



УДК 66.081:54.131-145.11

Сорбционное извлечение скандия из сернокислых растворов сферически гранулированным фосфатом титана

Пироженко К.Ю., Соколова Ю.В., Тесёлкина А.Э., Глинская И.В.

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Москва

Поступила в редакцию 22.03.2016 г.

Изучена статика и кинетика сорбции скандия из сернокислого раствора сложного солевого состава сферически гранулированным фосфатом титана с различным мольным соотношением P:Ti, синтезированным золь-гель методом (разработка Института сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины). Установлено, что лучшие свойства имеет фосфат титана в H⁺-форме с мольным соотношением P:Ti=1.8. С использованием методов низкотемпературной адсорбции азота и потенциометрического титрования определены структурно-поверхностные характеристики и ионообменные свойства фосфата титана.

Ключевые слова: скандий, сорбция, неорганический сорбент, фосфат титана, сернокислые растворы.

The sorption recovery of scandium from sulfuric acid solution by spherically granulated titanium phosphate

Pirozhenko K.Yu., Sokolova Yu.V., Teselkina A.E., Glinskaya I.V.

National University of Science and Technology MISiS, Moscow

In order to find an effective and low-cost sorbent for the extraction of scandium from washing and waste solutions of a number of industries, we have researched sorption extraction of scandium from sulfuric acid solution of complex salt composition by spherically granulated titanium phosphate in the H⁺ form with a molar ratio of P:Ti=0.8-1.8 which was synthesized by sol-gel method (Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine). It has been established that the sorbent with a molar ratio P:Ti=1.8 has the best sorption properties. We defined structural surface characteristics and ion exchange properties of the titanium phosphate. It is shown that it is advisable to use titanium phosphate when pH is less than 6. Static and kinetics of Sc (III) sorption was studied. We have requested the mathematical equation of scandium sorption isotherms on titanium phosphate. These data suggest that a titanium phosphate has not very high, but satisfactory sorption properties for the extraction of scandium from complex composition of sulfate solutions.

Keywords: scandium, sorption, inorganic sorbent, titanium phosphate, sulfuric acid solutions.

Введение

Скандий применяют в настоящее время преимущественно в металлургии для легирования сплавов на основе алюминия, используемых в авиа- и ракетостроении [1], в производстве спортивного инвентаря, а также при создании лазеров для медицины, в осветительной технике и некоторых других областях. Широкое

использование скандия сдерживается высокой ценой на его соединения [2], обусловленной малыми объемами его производства и низким содержанием в сырье.

Перспективным сырьевым источником скандия являются сбросные или обратные растворы ряда производств (основного сульфата циркония, окиси-закуси урана, пигментного диоксида титана), в которых скандий, наряду с другими редкоземельными элементами, присутствует в малых концентрациях. Извлечение ценных компонентов из этих растворов с содержанием от нескольких до нескольких десятков миллиграммов в литре в присутствии высокого содержания солей железа, алюминия, щелочных и щелочноземельных элементов целесообразно с использованием сорбционных методов, не требующих предварительного концентрирования исходных растворов.

Высокую селективность по отношению к скандию проявляют фосфорсодержащие иониты, содержащие фосфоновые и аминофосфоновые функциональные группы [3-4], однако эти иониты относятся к наиболее дорогостоящим сорбентам.

В качестве альтернативы для решения стоящей задачи нами изучены свойства сферически гранулированного фосфата титана (ФТ), использование которого позволяет организовать процесс извлечения в аппаратах, используемых в работе с гранульными сорбентами. В ранних работах ряда авторов показана эффективность порошков фосфатов титана, циркония и олова для извлечения скандия из слабокислых и нейтральных растворов хлоридов щелочных металлов [3], однако для решения стоящей задачи селективного извлечения скандия в присутствии макроколичеств трехзарядных катионов неорганические сорбенты практически не использовались.

Эксперимент

Использовали гранулированный ФТ в H^+ -форме с мольным отношением (МО) $P:Ti$ от 0.8 до 1.8 (фракция 1.0-2.0 мм), полученный золь-гель методом [5]. Образцы сорбента предоставлены нам институтом сорбции и проблем эндэкологии НАН Украины, где сферически гранулированный ФТ успешно используют для очистки жидких радиоактивных отходов от радиоизотопов цезия, стронция, америция и урана [6].

Структурные и поверхностные характеристики ФТ с МО $P:Ti=1.8$ получены по данным низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Nova Quantachrome 4200e с использованием эталонного метода дозирования фиксированного объема азота. С помощью программного обеспечения прибора определены удельная поверхность ФТ по методу Браунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), радиус, удельный объем и внешняя поверхность пор (рассчитаны по методу Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ)).

Использовали сернокислый минерализованный раствор (МР) состава, $г/дм^3$: 0.007–0.18 Sc, 0.7 Al, 0.3 Fe, 1.0 K, 0.3 Mg, 0.2 Ca, 0.01 Y; pH 1.6-1.8. Опыты в статических условиях проводили при комнатной температуре путем контакта навески сорбента с раствором при определенном отношении объема раствора к навеске сорбента $V:m$ и перемешивании до установления равновесия, наступление которого фиксировали по постоянству концентрации скандия в растворе. Кинетические кривые сорбции получены с использованием метода ограниченного объема раствора.

Концентрацию элементов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 (Thermo Electron Corporation, США). Погрешность определения не превышала 2-5 %. Содержание фосфат-иона в растворе определяли фотометрическим методом по известной методике в виде молибденовой сини [7].

Обсуждение результатов

Установлено, что эффективность извлечения скандия из МР заметно увеличивается с ростом содержания фосфора в сорбенте; наиболее эффективен ФТ с МО Р:Тi=1.8 (далее ФТ 1.8) (табл. 1). Для сравнения, степень сорбции скандия при использовании фосфорсодержащих ионитов КРФ-20т-60 и Purolite S957 в тех же условиях достигает ~95 %).

Таблица 1. Характеристики сорбции скандия из МР на ФТ ($V:m=100 \text{ см}^3/\text{г}$, $C_{Sc}=170 \text{ мг}/\text{дм}^3$)

| Ионит | Степень сорбции, % | Коэффициент распределения (D) |
|---------|--------------------|-------------------------------|
| ФТ 0.8 | 17 | 205.0 |
| ФТ 1.0 | 23 | 300.5 |
| ФТ 1.25 | 29 | 408.5 |
| ФТ 1.8 | 35 | 538.4 |

Структурные и поверхностные характеристики ФТ 1.8, приведенные в таблице 2, свидетельствуют о наличии у сорбента развитой поверхности за счет образования пор малого размера (максимальное количество пор имеет радиус 5.6-6.7 нм) в процессе синтеза золь-гель методом.

Таблица 2. Структурные и поверхностные свойства ФТ 1.8 (данные для двух партий)

| Характеристика | Величина |
|---|----------|
| Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | 211-294 |
| Суммарный адсорбционный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ | 0.5-0.7 |
| Радиус пор, нм | 5.6-6.7 |
| Удельная внешняя поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | 164-232 |

По данным [8], ФТ 1.0 – аморфное вещество состава $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ФТ 1.4 – также аморфен и имеет состав $\text{Ti}(\text{OH})_{1,2}(\text{HPO}_4)_{1,4} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а ФТ 2.0 – кристаллическое вещество состава $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В работе [9] показано, что аморфные образцы ФТ содержат также в небольших количествах дигидрофосфат-ион H_2PO_4^- . Наш образец ФТ 1.8, по данным РФА, относится к аморфным и, по-видимому, содержит преимущественно гидрофосфат-ион и некоторое количество дигидрофосфат-иона.

С целью определения ионообменных свойств сорбента проводили рН-метрическое титрование образца ФТ 1.8 в H^+ -форме с использованием известной методики [10]. На кривой рН-метрического титрования образца ФТ (рис. 1) имеется скачок при значении рН 2.2, что, вероятно, соответствует диссоциации дигидрофосфат-иона по 1 ступени; диссоциация гидрофосфат-иона происходит постепенно с ростом рН и заканчивается в щелочной области. Полученные данные позволяют сделать вывод о катионообменных свойствах ФТ в кислотной среде,

начиная с рН 2.2, и их росте с дальнейшим увеличением рН. При меньших значениях рН, по аналогии с фосфорсодержащими ионитами, имеет место комплексообразование. В нейтральной и щелочной среде извлечение может происходить также за счет осаждения малорастворимых фосфатов, что убедительно доказано на примере извлечения урана в работе [7].

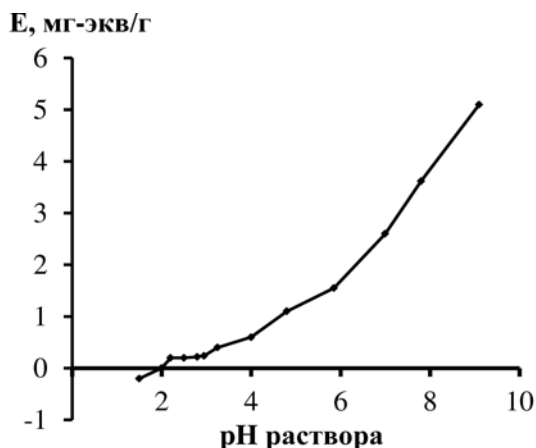


Рис. 1. Кривая рН-метрического титрования ФТ 1.8 в Н-форме 0.1 н. раствором NaOH; Е – емкость ФТ, мг-экв/г

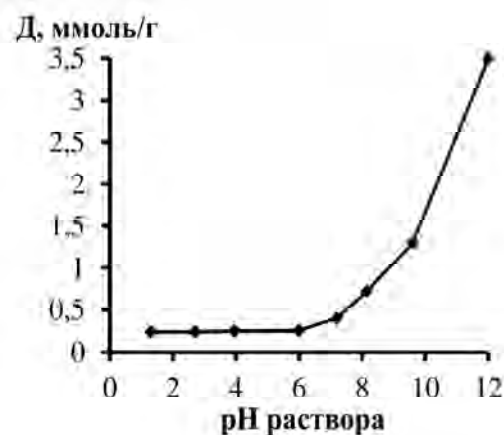


Рис. 2. Кривая гидролитической устойчивости ФТ 1.8 в присутствии 0.1н. NaCl; Д – десорбция фосфат-ионов, ммоль/г

Результаты исследования гидролитической устойчивости ФТ 1.8 на фоне 0.1 н. раствора NaCl указывают на заметную степень десорбции фосфат-ионов (т.е. деструкции ионита), особенно в щелочной среде (рис. 2). При значении рН 1.5-6.0 эта величина составляет 3–4%, при рН=8 – около 40%, поэтому сорбент целесообразно использовать в кислой среде.

По данным результатов эксперимента в статических условиях рассчитаны степень сорбции, статическая обменная емкость (СОЕ), коэффициенты распределения (D) и разделения ($K_{Sc/Э}$) (табл. 3). Максимальный коэффициент разделения получен для катиона K(I), не сорбирующегося в условиях подавления диссоциации фосфат-иона; из трехзарядных катионов лучше всего отделяется Al(III), не образующий прочных комплексов с фосфат-ионом. Степень сорбции Y(III) по сравнению со Sc(III) невелика, что связано с большей величиной его ионного радиуса и меньшей прочностью фосфатного комплекса относительно Sc(III) [11]. Емкость сорбента по катиону Fe(III) максимальна, и коэффициент разделения $K_{Sc/Fe}$ близок к 1.

Таблица 3. Характеристики сорбции скандия на гранулированном ФТ 1.8 из МР ($V/m=50 \text{ см}^3/\text{г}$, $C_{Sc}=10.3 \text{ мг}/\text{дм}^3$)

| Характеристика | Sc | Y | K | Fe | Mg | Al | Ca |
|--------------------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|
| Степень сорбции, % | 49.0 | 9.85 | 2.4 | 47.6 | 11.6 | 3.4 | 20.1 |
| СОЕ, мг-экв/г | 0.016 | 0.002 | 0.025 | 0.4 | 0.2 | 0.06 | 0.175 |
| D | 48.1 | 5.45 | 1.3 | 45.4 | 6.55 | 1.8 | 12.6 |
| $K_{Sc/Э}$ | – | 8.8 | 37.2 | 1.05 | 7.35 | 26.8 | 3.8 |

Изучена зависимость сорбции скандия от рН исследуемого раствора (рис. 3). Полученная зависимость указывает на увеличение емкости сорбента по скандию с

ростом pH, что, по-видимому, связано с повышением степени диссоциации гидрофосфат-иона с уменьшением кислотности.

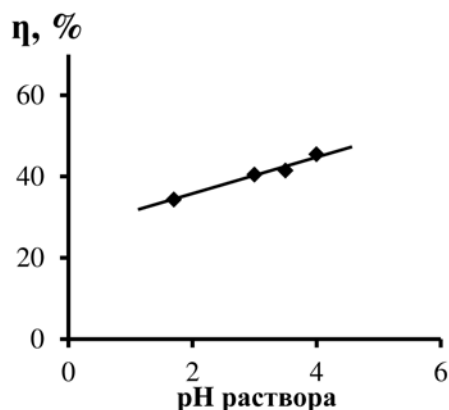


Рис. 3. Зависимость степени сорбции Sc(III) из МР на ФТ 1.8 от кислотности раствора ($V:m=100 \text{ см}^3/\text{г}$, $C_{Sc}=180 \text{ мг/дм}^3$); η – степень сорбции скандия, %

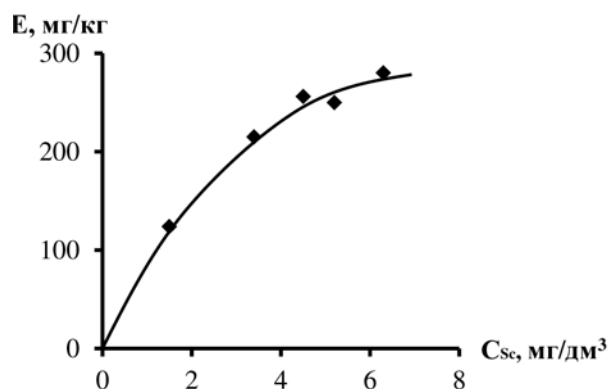


Рис. 4. Изотерма сорбции Sc(III) из МР на гранулированном ФТ 1.8 в H^+ -форме ($\text{pH}=1.7$, $C_{Sc}=8.1 \text{ мг/дм}^3$); E – емкость ФТ по скандию, мг/кг; C_{Sc} – равновесная концентрация скандия в растворе, мг/дм³

Установлено, что степень сорбции иттрия на ФТ 1.8 в изученном диапазоне pH также увеличивается, но в целом невелика, и при концентрации элемента в исходном растворе 9 мг/дм^3 составляет 10-20%.

Изотерма сорбции скандия из МР на ФТ 1.8, приведенная на рис. 4, имеет выпуклый характер. Для математического описания изотерм использовали выражение для изотермы Ленгмюра:

$$\bar{c} = \frac{c}{ac + b}, \quad (1)$$

где C – концентрация элемента в растворе, мг/дм³; \bar{c} – концентрация элемента в фазе ионита, мг/дм³.

Коэффициенты a и b находили градиентным методом. Уравнение изотермы имеет следующий вид:

$$\bar{c} = \frac{1000 c}{2.05 c + 8.63} \quad (2)$$

где C – концентрация Sc(III) в растворе, мг/дм³; \bar{c} – концентрация Sc(III) в ионите, мг/дм³.

Уравнение 2 позволяет рассчитать при $c \rightarrow \infty$ максимальное насыщение сорбента. Эта величина по скандию составляет 487 мг/кг.

Кинетическая кривая сорбции скандия из МР на гранулированном ФТ, снятая методом ограниченного объема раствора, представлена на рис. 5. Время установления равновесия в системе составило 21 час. Степень приближения к равновесию F рассчитывали по формуле:

$$F = (C_0 - C_t) / (C_0 - C_p) \quad (3)$$

где C_t – концентрация скандия в момент времени t , мг/дм³; C_0 – исходная концентрация скандия в растворе, мг/дм³; C_p – равновесная концентрация скандия в растворе, мг/дм³.

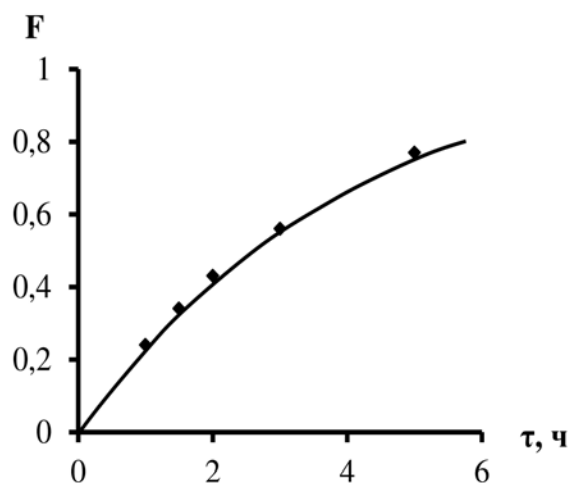


Рис. 5. Кинетическая кривая сорбции Sc(III) из МР на ФТ 1.8 в H⁺-форме (фракция ФТ 1–2 мм, V:m = 100 см³/г, C_{Sc} = 7.83 мг/дм³); F – степень приближения к равновесию; t – время сорбции, ч.

За 3 часа степень приближения к равновесию составляет 56 %; время полуобмена равняется 2.5 часа, что соответствует кинетическим характеристикам фосфорсодержащих ионитов при сорбции скандия из растворов сложного солевого состава [4] и указывает на удовлетворительную скорость изучаемого процесса.

Емкость ФТ по скандию заметно меньше по сравнению с фосфорсодержащими ионитами (600 мг/кг и выше [4, 12]), однако, учитывая низкую стоимость неорганических сорбентов по сравнению с гранульными фосфорсодержащими ионитами и удовлетворительные кинетические характеристики, этот сорбент может быть использован для решения задачи извлечения скандия из растворов сложного солевого состава.

Заключение

Полученные равновесные и кинетические характеристики извлечения скандия с использованием сферически гранулированного фосфата титана в H⁺-форме с мольным отношением P:Ti=1.8 позволяют рекомендовать его для селективного извлечения и концентрирования скандия из минерализованного сернокислого раствора.

*Авторы выражают благодарность Т.С. Псаревой
(Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г. Киев) за
предоставленные образцы сорбентов.*

Список литературы

1. Ryset J. // *International Materials Reviews*. 2005. No 50(1). pp. 19-44.
2. Scandium // *U.S. Geological Survey*. 2015. pp. 140-141.
3. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М.: Металлургия. 1987. 184 с.
4. Соколова Ю.В. // *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. Вып.4. С. 583-588.
5. Strelko V.V. // *J. of Sol-Gel Science and Technology*. 2013. Vol. 68. Issue 3. pp. 438.
6. Закутевский О.И. и др. // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2012. Т. 3. № 2. С. 199.

7. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии. М.: Металлургия. 1984. 272 с.
8. Маслова В.М., Герасимова Л.Г. // *Журн. прикл. химии*. 2011. Т. 84. Вып. 1. С. 3-9.
9. Маслова В.М., Чугунов А.С., Герасимова Л.Г., Коновалова Н.В. // *Радиохимия*. 2013. Т. 55. № 4. С. 323-328.
10. Айвазов. Б.В. Практическое руководство по хроматографии. М.: «Высшая школа». 1968. 208 С.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. Химия. 1989. 448 с.
12. Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. Вып. 4. С. 563-570.

References

1. Rysset J., *International Materials Reviews*, 2005, No 50(1), pp. 19-44.
2. Scandium, U.S. Geological Survey, 2015, pp. 140-141.
3. Korshunov B.G., Reznik A.M., Semenov S.A., Skandii, М.: Metallurgiya, 1987, 184 p.
4. Sokolova Yu.V., *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, Vol.79, No 4, pp. 583-588.
5. Strelko V.V., *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, Vol. 68, Issue 3, pp. 438.
6. Zakutevskii O.I. et al., *Khimiya, fizika ta tekhnologiya poverkhni*, 2012, Vol. 3, No 2, pp. 199-203.
7. Korostelev P.P., *Fotometricheskii i kompleksometricheskii analiz v metallurgii*, М.: Metallurgiya, 1984, 272 p.
8. Maslova V.M., Gerasimova L.G., *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, Vol. 84, No 1, pp. 3-9.
9. Maslova V.M., Chugunov A.S., Gerasimova L.G., Konovalova N.V., *Radiochemistry*, 2013. Vol. 55, No 4, pp. 323-328.
10. Aivazov. B.V., *Prakticheskoe rukovodstvo po khromatografi*, М.: «Vysshaya shkola», 1968, 208 p.
11. Lur'e Yu.Yu., *Spravochnik po analiticheskoi khimii*, М. Khimiya, 1989, 448 p.
14. Sokolova Yu.V., Pirozhenko K.Yu., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, Is. 4, pp. 563-570.

Пироженко Кирилл Юрьевич – аспирант кафедры общей и неорганической химии НИТУ МИСиС, Москва

Соколова Юлия Васильевна – д.т.н., вед.н.с. кафедры общей и неорганической химии НИТУ МИСиС, Москва

Тесёлкина Анна Эдуардовна – с.н.с. НОЦ «Инновационные металлургические технологии» (НОЦ «ИМТ», НИТУ МИСиС), Москва

Глинская Ирина Валентиновна – с.н.с. НОЦ «Инновационные металлургические технологии» (НОЦ «ИМТ», НИТУ МИСиС), Москва

Pirozhenko Kirill Yu. – Ph.D. student of National University of Science and Technology MISiS, Department of General and Inorganic Chemistry, Moscow, E-mail: pirozhenkok@yandex.ru

Sokolova Yulia V. – PhD, leading Researcher of National University of Science and Technology MISiS, Department of General and Inorganic Chemistry, Moscow

Teselkina Anna E. – Senior researcher, REC «Innovative metallurgical technologies», MISiS, Moscow, E-mail: mklaek@mail.ru

Glinskaya Irina Valentinovna – Senior researcher, REC «Innovative metallurgical technologies», MISiS, Moscow