	ч	2-3
Шламонакопитель			
1	Объем шламонакопителя	м ³	20
2	Количество поступающих растворов:		
	- маточник отмывки	м ³ /ч	0,404
	- маточник промывки	м ³ /ч	0,779
	- маточник конверсии	м ³ /ч	0,404
3	Количество Sc в растворах:		
	- маточник отмывки	кг/ч	≈ 0,001
	- маточник промывки	кг/ч	
	- маточник конверсии	кг/ч	≈ 0,00023
4	Объем поступающих растворов	м ³ /ч	1,58
5	Количество Sc, поступающего в шламонакопитель	кг/ч	0,0013
6	Объем подачи растворов в пескоотстойник	м ³ /ч	251,58
7	Количество Sc, подаваемого в пескоотстойник	кг/ч	0,0088

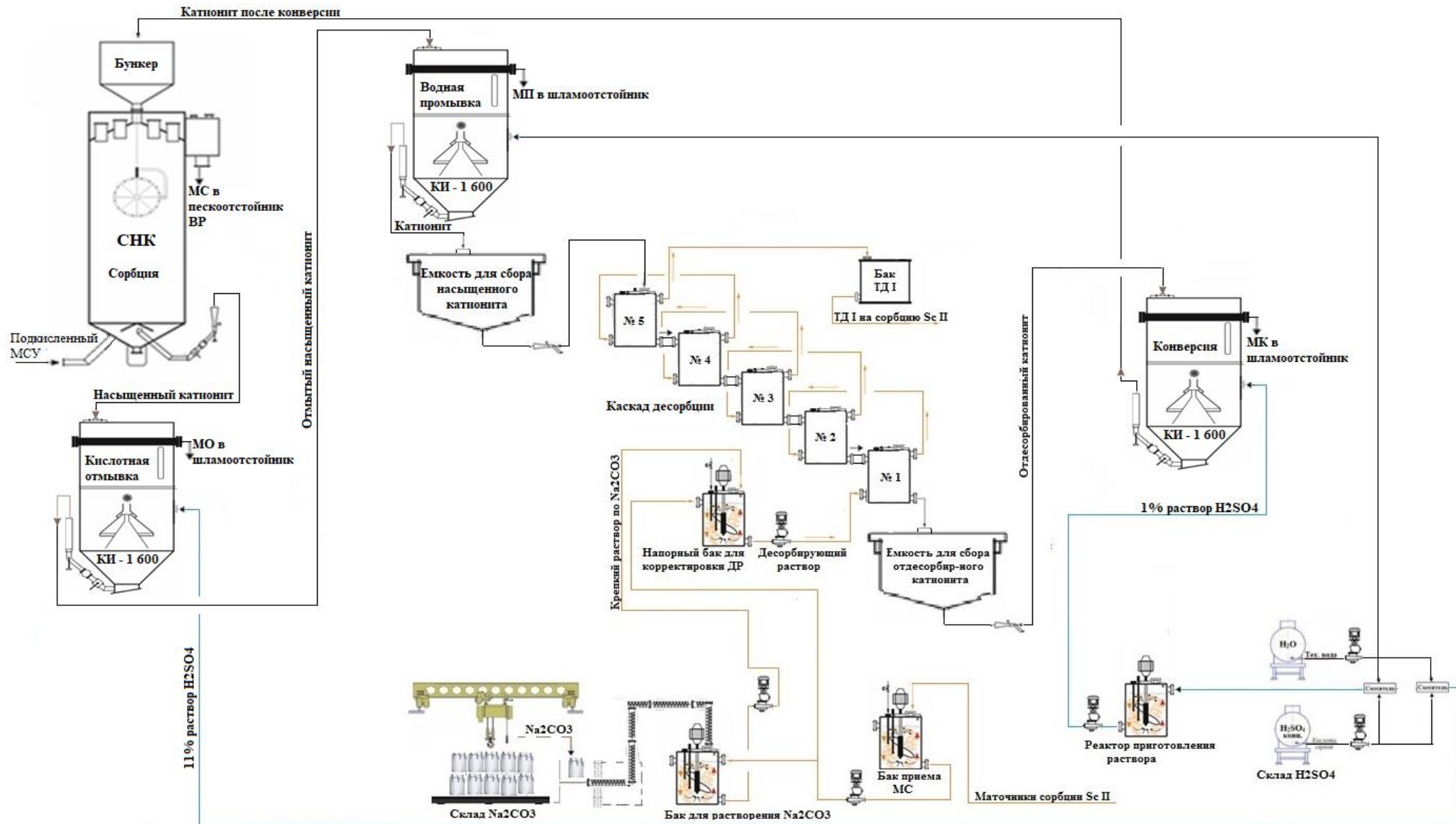


Рисунок 53– Принципиальная аппаратная схема технологии извлечения скандия (I этап концентрирования) из маточников сорбции урана

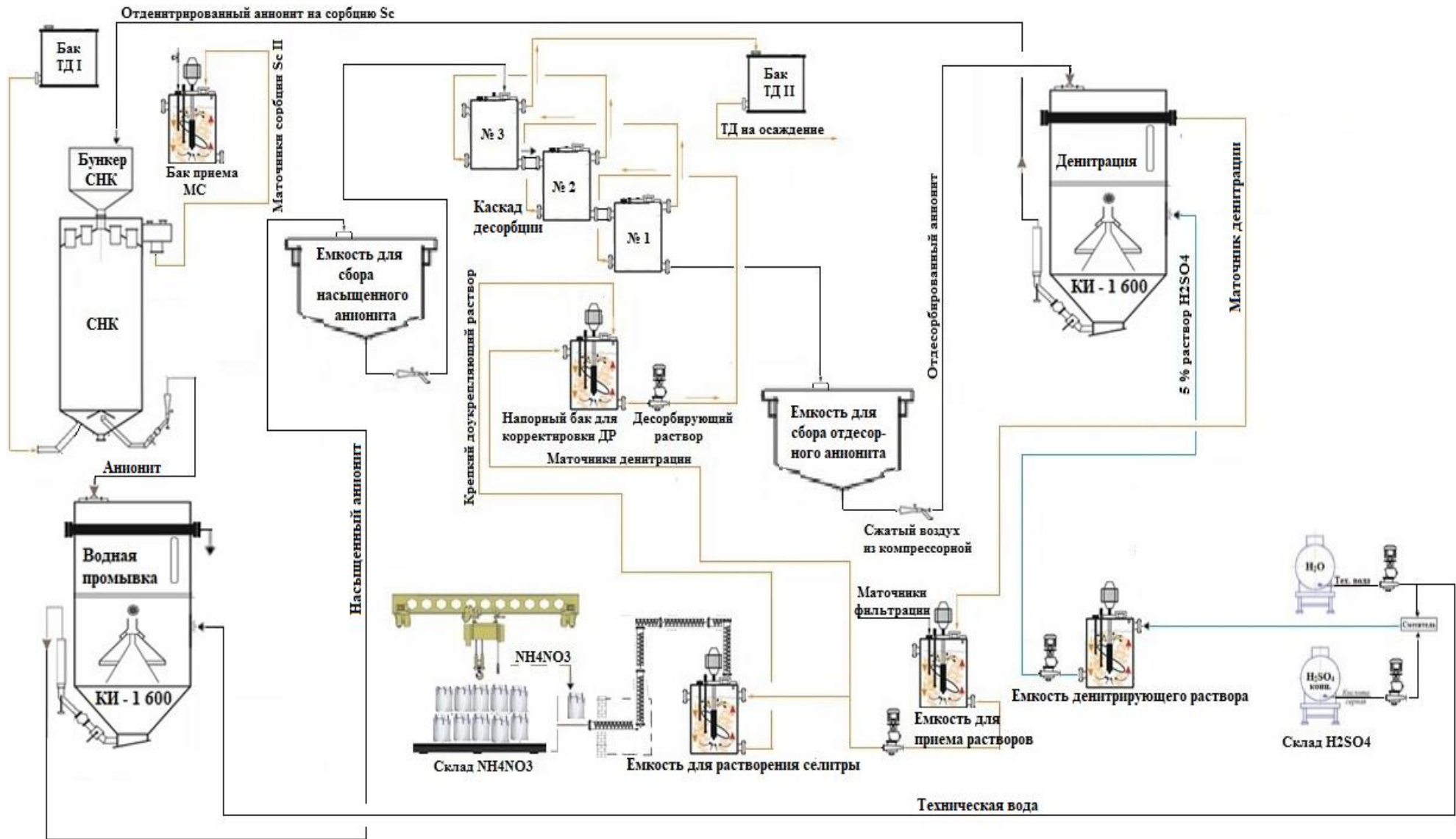


Рисунок 54 – Принципиальная аппаратная схема технологии извлечения скандия (II этап концентрирования) из маточников сорбции урана

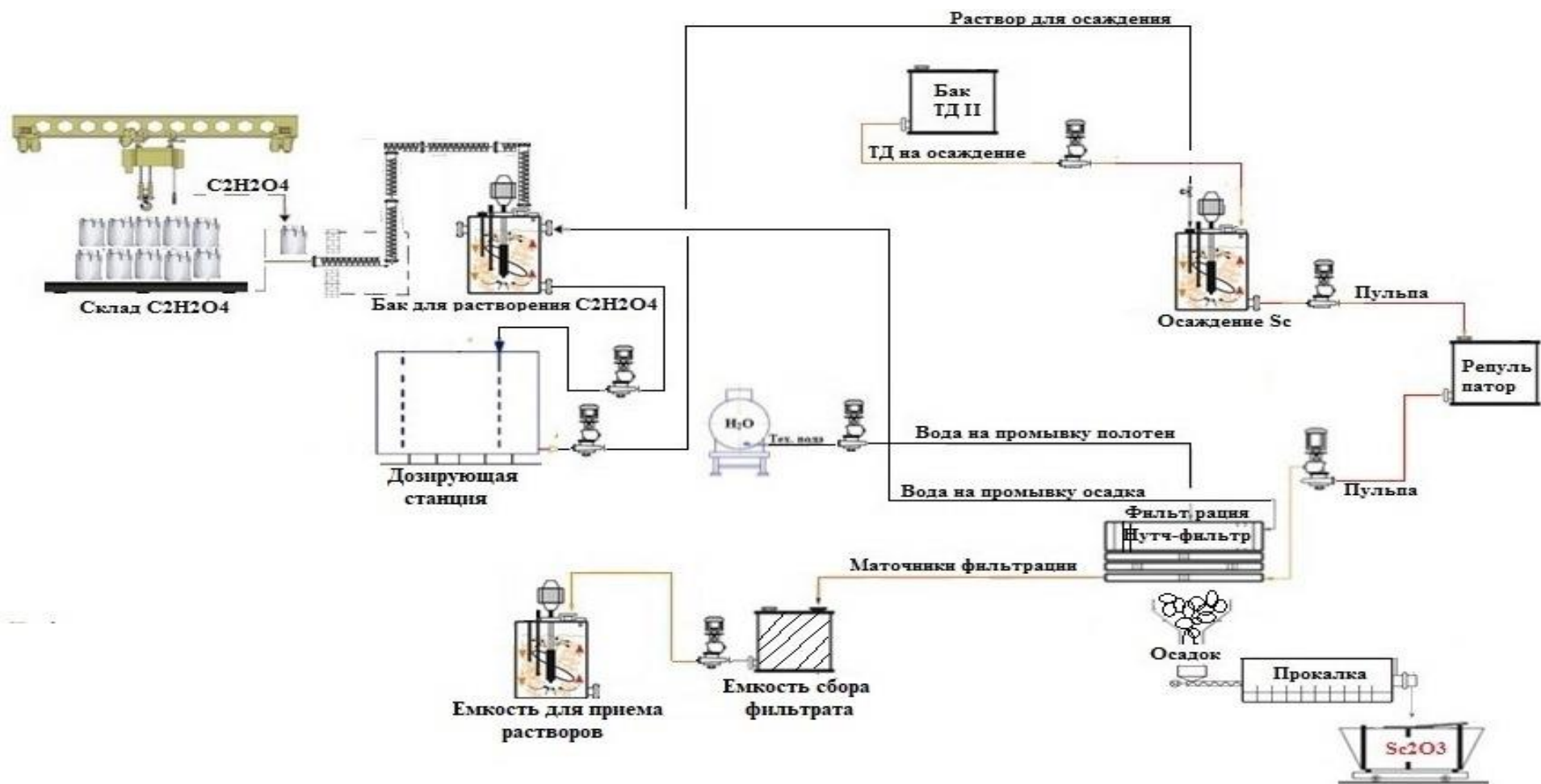


Рисунок 55 – Принципиальная аппаратная схема технологии извлечения скандия (III этап концентрирования) из маточников сорбции урана

На рисунке 56 представлена принципиальная схема годовых технологических потоков при переработке маточников сорбции урана.

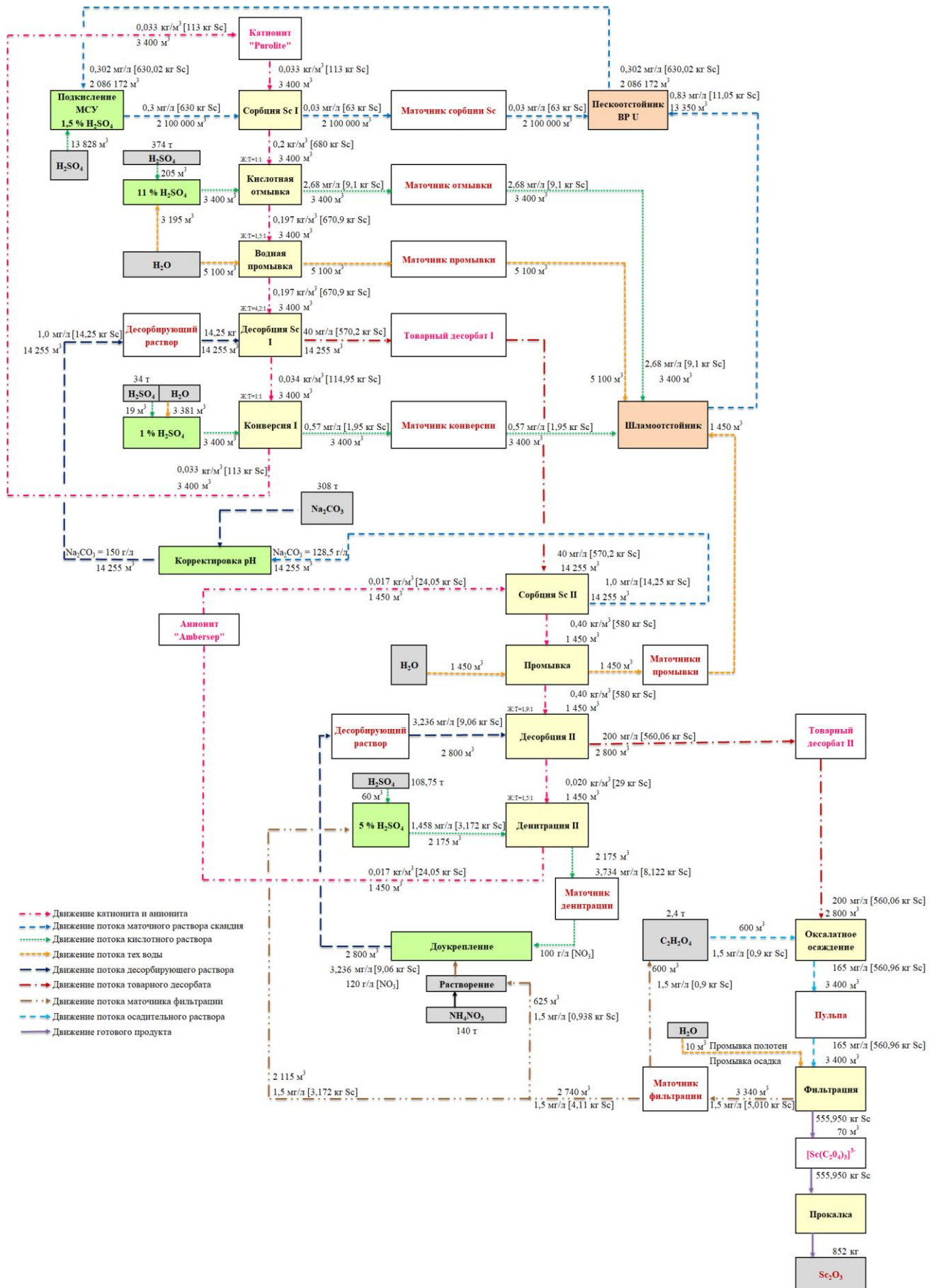


Рисунок 56– Технологическая схема извлечения скандия из МСУ

Глава 7 Технико- экономическая оценка разработанной технологии

Предварительный технико-экономический расчет

Для расчета была принята средняя прогнозная цена оксида скандия 3274 \$/кг. При этом цена постепенно растет с 2491 \$/кг в первый год проекта до 3491 \$/кг на 8-й год проекта (Рисунок 57). Данный тренд отражает ожидаемый баланс спроса и предложения на рынке скандия, который обусловлен многократным повышением спроса на скандий со стороны высокотехнологичных компаний.



Рисунок 57 – Цена оксида скандия, использованная для ТЭР

Как уже указывалось ранее, несмотря на фактическую возможность извлекать из недр 40 % имеющегося скандия, а также предполагаемые обязательства (согласно необходимому контракту) по извлечению максимального количества попутного компонента, рационально ограничить объем перерабатываемых растворов до 250 м³/ч. Данная мера несколько повысит производственную себестоимость, но значительным образом снизит риски – главным образом, маркетинговые, поскольку рынок скандия наименее освещен и предсказуем. При таком способе степень извлечения скандия из урановой руды составит около 5 %.

Основное и вспомогательное оборудование.

В таблице 32 приведен перечень и ориентировочная стоимость оборудования. Стоимость оборудования включает в себя затраты на изготовление, монтаж и обвязку технологическими трубопроводами.

Таблица 32 – Капитальные затраты участка по извлечению скандия

№ п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Техническая характеристика	Стоимость с НДС, тенге
1	2	3	4	5
Сорбция I				
1	Сорбционная колонна (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 40 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 990 мм, h = 6 370 мм, Q = 250 м ³ /ч, m = 8 600 кг	54 433 100
2	Бункер СНК (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 6 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 240 мм, h = 1 995 мм, m = 802 кг	7 950 500

Таблица 32 –Продолжение

1	2	3	4	5
3	Насос центробежный марки Sulzer в ЦНС для подачи исходного МСУ, кислотостойкий	2		2 000 000
4	Уровнемер	1		520 000
5	Расходомер	1		960 000
Кислотная отмывка (от примесей) катионита				
1	Колонна КИ – 1 600 (изготовитель ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 10 м ³ , марка стали «10X17H13M2T», d = 1 603 мм, h = 5 030 мм, Q = 2 ÷ 3 м ³ /ч, m = 2 150 кг	19 730 600
2	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	2	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	1 200 000
3	Смеситель серной кислоты из пропилена (самодельный)	1	d = 75 мм (патрубок), V = 0,3 м ³ , марка стали «10X17H13M2T»	300 000
4	Уровнемер	1		520 000
5	Расходомер	1		960 000
Водная промывка катионита				
1	Колонна КИ – 1 600 (ТОО «Машзавод, г. Усть-Каменогорск)	1	V = 10 м ³ , марка стали «10X17H13M2T», d = 1 603 мм, h = 5 030 мм, Q = 2 ÷ 3 м ³ /ч, m = 2 150 кг	19 730 600
2	Емкость для сбора насыщенного катионита (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 6 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 240 мм, h = 1 995 мм, m = 802 кг	7 380 300
3	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	2	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	1 200 000
4	Уровнемер	1		520 000
5	Расходомер	1		960 000
Десорбция I				
1	Реактор для десорбции (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	5	V = 1 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 1 100 мм, h = 1 270 мм, Q = 1 ÷ 2 м ³ /ч, m = 140 кг	17 728 500
2	Емкость для сбора отдесорбированного катионита (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 6 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 240 мм, h = 1 995 мм, m = 802 кг	7 380 300
3	Бак приема ТД (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 8 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 300 мм, h = 2 530 мм, m = 2 190 кг	12 870 400
4	Напорный бак для корректировки ДР (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 8 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 300 мм, h = 2 530 мм, m = 2 190 кг	12 870 400
5	Бак приема МС II	1	V = 8 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 300 мм, h = 2 530 мм, m = 2 190 кг	12 870 400
6	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	2	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	1 200 000
7	Уровнемер	6		3 120 000
8	Расходомер	2		1 920 000
Конверсия				

Таблица 32 –Продолжение

1	2	3	4	5
1	Колонна КИ – 1 600 (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 10 м ³ , марка стали «10X17H13M2T», d = 1 603 мм, h = 5 030 мм, Q = 2 ÷ 3 м ³ /ч, m = 2 150 кг	19 730 600
2	Реактор для приготовления конверсионного раствора	1	V = 5 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 1 800 мм, h = 2 220 мм, Q = 1 ÷ 2 м ³ /ч, m = 700 кг	7 480 300
3	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	4	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	2 400 000
4	Смеситель серной кислоты из пропилена (самодельный)	1	d = 75 мм (патрубок), V = 0,3 м ³ , марка стали «10X17H13M2T»	300 000
5	Уровнемер	1		520 000
6	Расходомер	4		3 840 000
Узел растворения соды				
1	Бак контактный с мешалкой для растворения соды (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 5 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 1 800 мм, h = 1 580 мм, Q = 1 ÷ 2 м ³ /ч, m = 1 370 кг	11 850 700
2	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	1	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	600 000
3	Расходомер	1		960 000
Сорбция II				
1	Сорбционная колонна (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 10 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 990 мм, h = 1 595 мм, Q = 2 м ³ /ч, m = 2 150 кг	22 320 700
2	Бункер СНК (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 3 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 240 мм, h = 1 000 мм, m = 400 кг	5 160 800
3	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	2	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	1 200 000
4	Уровнемер	1		520 000
5	Расходомер	1		960 000
Водная промывка				
1	Колонна КИ – 1 600 (ТОО «Машзавод, г. Усть-Каменогорск)	1	V = 5 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 1 603 мм, h = 2 515 мм, Q = 0,5 ÷ 1,0 м ³ /ч, m = 1 075 кг	9 860 800
2	Емкость для сбора насыщенного анионита (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 3 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 240 мм, h = 1 000 мм, m = 400 кг	4 860 200
3	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	2	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	1 200 000
4	Уровнемер	1		520 000
5	Расходомер	1		960 000
Десорбция II				
1	Реактор для десорбции (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	3	V = 1 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 1 100 мм, h = 1 270 мм, Q = 0,3 ÷ 0,35 м ³ /ч, m = 140 кг	1 0 637 100

Таблица 32 –Продолжение

1	2	3	4	5
2	Емкость для сбора отдесорбированного катионита (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 3 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 240 мм, h = 1 000 мм, m = 400 кг	4 860 200
3	Бак приема ТД II (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 5 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 300 мм, h = 1 580 мм, m = 1 370 кг	9 400 800
4	Напорный бак для корректировки ДР (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 2 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 300 мм, h = 632 мм, m = 548 кг	3 750 300
5	Емкость приема растворов (маточников фильтрации)	1	V = 5 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 240 мм, h = 1 660 мм, m = 668 кг	7 480 300
6	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	4	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	2 400 000
7	Уровнемер	6		3 120 000
8	Расходомер	2		1 920 000
Денитрация II				
1	Колонна КИ – 1 600 (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 10 м ³ , марка стали «10X17H13M2T», d = 1 603 мм, h = 5 030 мм, Q = 2 ÷ 3 м ³ /ч, m = 2 150 кг	19 730 600
2	Емкость для приготовления ДР	1	V = 2 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 2 300 мм, h = 665 мм, m = 268 кг	3 750 300
3	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	4	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	2 400 000
4	Смеситель серной кислоты из пропилена (самодельный)	1	d = 75 мм (патрубок), V = 0,3 м ³ , марка стали «10X17H13M2T»	300 000
5	Уровнемер	1		520 000
6	Расходомер	4		3 840 000
Узел растворения аммиачной селитры				
1	Бак контактный с мешалкой для растворения селитры (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	V = 5 м ³ , марка стали «12X18H10T», d = 1 800 мм, h = 1 580 мм, Q = 1 ÷ 2 м ³ /ч, m = 1 370 кг	11 850 700
2	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	1	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	300 000
3	Расходомер	1		960 000
Осаждение				
1	Реактор для осаждения скандия	1	V = 2 м ³ , марка стали «10X17H13M2T», d = 1 400 мм, h = 1 540 мм, Q = 0,3 ÷ 0,35 м ³ /ч, m = 280 кг	5 470 800
2	Регулятор	1	V = 2 м ³ , марка стали «10X17H13M2T», d = 1 400 мм, h = 1 540 мм, Q = 0,3 ÷ 0,35 м ³ /ч, m = 280 кг	5 230 600
3	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	4	Q = 5 м ³ /ч, H = 10 м, N = 2,0 кВт, m = 30 кг	2 400 000
4	Расходомер	2		1 920 000

Таблица 32 –Продолжение

1	2	3	4	5
Узел растворения оксалата				
1	Бак контактный с мешалкой для растворения оксалата (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	$V = 5 \text{ м}^3$, марка стали «12Х18Н10Т», $d = 1\,800 \text{ мм}$, $h = 2\,220 \text{ мм}$, $Q = 1 \div 2 \text{ м}^3/\text{ч}$, $m = 700 \text{ кг}$	11 850 700
2	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	1	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 10 \text{ м}$, $N = 2,0 \text{ кВт}$, $m = 30 \text{ кг}$	600 000
3	Расходомер	1		960 000
Фильтрация				
1	Нутч-фильтр (ООО «НПК «Русредмет», г. Санкт-Петербург, РФ)	1	$S_{\text{фильтрации}} = 0,15 \text{ м}^2$, полипропилен, $B = 560 \text{ мм}$, $L = 700 \text{ мм}$, $H = 930 \text{ мм}$, 50 кг	3 732 300
2	Ёмкость сбора фильтрата (ТОО «Машзавод», г. Усть-Каменогорск)	1	$V = 5 \text{ м}^3$, марка стали «12Х18Н10Т», $d = 1\,800 \text{ мм}$, $h = 1\,665 \text{ мм}$, $Q = 1 \div 2 \text{ м}^3/\text{ч}$, $m = 670 \text{ кг}$	7 480 300
3	Насос центробежный марки «Grundfos» (Германия), кислотостойкий (или его аналоги)	4	$Q = 5 \text{ м}^3/\text{ч}$, $H = 10 \text{ м}$, $N = 2,0 \text{ кВт}$, $m = 30 \text{ кг}$	2 400 000
	Расходомер	2		1 920 000
Прокалка				
1	Муфельная печь марки SNOL 7,2/1100L (до $1\,100 \text{ }^\circ\text{C}$., керамическая камера, электронный терморегулятор)	1	Объем камеры, $7,2 \text{ л}$, $B = 195 \text{ мм}$, $L = 295 \text{ мм}$, $H = 120 \text{ мм}$, 50 кг , $3,3 \text{ кВт/ч}$	835 560
Промежуточный итог затрат на оборудование участка				373 385 260
Магистраль трубопроводов				37338526
Автоматизация процесса				74677052
Автопогрузчик для перевозки хим реагентов				4 000 000
Шламонакопитель				18669263
Неучтенные расходы 10 %				37 338 526
Итого затрат на оборудование участка				541 408 627
Аналитическое оборудование: - атомно-эмиссионный спектрометр; - РФА спектрометр				56 700 000 54 600 000
Фосфорсодержащая смола (Purolite MTS9580) 96 м^3 (набух.)				1 857 600 000
Анионит Ambersep 920U 37 м^3 (набух.)				74 000 000
Затраты подготовительного периода (ТЭО, регламент, проектирование участка)				105 000 000
Строительство зданий и сооружений: - участок переработки растворов (70 м^2); - склад (100 м^2) химических реагентов				239 400 000 25 200 000
Инжиниринг				25 200 000
Всего:				2 979 108 627

С учетом затрат подготовительного периода общая сумма капитальных затрат составит \$ **6 928 159**. Также необходимо учесть, что при запуске

потребуется инвестиции в оборотные средства (100 дней x OpEx/день, OpEx-операционные затраты), по истечении срока эксплуатации установки эти средства будут возвращены.

Эксплуатационные расходы. Исходя из годового объема перерабатываемых растворов был проведен ориентировочный расчет затрат сырья и материалов из расчета годовой работы установки. Результаты расчетов сведены в таблицу 33.

Таблица 33 – Годовые затраты на реагенты и материалы

№ п/п	Наименование	Годовой расход, т	Годовые затраты
1	Серная кислота 92.5 %	516,75	\$36 052
2	Карбонат натрия	308	\$100 279
3	Аммиачная селитра	140	\$30 930
4	Дигидрат щавелевой кислоты	2,4	\$6 474
5	Ионообменная смола (катионит)	3,95 (м ³)	\$177,75
6	Тех.вода	13 136 (м ³)	\$152,7
7	Неучтенные расходы 15 %		\$26 109
	Итого за год:		\$ 200 175

В таблице 34 приведены годовые затраты на электроэнергию.

Таблица 34 – Годовые затраты на электроэнергию

№ п/п	Наименование	Годовой расход, МВт-ч	Годовые затраты
1	Электричество (насосы, э/дв. освещение)	2500	\$152 500
	Итого		\$152 500

Рабочий период делится на две вахты, в каждой из которых существует две смены. Для реализации проекта необходим административно-управленческий персонал, рабочий график которого составляет 8-ми часовой рабочий день при 5-ти дневной рабочей неделе. В таблице 35 приведены годовые затраты на персонал.

Таблица 35 – Годовые затраты на персонал

№ п/п	Должность	Количество чел.	Зар. плата	ФОТ (год)
Штатный персонал				
1	Главный технолог	1	\$29 000	\$29 000
2	Лаборант	4	\$11 800	\$47 200
3	Мастер смены	4	\$15 800	\$63 200
4	Аппаратчик	8	\$11 000	\$88 000
	Итого:			\$227 400
	+ Социальный налог (11%)			\$25 000
	Итого с учетом соц. налога:			\$252 400

Прочие производственные расходы включают затраты на ремонт оборудования и расходные материалы. Ориентировочный расчет дан в таблице

36. В таблице 37 приведены годовые затраты на административно-управленческие расходы.

Таблица 36 – Прочие производственные расходы

№	Статья затрат	Сумма
1	Ремонт оборудования и расходные материалы (5% от кап.затрат на оборудование)	\$37 100
	Итого годовой расход:	\$37 100

Таблица 37 – Административно-управленческие расходы

№	Статья затрат	Сумма
1	Административно-управленческие расходы	\$150 000
	Итого:	\$150 000

Годовые эксплуатационные затраты предприятия составят: **\$657 175**. Принимая во внимание предварительных характер расчетов и для упрощения дальнейших вычислений, принимаем неучтенные эксплуатационные расходы (второстепенные налоги: налог на имущество, и пр., и др. затраты) на уровне **10%** от рассчитанного значения. Тогда ожидаемая сумма эксплуатационных затрат, составит **\$722 892**.

Средняя себестоимость без учета амортизации составит ~ **\$1921 за 1 кг** оксида скандия. Объем необходимых инвестиций: в 1-й год \$5,997,100; во 2-й год \$427,600. При 10% ставке дисконтирования NPV (чистая приведенная стоимость) проекта будет \$629,500.

Основные показатели проекта представлены в таблице 38.

Таблица 38 – Основные показатели проекта

№	Наименование	Ед.измерения	Значение
1	Суммарные инвестиции	тыс. \$	6425
2	Среднегодовые эксплуатационные затраты	тыс. \$	1425
3	Средняя себестоимость продукции (без аморти.)	тыс. \$	1922
4	Чистая приведенная стоимость (NPV10%)	тыс. \$	630
5	Внутренняя норма доходности (IRR)	%	12
6	Срок окупаемости (PBP)	лет	6.1
7	Средняя чистая прибыль	тыс. \$	557
8	Отношение суммы чистого денежного потока к инвестициям CCF/Investments)	-	1.3
9	Индекс прибыльности (PI)	-	1.1
10	ROROI (возвратность инвестиционных вложений)	%	9

Как следует из данных расчета, проект обладает умеренной доходностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании данных изучения геологических материалов, исследования состава урановой руды и продуктивных растворов ПСВ, а также анализа мирового рынка металлов показано, что в качестве перспективного компонента для попутного извлечения из промышленных растворов, может рассматриваться скандий.

- Стоимость товарной продукции на мировом рынке, \$ /кг: оксид скандия - 2000-4200; перренат аммония – 900-1200; Σ РЗМ - 20-25.

Наиболее привлекательным по содержанию скандия в МСУ является месторождение «б»;

2. Установлено, что ионит Purolite MTS9580 обладает самой высокой селективностью по отношению к скандию, чем другие сорбенты. СОЕ сорбента Purolite MTS9580 максимальна – 0,049 мг/см³, соответственно коэффициент разделения ($\beta_{Sc/Э}$) и коэффициент распределения ($D_{Э}$) скандия для MTS 9580 больше относительно других смол. Условие предварительного подкисления исходного МСУ до содержания H₂SO₄–15 г/дм³ позволило увеличить обменную емкость Purolite MTS9580 по скандию в 3 раза (200 мг/дм³), по сравнению с TP260, при этом по РЗМ и вредным примесям обменная емкость Purolite MTS9580 существенно ниже, чем у TP260;

3 На основании изучения кинетики сорбции скандия ионитом Purolite MTS9580 из МСУ установлено, что механизм сорбционного процесса имеет сложный характер. Процесс сорбции скандия ионитом Purolite MTS9580 лимитируется гелевой диффузией. Химическая стадия процесса сорбции скандия на катионите Purolite MTS9580 описывается моделью псевдовторого порядка ($R^2 = 0,999$);

4. Предложен механизм сорбции скандия из сернокислых растворов на Purolite MTS9580. Методом ИК-спектроскопии было подтверждено формирование координационной связи между ионами скандия и функциональной группой MTS9580;

5. Выбранный состав десорбирующего раствора (H₂SO₄ – 110 г/дм³, Na₂CO₃ – 150 г/дм³) подтвердил свою эффективность при десорбции скандия с ионита MTS9580. Содержание скандия ~ 40 мг/дм³ в карбонатном десорбате с MTS9580 усредненного состава, против 10 мг/дм³, полученных в десорбате с TP 260; низкое содержание вредных примесей и РЗМ в карбонатном десорбате;

6. Для второго концентрирования применяли анионообменную смолу Ambersep 920U. ПДОЕ достигалась после пропускания 110 уд. объемов раствора, содержание скандия в смоле составляло 420 мг/дм³. Степень концентрирования скандия составила -5,5. Состав товарного десорбата после второго сорбционного концентрирования: Sc - 220 мг/дм³, Al - 0,03 мг/дм³, Fe - 0,07 мг/дм³, Ca - 0,03 мг/дм³, Th – 2,7 мг/дм³, NO₃ - 80 г/дм³;

7. Впервые разработана детальная схема получения Sc₂O₃ с полным материальным балансом, удельными нормами расходов, годовым потреблением реагентов, характеристики всех колонн, потоков, перегрузов. Техничко-экономический расчет разработанной технологической схемы извлечения

скандия из маточных растворов сорбции урана рудника месторождения «б» с учетом внесенных изменений показал умеренную доходность: ожидается получение средней чистой прибыли в размере – 557 000 \$ в год.

Литература

1. Li, Z., Diaz, L. A., Yang, Z., Jin, H., Lister, T. E., Vahidi, E., & Zhao, F. Comparative life cycle analysis for value recovery of precious metals and rare earth elements from electronic waste // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2019. – V. 149. – P. 20-30.
2. Wübbeke J. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry // *Resources, Policy*. – 2013. – V. 38(3). – P. 384-394. doi:10.1016/j.resourpol. 2013.05.005.
3. Li, X. Y., Ge, J. P., Chen, W. Q., & Wang, P. (2019). Scenarios of rare earth elements demand driven by automotive electrification in China: 2018–2030 // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2019. – V.145. – P. 322-331. doi:10.1016/j.resconrec.2019.02.003.
4. Charalampides, G., Vatalis, K. I., Apostoplos, B., & Ploutarch-Nikolas, B. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe // *Procedia Economics and Finance*–2015. – V. 24. – P.126-135. doi:10.1016/s2212-5671(15)00630-9.
5. Jha, R., & Dulikravich, G. S. Solidification and heat treatment simulation for aluminum alloys with scandium addition through CALPHAD approach // *Computational Materials Science* –2020. – V. 182. – P 109749. doi:10.1016/j.commatsci. 2020.109749.
6. Rath, M. K., Kossenko, A., Kalashnikov, A., & Zinigrad, M. Novel anode current collector for hydrocarbon fuel solid oxide fuel cells // *Electrochimica Acta* – 2019. – P. 135271. doi:10.1016/j.electacta. 2019.135271.
7. Qbau, N., Nam, N. D., Ca, N. X., & Hien, N. T. The crack healing effect of scandium in aluminum alloys during laser additive manufacturing // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2020. – V.50. – P. 241-246. doi:10.1016/j.jmapro.2019.12.050.
8. V. Balaram. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geoscience Frontiers* 10. – 2019. – P. 1285- 1303. sci-hub.tw/10.1016/j.gsf. 2018.12.005.
9. Alexander V. Tolstov, Nikolay P. Pokhilenko. New Opportunities for Producing Rare Earth Elements One of the Arctic Raw Material Source // *Journal of Siberian Federal University Chemistry* – 2017. – V. 10(1). – P.125-138.
10. Kamaldeep G. Bhatia, N. K. Bhatt, P. R. Vyas and V. B. Gohel Study of Electron Dispersion of Liquid Rare Earth Metals using Pseudopotential // *3 rd International Conference on Multidisciplinary Research & Practice*. – 2016. – P.284.
11. Purkayastha, B. C., & Pai Verneker, V. R. Study of Chemistry of Scandium on a Tracer Scale with Scandium-46 // *Analytical Chemistry*. – 1959. – V. 31(5). – P. 814-815. doi:10.1021/ac60149a024.
12. Imashuku, S., & Wagatsuma, K. Rapid identification of rare earth element bearing minerals in ores by cathodoluminescence method // *Minerals Engineering*. – 2020. – V. 151. – P. 106317. doi:10.1016/j.mineng.2020.106317.
13. Ganguli, R., & Cook, D. R. Rare earths: A review of the landscape // *MRS Energy & Sustainability*. – 2018. – V. 5. doi:10.1557/mre.2018.7.

14. Faizullina, S., Isaeva, A., Matkarimova, L., & Zhuzbaeva, A. Aspects of sustainable development of industry in Kazakhstan //E3S Web of Conferences. – 2019. –V.135. 04043. doi:10.1051/e3sconf/201913504043.
15. Язиков Е.Г. Минералогия урана. Учебное пособие: Томский политехнический университет . –2010. – С. 170.
16. Project on creating a classifier of lithological types for uranium deposits in Kazakhstan //Journal of Physics: Conference Series. Yan Kuchin et al 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1405 012001. –2019.
17. <https://roskill.com/market-report/rhenium/>.
18. https://secure.kaiserresearch.com/s2/Education.asp?ReportID=771335&_Type=Education&_Title=Metal-Supply-Rhenium.
19. Riesgo García, M. V., Krzemień, A., Manzanedo del Campo, M. Á., Menéndez Álvarez, M., & Gent, M. R. Rare earth elements mining investment: It is not all about China //Resources Policy. –2017. –V. 53. – P. 66–76. doi:10.1016/j.resourpol.2017.05.004.
20. <http://www.baotou-rareearth.com/products.html>.
21. Barakos, G., Gutzmer, J., Mischo, H. Strategic evaluations and mining process optimization towards a strong global REE supply chain. J. Sustain. Min. – 2016. –V.15 (1). P. 26–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsm.2016.05.002>.
22. Argus Media Ltd. Argus Rare Earths Monthly Outlook. –2014. –V.14 (11).
23. W. Wang, Y. P. Chu, Y. Chen. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review, Hydrometallurgy. –2011.– V. 108. Issues 1–2. P.100-108. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.001>
24. Watanabe M., Nagashima K. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – V.33. №10, P. 3604-3608.
25. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства скандия в России и других странах СНГ / Л.З. Быховский, В.В. Архангельская, Л.П. Тигунов, С.И. Ануфриева // Минеральные ресурсы России Экономика и управление. – 2007. – № 5. – С. 16-27.
26. Беликова Г.И. К геохимии скандия и его полных структурных аналогов. Часть 1 // Геологический сборник. ИГ УНЦ РАН. –2014. № 11. –С. 153–158.
27. Y. Kuchin, K. Yakunin, E. Mukhamedyeva and R. Mukhamedyev. Project on creating a classifier of lithological types for uranium deposits in Kazakhstan //Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – P. 1405. doi:10.1088/1742-6596/1405/1/012001.
28. <https://investorintel.com/sectors/technology-metals/technology-metals-intel/light-weighting-of-vehicles-using-aluminium-scandium-alloys-can-reduce-costs-increasing-range-and-reduce-emissions/?print=print>.
29. Viktor A. Scandium: Compounds, Productions and Applications //ProQuest Ebook Central. – 2019. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/rsl-ebooks/detail.action?docID=3017784>.
30. N. M. Shokobayev, C. Bouffier, T. S. Dauletbaev. Rare earth metals sorption recovery from uranium in situ leaching process solutions // Rare Met. –2015. –V. 30. (3). –P. 195–201. DOI 10.1007/s12598-014-0237-z.

31. Hongbin Qiu, Mengliang Wang, Yingming Xie, Jianfeng Song, Tao Huang, Xue-Mei Li, Tao He. From trace to pure: Recovery of scandium from the waste acid of titanium pigment production by solvent extraction // *Process Safety and Environmental Protection*. –2019. –V. 121. –P. 118-124.
32. Huaping N, Yabing W, Zeyuan Zh, Yamin D, Xiaoqi S. Recovery of scandium from leaching solutions of tungsten residue using solvent extraction with Cyanex 572 // *Hydrometallurgy*. –2018. –V.175. – P. 117-123.
33. O. V. Petrakova, A. G. Suss, S. N. Gorbachev, A. V. Panov. Improved Technology of Scandium Recovery from Solutions of Bauxite Residue Carbonation Leaching // *Light Metals*. – 2019. – P. 1407-1413.
34. E. M. Peters, Ş. K. Carsten Dittrich, K. Forsberg. Recovery of Scandium by Crystallization Techniques // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2019. –V. 5:48. — P.5625. <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00210-4>.
35. Li, D.Q., Wan, X., Lin, D., Xie, Y., Lin, S., Wang, Z., Li, Y., Ji, E. Extraction separation of rare earth elements, scandium and thorium with mono (2-ethyl hexyl)2-ethyl hexyl phosphonate (HEH(ЕHP)) // In: Duykaerts, G. (Ed.), *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC '80*, 3. Liege, Belgium. –1984. – P.80-202.
36. C.Liao, J.Jia, Y. Zhang, G.Xu, C.Yan, B. Li, G. Xu. Extraction of scandium from ion-adsorptive rare earth deposit by naphthenic acid // *Journal of Alloys and Compounds*. –2001.–V. 323-324. –P. 833-837.
37. М.С. Дориомедов, Д.В. Севастьянов, Е.А. Шейн Технологические, институциональные и экономические тенденции в отрасли редких и редкоземельных металлов (обзор) // *Жаропрочные сплавы и стали, труды ВИАМ*. –2019. – №7. –С. 79. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-3-11.
38. Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2015. –Т. 15. Вып.4. УДК 66.081:54.131-145.11.
- 39 Рычков В.Н., Е. В. Кириллов, С. В. Кириллов, Г. М. Буньков, М. С. Боталов, Н.А. Попонин., Смирнов А. Л. Способ извлечения скандия из скандийсодержащего продуктивного раствора. Патент RU 2 612 107 С2. Опубл. 02.03.2017г.
40. О.Ф. Петухов, Б.Т. Рузиев, У.З. Шарафутдинов. Извлечение редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания урана. ГИАБ // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. –2021. –V (1). – P.58-67. DOI: 10.25018/0236-1493-2021-1-0-58-67.
41. Г.Э.Исмаилович, Т.А. Владимирович, Г.В. Георгиевич. Патент на изобретение № 2613246 С1. Способ извлечения скандия из продуктивных растворов, АО “Гипроцветмет”. – 2017.
42. Смирнов А.Л., Титова С.М., Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Попонин Н.А., Свирский И.А. Сорбционное извлечение скандия фосфорсодержащими ионитами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. –2016. –Т. 16. № 4, УДК 661.183.123.4:546.63.

43. Рычков В.Н., Е. В. Кириллов, С. В. Кириллов, Г. М. Буньков, М. С. Боталов, Н.А. Попонин. Способ получения концентрата скандия из скандийсодержащего раствора. Патент RU 2612107С2. Бюл. №7. Оpubл. 03.02.2017г.
44. Рычков В.Н., Е. В. Кириллов, С. В. Кириллов, Г. М. Буньков, М. С. Боталов, Н.А. Попонин, А.Л. Смирнов. Способ получения концентрата скандия из скандийсодержащего раствора. Патент RU 2613238 С2. Бюл. №8, опубл. 15.03.2017г.
45. Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В. Буньков Г.М. Способ получения концентрата скандия из скандийсодержащего раствора. Патент RU 2684663 С1. Бюл. №11. Оpubл. 11.04.2019г.
46. Нечаев А. В, Шестаков С.В., Сибилев А.С., Смирнов А.В. Способ извлечения концентрата скандия из скандийсодержащих кислых растворов, RU 2685833. Оpubл. 12.04.2019.
47. Кукушкин Ю. М., Горохов Д. С., Попонин Н. А., Казанцев В.П. Способ извлечения скандия из скандийсодержащих растворов, твердый экстрагент (ТВЭКС) для его извлечения и способ получения ТВЭКСа. Патент RU №2417267 С1. Оpubл. 27.04.2011 г.
48. Анашкин В.С.; Кудрявский Ю.П.; Казанцев В.П.; Трапезников Ю.Ф.; Яценко С.П.; Диев В.Н. Способ извлечения скандия из растворов переработки техногенного сырья., патентообладатель - ЗАО «Экология и комплексная технология редких элементов и металлургических производств». Патент RU №2176680 С1.
49. Кудрявский Ю.П., Анашкин В.С., Казанцев В.П., Трапезников Ю.Ф., Смирнов А.Л., Стрелков В.В. Способ переработки скандийсодержащих растворов. Патент RU №2196184. Оpubл. 10.12.2001.
50. Коровин В.Ю. и др. Переработка отходов титано-магниевого производства с извлечением скандия твердым экстрагентом //Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1994. - №3. –С.25-31.
51. Безродный С. А., Краснораменский И. В., Белоусов А. И., Коряков В. Б., и др., патентообладатель - Соколова Юлия Васильевна (RU). Патент RU №2037548., С22В59/00. Способ получения фторидного скандиевого продукта из растворов или пульп сложного солевого состава.
52. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия — М.: Эдиториал УРСС. – 2001. –512 с.
53. В.А. Крюков, В.А. Яценко, Я.В. Крюков Редкоземельная промышленность – реализовать имеющиеся возможности //Горная Промышленность. – 2020. –V. 5. DOI 10.30686/1609-9192-2020-5-68-84.
54. Goodenough K.M., Wall F., Merriman D. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. Natural Resources Research //https://mining-media.ru/ru/article/newtech/16121-redkozemel-naya-promyshlennost-realizovat-imeyushchiesya-vozmozhnosti. – 2018. –V. 27(2). –P. 201–216. DOI: 10.1007/s11053-017-9336-5.
55. A. Belosludtsev, Y. Yakimov, R. Mroczynski, S. Stanionytė, M. Skapas, D. Buinovskis, N. Kyžas. Kerry. Effect of annealing on optical, mechanical, electrical

properties and structure of scandium oxide films. *physica status solidi*. –2019. – V.216. DOI: 10.1002/pssa.201900122.

56. D. Cheikh, K. Lee, W. Peng, A. Zevalkink, J.- P. Fleurial, S.K. Bux. Thermoelectric Properties of Scandium Sesquiteroxide // *Materials*. –2019. – V.12 (5). –P. 734. doi:10.3390/ma12050734.

57. S. Riva. Scandium metal processing for aerospace application. – 2018. DOI: 10.23889/ SUthesis.39867.

58. K. Skotnicová, G. S. Burkhanov, T Čegan, N. B. Kolchugina, A. A. Lukin, O Životský, P. A. Prokofev, M. Kursá, J. Juřica, Yu. Koshkid'ko, H. Drulis. Optimizing the microstructure of sintered Nd-Fe-B magnets via the application of scandium hydride // *Journal of Physics: Conf. Series*. –2018. doi:10.1088/1742-6596/1134/1/012055.

59. Orteca, G., Sinnes, J.-P., Rubagotti, S., Iori, M., Capponi, P. C., Piel, M., Asti, M. (2019). Gallium-68 and scandium-44 labelled radiotracers based on curcumin structure linked to bifunctional chelators: Synthesis and characterization of potential PET radiotracers. // *Journal of Inorganic Biochemistry*. –2020. –V. 204. 110954. doi:10.1016/j.jinorgbio.2019.110954.

60. Qbau, N., Nam, N. D., Ca, N. X., & Hien, N. T. The crack healing effect of scandium in aluminum alloys during laser additive manufacturing. // *Journal of Manufacturing Processes*. –2020. –V. 50. –P. 241-246. doi:10.1016/j.jmapro.2019.12.050.

61. S.V.Erohin, V.D.Churkin, N.G.Vnukova, M.A.Visotin, E.A.Kovaleva, V.V.Zhukov, L.Yu.Antipina, Ye.V.Tomashevich, Yu.L.Mikhlin, M.Yu.Popov, G.N.Churilov, P.B.Sorokin, A.S.Fedorov. Insights into fullerene polymerization under the high pressure: The role of endohedral Sc dimer // *Carbon*. – 2022. –V. 189. –P. 37-45. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.040>

62. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М., Сарычев Г.А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России // *Сб. науч. Работ VI Межд. научн. конф. Евразийского Научного Объединения*. –2015. С. 1-14.

63. Д.Е. Бойд, А.В. Адомсон. Хроматография. метод разделения ионов // М.: ИИЛ, – 1949. –С. 333.

64. N. Reynier, R. Gagné-Turcotte, L. Coudert, S. Costis. Bioleaching of Uranium Tailings as Secondary Sources for Rare Earth Elements Production. // *Minerals* 2021. V. 11(3). P. 302. <https://doi.org/10.3390/min11030302>.

65. **Есимканова У.М.**, Матаев, М.М. Изучение содержания редкоземельных металлов в растворах подземного выщелачивания атомной промышленности Казахстана // *Сборник трудов V международной научной конференции Современные проблемы физики конденсированного состояния нанотехнологии и наноматериалов*. 17-18 мая 2018.

66. Чертко Н.К., Чертко Э.Н. Геохимия и экология химических элементов. // *Издательский центр Белорусского государственного университета*. –2008. – С. 170. ISBN 978-985-485.

67. **Есимканова У.М.**, Матаев М.М., Колбаева М.П., Березовский А.В., Алехина М.Б. Изучение процесса выщелачивания скандия из урановой руды

агитационным методом //Химическая промышленность сегодня. –2020. №1. –С. 24-27.

68. Беликова Г.И. К геохимии скандия и его полных структурных аналогов. //Институт геологии Уфимского научного центра РАН - раздел IV, Геологический сборник. – 2014. № 11, –С. 153 - 157.

69. **Есимканова У.М.**, Матаев М.М., Алехина М.Б., Кумарбекова А.Т. Изучение процесса выщелачивания скандия из урановой руды фильтрационным методом. //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. –2019. № 1. – V. 211. –С. 74-76.

70. Tatarnikov A.V., Mikhailenko M.A. Selection of sorbents for the extraction of scandium and rare-earth elements from solutions of complex composition. //Collection of materials of the international scientific and technical conference “Actual problems of obtaining and application of rare-earth metals and RM - 2017” - M, OJSC "Institute" GINCVETMET".

71. N.M. Shokobayev, D.S. Zhumabayeva, Sh.D. Akhmetova, G.T. Shokobayeva. The search for alternative effective ion exchange resins for uranium recovery from in –situ leaching pregnant solutions //Conference: Education and science without borders. – At Germany. –2014.

72. Матаев, М.М., **Есимканова У.М.**, Алехина, М.Б., Копбаева М.П., Березовский А.В., Кумарбекова А.Т. Выбор сорбента для концентрирования скандия из растворов многокомпонентного состава //Химический журнал Казахстана. УДК 546.63. – 2020. №1. – С.189-197.

73. Alexandratos S.D. Synthesis of α -, β -, and γ -Ketophosphonate Polymer-Supported Reagents: The Role of Intra-ligand Cooperation in the Complexation of Metal Ions //Macromolecules. – 1998. – V. 31. №10. –P.3235-3238.

74. Trochimczuk A.W. Synthesis of functionalized phenylphosphinic acid resins through Michael reaction and their ion-exchange properties // Reactive and Functional Polymers. – 2000. – Т. 44. – № 1. – С.9-19.

75. Głowińska, A., & Trochimczuk, A. W. Polymer-Supported Phosphoric, Phosphonic and Phosphinic Acids—From Synthesis to Properties and Applications in Separation Processes //Molecules. – 2020. –V. 25(18). – P.4236. doi:10.3390/molecules25184236.

76. R. Bogoczek, J. Surowiec. Synthesis of phosphorus-containing Wofatit cation exchangers and their affinity toward selected cations // Journal of Applied Polymer Science. – 1981. – Vol.26, №12. – P. 4161-4173.

77. Лейнин, Д.А. Синтез и свойства фосфорсодержащих сорбентов / Д.А Лейнин, В.С. Ратайчак // Итоги науки, серия Химия. Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1971. – Т.3. – С. 66-137.

78. Пахолков В.С., Пимнева Л.А., Качалова Г.С. Динамика обмена двухзарядных катионов во фторсодержащих растворах на фосфорнокислом катионите // Журнал прикладной химии. – 1991. –№ 12. – С. 2613- 2618.

79. V. N. Rychkov, E. V. Kirillov, S. V. Kirillov, G. M. Bunkov, M. A. Mashkovtsev, M. S. Botalov, V. S. Semenishchev, V. A. Volkovich. Selective ion exchange recovery of rare earth elements from uranium mining solutions //AIP Conf. Proceedings. –2016. –V.1767, 020017. <https://doi.org/10.1063/1.4962601>.

80. W.C Wang., Y. Cheng. Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: a review // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2011. – Т. 86. – № 10. – С.1237-1246.

81. Матаев, М.М., **Есимканова У.М.**, Алехина, М.Б., Копбаева М.П., Березовский А.В., Кумарбекова А.Т. Раздельная десорбция скандия и примесей //Химический журнал Казахстана. – 2020. №1, УДК 546.63. –С. 169-182.

82. Копбаева М.П., Березовский А.В., Кумарбекова А.Т., **Есимканова У.М.**, Торебеков А.К. Повышение емкости слабокислотного катионита по скандию за счет увеличения кислотности исходного раствора //Сборник докладов Международной Инновационной Школы «Перспективы и технологии для диверсификации деятельности АО «НАК «Казатомпром». 20-22 сентября Алматы, 2018г.

83. **U. Yessimkanova**, M. Mataev, M. Alekhina, M. Kopbaeva, A. Berezovskiy, Dr D. Dreisinger. The study of the kinetic characteristics of sorption of scandium of ion exchanger Purolite MTS9580 from return circulating solutions of underground leaching of uranium ores // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2020. –V. 22. –P 135-140. <https://doi.org/10.18321/ectj961>.

84. Shenxu B., Hawker W., Vaughan J. Scandium loading on chelating and solvent impregnated resin from sulfate solution, solvent extraction and ion exchange //Solvent extraction and ion exchange. –2018. – V. 36. № 1. – P. 100-113. DOI: 10.1080/07366299.2017.1412917.

85. Rychkov V.N. Uranium Sorption from Sulfate Solutions with Polyampholytes // Radiochemistry. – 2003. – Т. 45. № 1. – С.56-60.

86. Qi D. Extractants Used in Solvent Extraction-Separation of Rare Earths: Extraction Mechanism, Properties, and Features // Hydrometallurgy of Rare Earths. – Elsevier. –2018. – P.187-389.

87. Носкова М.П., Б.К. Радионов, Е.И. Казанцев. Изучение взаимодействия ионов трехвалентных металлов с фосфорнокислыми катионитами методом колебательной спектроскопии // Журнал физической химии. – 1981. –Т. 55. № 8. – С. 2007-2012.

88. М.П. Копбаева М.П., А.Т. Кумарбекова, А.В. Березовский, **У.М. Есимканова**. Способ извлечения скандия из маточных растворов сорбции урана. Патент на изобретение №34597.

89. Трошкина И.Д., Вей Мое Аунг, Пьяе Пьо Аунг, Буракова И.В., Жукова О.А. Сорбция скандия модифицированными углеродными материалами // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXIII. –2019. № 1. УДК 66.081: 546.633.

90. Najmohammadi, H. Jafari, A.Hamid. Adsorption of Scandium and Yttrium from Aqueous Solutions by Purolite C100Na Resin: Equilibrium and Kinetic Modeling //Iran. J. Chem. Chem. Eng. – 2021. – Vol. 40. – No. 4.

91. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 784.

92. Кокотов Ю. А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Химия, –1970. –С. 243.

93. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. //Process Biochemistry. 1999. 34. P. 451-465
94. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. //Separation and Purification Methods. 2000. V. 29. P. 189.
95. Ho Y.S., McKay G. //Process Biochemistry. 1999. 34. P. 451-465.
96. Ho Y.S. // J. Hazard. Mater. B136. 2006. V. 136, №. 3. P. 681.
97. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 5. С. 784. 2. Ho Y.S. // J. Hazard. Mater. B136. 2006. V. 136, №. 3. P. 681.
98. Yu.Yu. Lurie. Handbook of analytical chemistry. //M.: Chemistry. –1989. – P. 448.
99. Волков В. П. Сорбционные процессы действующих производств. М.: Руда и Металлы. 2014. 160 с.
100. A. K. Sarangi, K. K. Beri. Uranium mining by In-situ leaching International conference on “Technology management for mining, processing and environment”, ИТ, Kharagpur. 2000, Dec. 1-3.
101. Ye. S. Oryngozhin, N. A. Yeremin, G. P. Metaxa, Zh. N. Alisheva. Underground uranium borehole leaching //N E W S o f the Academy o f Sciences o f the Republic o f Kazakhstan. 2020. V. 4, № 442., P. 62-69. doi.org/10.32014/2020.2518-170X.85.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Письмо от «Машзавод» о поставке оборудования

«МАШЗАВОД» Жауапкершілігі шектеулі
серіктестік
070005, Қазақстан Республикасы, Өскемен қаласы,
Абай даңғылы, 102, «Қазақстан Халық Банкі» АҚ
ЖСК KZ506010151000225443
SWIFT БСК HSBKKZKX
БЕК 17, БСН 971240000743
Телефон: 8(7232) 492931
e-mail: too_mashzavod@mail.ru http://www.mzavod.kz



Товарищество с ограниченной ответственностью
«МАШЗАВОД»
070005, Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск,
пр. Абая, 102, АО «Народный Банк Казахстана»
ИИК KZ506010151000225443
SWIFT БИК HSBKKZKX
КБе 17, БИН 971240000743
Телефон: 8(7232) 492931
e-mail: too_mashzavod@mail.ru http://www.mzavod.kz

10.12.2012 № 01-15/2298

**М.н.с. лаборатории
исследования и анализа
материалов
ТОО «Институт высоких
технологий»**

**г-же Есимкановой У.
e-mail: umitka.89@mail.ru**

На Ваш запрос сообщаю, что ТОО «Машзавод» имеет возможность изготовить оборудование для технологии извлечения скандия на следующих условиях:

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Ориентировочная стоимость за ед, с учётом НДС, тенге
1	Сорбционная колонна V=40м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	54 433 100
2	Бункер СНК V=6м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	7 950 500
3	Уровнемер, материал 12X18Н10Т	шт	520 000
4	Расходомер, материал 12X18Н10Т	шт	960 000
5	Колонна КИ V=6м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	11 840 300
6	Колонна КИ V=10м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	19 730 600
7	Колонна КИ V=5м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	9 860 800
8	Вертикальный смеситель V=0,3м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	4 230 700
9	Реактор десорбции V=1м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	3 545 700
10	Емкость для сбора отдесорбированного ионита V=6м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	7 380 300
11	Бак приема ТД V=8м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	12 870 400
12	Емкость (для приготовления ДР) V=8м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	13 650 800
13	Емкость для приготовления конверсионного раствора V=5м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	7 480 300
14	Чан контактный с мешалкой для растворения соды V=5м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	11 850 700
15	Сорбционная колонна V=10м ³ , материал 12X18Н10Т	шт	22 320 700

16	Бункер СНК V=3м ³ , материал 12X18H10T	шт	5 160 800
17	Емкость для сбора насыщенного анионита V=3м ³ , материал 12X18H10T	шт	4 860 200
18	Напорный бак для корректировки ДР V=5м ³ , материал 12X18H10T	шт	6 780 300
19	Бак приема ТД II V=5м ³ , материал 12X18H10T	шт	9 400 800
20	Емкость для сбора отдесорбированного анионита V=3м ³ , материал 12X18H10T	шт	5 420 500
21	Емкость денитрирующего раствора V=2м ³ , материал 12X18H10T	шт	3 750 300
22	Реактор для осаждения скандия V=2м ³ , материал 12X18H10T	шт	5 470 800
23	Репульпатор V=2м ³ , материал 12X18H10T	шт	5 230 600
24	Дозирующая станция для подачи оксалита V=0,25м ³ , материал 12X18H10T	шт	3 150 400
25	Нутч-фильтр, S фильтрации 0,015 м ² материал 12X18H10T	шт	3 732 300
26	Бак сбора фильтрата V=5м ³ , материал 12X18H10T	шт	6 930 400

Условия поставки: EXW (INCOTERMS-2010), склад поставщика, ВКО, г.Усть-Каменогорск, проспект Абая 102.


Первый заместитель директора-
главный инженер




Ж. Кунуспаев

Исп. П. Шерстобаев
тел.8 (7232) 492 936
10.12.2021

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Дорожная карта

УТВЕРЖДАЮ
Министр экологии,
геологии и природных ресурсов
Республики Казахстан
 С. Брекешев
« 25 » 10 2021 года

Дорожная карта
по расширению ресурсной базы и организации производства
редких и редкоземельных металлов на 2021-2025 годы

СОГЛАСОВАНО
Министр индустрии и
инфраструктурного развития
Республики Казахстан
 Б. Атамсулов
« » 2021 года

Дорожная карта
по расширению ресурсной базы и организации производства
редких и редкоземельных металлов на 2021-2025 годы

№ п.п.	Наименование мероприятия	Ответственные исполнители	Источники финансирования	Форма завершения	Сроки исполнения
1	2	3	4	5	6
1	Проведение поисковых работ по РМ и РЗМ на 12 участках в рамках государственного геологического изучения недр	МЭГПР, АО «Казгеология» <i>(по согласованию)</i>	Бюджетные средства	Геологический отчет	2021-2025 годы
2	Опержающее научное обеспечение геологического изучения недр РМ и РЗМ: - прогнозная оценка гранитоидов зон коллизий Восточного Казахстана на редкометалльно-редкоземельное оруждение; - разработка методик прогноза и поисков месторождений редких и редкоземельных металлов	МЭГПР	Бюджетные средства	Геологический отчет	2021-2024 годы
3	Изучение передовых геологоразведочных методов и технологий в области поисков и разведки РМ и РЗМ	МЭГПР, АО «Казгеология» <i>(по согласованию)</i> , МИИР, РГП «НЦ КИМС РК» <i>(по согласованию)</i> , КазНИТУ имени К.И. Сатпаева <i>(по согласованию)</i> , АО «НАК «Казатомпром» <i>(по согласованию)</i> , АО «ИМиО» <i>(по согласованию)</i> , ВКТУ <i>(по согласованию)</i> , КХТИ <i>(по согласованию)</i> , ИПКОН <i>(по согласованию)</i> , ТОО «ИВТ» <i>(по согласованию)</i> , РГП «Жезказганпредмет» <i>(по согласованию)</i>	Бюджетные средства, средства предприятия	Информация в МЭГПР	2022-2023 годы
4	Разработка технологии извлечения РМ и РЗМ на базе отечественных предприятий	РГП «Жезказганпредмет» <i>(по согласованию)</i>	Бюджетные средства	Информация в КИМ	2022-2024 годы

5	Разработка и реализация совместной научно-технической программы в рамках ЕАЭС	МИИР, МТИ, РГП «НЦ КПМС РК» (по согласованию), АО «ИМИО» (по согласованию)	Бюджетные средства каждой страны	Информация в КПМ	2023 год
6	Коммерциализация результатов научно-технической деятельности по получению высокотехнологичной продукции на основе РМ и РЗМ	МИИР, РГП «НЦ КПМС РК» (по согласованию), АО «Фонд науки» (по согласованию), АО «KazakhInvest» (по согласованию), АО «НАК «Казатомпром»» (по согласованию)	Бюджетные средства, инвестиции, средства предприятий	Информация в КПМ	2024 год
7	Разработка и внедрение технологии утилизации отработанных ионообменных смол с извлечением из них ценных компонентов (уран, редкие и редкоземельные металлы)	МИИР, АО «НАК «Казатомпром»» (по согласованию), ТОО «ИВТ» (по согласованию)	Собственные средства	Информация в КПМ	2022-2023 годы
8.1.	Определение возможностей добычи и обогащения бериллиевых, танталовых и ниобиевых руд месторождения Караджал и Верхний Ирғиз	МИИР, АО «ПАК «Казатомпром», АО «УМЗ»» (по согласованию)	Собственные средства	Информация в КПМ	2021-2025 годы
8.2.	Определение возможностей полного извлечения ванадия и рения из маточников сорбции уранового производства АО «СП «Заречное» и ТОО «ДП «Орталык»»	МИИР, АО «НАК «Казатомпром», ТОО «ДП «Орталык»» (по согласованию), АО «СП «Заречное»» (по согласованию)	Собственные средства	Информация в КПМ	2021-2025 годы
8.3.	Определение возможностей освоения конкретных месторождений в соответствии с «прототипными» запасами с учетом мирового опыта добычных предприятий	МИИР, МЭГПР, АО «Казгеология» (по согласованию), АО «НАК «Казатомпром»» (по согласованию), АО «УМЗ»» (по согласованию)	Бюджетные средства	Информация в КПМ	2022 год

8.4.	Поисковые исследования возможностей полутного извлечения скандия из растворов подземного скважинного выщелачивания урана	МИИР, АО «НАК «Казатомпром» <i>(по согласованию)</i> , АО «УМЗ» <i>(по согласованию)</i>	Собственные средства	Информация в КППМ	2022-2024 годы
9	Развитие переработки импортного сырья в виде отходов металлургического производства сульфида рения и жаропрочных никелевых сплавов с получением рения и других РМ и РЗМ	МИИР, РГП «Жезказганредмет» <i>(по согласованию)</i>	Бюджетные средства	Информация в КППМ	2022-2025 годы
10	Приобретение оборудования для получения металлических изделий <i>(прутки, проволока, трубы)</i> из перената аммония. Создание производственной базы для производства изделий из металлического порошка рения.	МИИР, РГП «Жезказганредмет» <i>(по согласованию)</i>	Бюджетные средства	Информация в КППМ	2022-2025 годы
11	Комплексная переработка исходной промывной кислоты с извлечением РМ и РЗМ	МИИР, РГП «Жезказганредмет» <i>(по согласованию)</i>	Бюджетные средства	Информация в КППМ	2022-2025 годы
12	Внедрение линии по переработке отработанного электрического и электронного оборудования с извлечением редких и драгоценных металлов	МИИР, РГП «Жезказганредмет» <i>(по согласованию)</i>	Бюджетные средства	Информация в КППМ	2022-2025 годы
13	Разработка технологии извлечения рения из рениево-платинорениевых катализаторов нефтехимического производства	МИИР, РГП «Жезказганредмет» <i>(по согласованию)</i>	Бюджетные средства	Информация в КППМ	2022-2025 годы
14	Повышение качества и товарной готовности титан- и цирконсодержащих концентратов на Обуховском ГОК	Акимат СКО, АО «ИМИО» <i>(по согласованию)</i> , КазНИТУ имени К.И. Сатпаева <i>(по согласованию)</i> , ТОО «Триолдйн» <i>(по согласованию)</i>	Бюджетные средства	Информация в КППМ	2022-2025 годы

