



УДК66.081:54.131–145.11

Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок

Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю.

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Поступила в редакцию 18.06.2015 г.

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. Установлена лимитирующая стадия процесса, определены коэффициенты диффузии Sc(III) в фазе ионита для Purolite S957 и Lewatit TP260. Для десорбции скандия предложено использовать раствор гидрофторида аммония.

Ключевые слова: гидromеталлургия, скандий, сорбция, фосфорсодержащие иониты, сернокислые растворы.

The sorption of scandium from sulfuric acid solution on industrial phosphorus-containing ion exchange resins

Sokolova Yu.V., Pirozhenko K.Yu.

National University of Science and Technology (MISIS), Moscow

We have studied sorption recovery of scandium by phosphorus-contained ion exchange resins Lewatit TP 260, Purolite S957, Purolite S940, Purolite S950 from scandium sulfate solution (pH 1.7), and sulfuric acid solution of complex composition (MS), which simulates current solutions of uranium underground leaching. With the use of ion-exchange resins Purolite S957 and Lewatit TP 260 equilibrium, kinetics and dynamics of scandium sorption was studied. Specific surface area, volume and pore radius of ion exchange resins was determined by low-temperature nitrogen adsorption. As a result of studying the kinetics of the process we have found that the equilibrium of sorption from scandium sulfate solution is established at 1.5 and 2 hours for ion exchange resins: Lewatit TP 260 and Purolite S957 respectively, from the MS – 50 minutes for both resins. It was found that the rate-limiting step of the sorption of scandium for both ion exchange resins is the internal diffusion, ion diffusion coefficients of scandium in the resin phase are $8.12 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ for Lewatit TP260, and $6.45 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ for Purolite S957. Sorption isotherms of scandium from MS on selected ion exchange resins and the equations that describe the data are presented. The maximum value of the static exchange capacity by scandium (when the concentration of Sc in the original solution is 3.6 mg/L) is 623 mg/L for Purolite S957 and 301 mg / l for the Lewatit TP 260. According to the experiment in dynamic conditions the output curves from scandium MS are presented. Dynamic exchange capacity of scandium at 10% slippage for ion-exchange resins Purolite S957 and Lewatit TP260 is 688 and 177 mg/L, respectively. It is shown that the desorption of scandium from the ion exchange resin Purolite S957 can be held by 5% solution of ammonium hydrodifluoride.

Results of the study allow us to recommend an ion exchange resin Purolite S957 for extracting of scandium from sulfuric acid solutions of complex salt composition; for desorption of scandium - ammonium bifluoride solution.

Keywords: hydrometallurgy, scandium, sorption, phosphorus-containing ion exchange resin, sulfuric acid solutions.

Введение

Соединения скандия в настоящее время преимущественно востребованы при создании алюминиевых сплавов с добавками этого элемента [1, 2]. Перспективными направлениями использования скандия являются создание твердых электролитов для топливных элементов, новых материалов электронной техники, лазерных материалов, катализаторов в органическом синтезе. В результате исследований последних лет установлено наличие отрицательного коэффициента линейного термического расширения для фторида скандия [3], что может быть использовано при создании новых материалов. Высокая цена на соединения скандия и отсутствие производства сдерживает развитие этих направлений [4].

Расширение сырьевой базы скандия возможно с вовлечением в переработку ряда технологических отходов производства редких элементов, в первую очередь оборотных и сбросных растворов. Так, оборотные растворы подземного и кучного выщелачивания урана, технологические растворы производства окиси-заокси урана содержат около 1 мг/л скандия на фоне макроконцентраций железа, алюминия, щелочных и щелочно-земельных элементов; в соизмеримых со скандием количествах присутствуют, в зависимости от сырья, трудноотделимые примеси титана, циркония, ванадия, урана, и ряд других.

Первичное концентрирование скандия из таких растворов возможно сорбционным способом. Закономерности сорбции скандия с использованием производившихся ранее отечественных фосфорсодержащих ионитов промышленных марок КРФ-20Т-60 и полиамфолита ПА-1 рассмотрены нами в работах [5, 6]. В настоящем исследовании изучены статика, кинетика и динамика сорбции скандия из сернокислых растворов на фосфорсодержащих ионитах промышленных марок Purolite и Lewatit.

Эксперимент

Использовали фосфорсодержащие иониты промышленных марок со стиролдивинилбензольной матрицей Purolite S940, S950, S957 и Lewatit TP260 Monoplus в H^+ -форме, характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики использованных ионитов

Марка ионита	Функциональная группа ионита	Полная обменная емкость по 0,1н. NaOH **, г-экв/кг	Размер зерен **, мм	Насыпной вес **, г/л
Purolite S940	$-CH_2NHCH_2PO_3$	5.87	0.4–0.75	663
Purolite S950	$-CH_2NHCH_2PO_3$	4.74	0.4–0.65	669
Purolite S957	$-H_2PO_3, -SO_3H$	5.91	0.47–0.81	735
Lewatit TP260 Monoplus	$-CH_2NHCH_2PO_3$	5.75	0.52–0.6	690
АФИ-22*	$-N(CH_2CH_2OP(=N)-)_2$ ОН	3.6	0.63–1.0	405
КРФ-20Т-60*	$-H_2PO_3$	6.5	0.5–1.0	586

* сняты с производства; ** определены экспериментально согласно рекомендациям работы [7]; относятся к сухому иониту

Образцы ионитов перед работой предварительно кондиционировали растворами соляной кислоты и едкого натра по методике, приведенной в работе [7]. Сорбцию скандия изучали с использованием сернокислого раствора сульфата скандия при pH 1.7, и сернокислого раствора (MP), моделирующего оборотные растворы подземного выщелачивания урана [8] состава, г/л: Sc 0.001–0.01, Y 0.070–0.012, Fe 0.3, Al 0.68, Ca 0.3–0.4, Mg 0.4, K+Na 0.8–1.0, pH 1.7.

Определение содержания элементов в растворах проводили эмиссионно-спектральным методом с индукционно связанной плазмой на приборе Labtam V-310 Plasma Spectrometer, Model 300 Perkin Elmer AA Spectrometer. Величину водородного показателя растворов измеряли с использованием иономера АНИОН-4100.

Изотерму сорбции снимали, варьируя отношение объема раствора к массе воздушно сухого ионита (V:m); при этом раствор контактировал с ионитом до установления равновесия, которое фиксировали по постоянству концентрации скандия в растворе. Кинетические кривые сорбции получены с использованием метода ограниченного объема раствора. Динамические характеристики сорбции и десорбции определены при пропускании раствора через колонку, заполненную сорбентом при отношении высоты слоя сорбента к ее диаметру $h/d = 7$, снизу.

Обсуждение результатов

Сравнение сорбционных характеристик ионитов при извлечении скандия из MP (табл. 2) показывает, что лучшие сорбционные параметры имеют иониты Purolite S957, содержащий сульфо- и фосфоновую группу, и Lewatit TP260 с метиламинофосфоновой функциональной группой (табл. 2), поэтому дальнейшие исследования проводили с их участием.

Таблица 2. Характеристики сорбции скандия из MP (V:m=100 мл/г, $C_{Sc}=1.0$ мг/л)

Ионит	Степень сорбции Sc, %	Коэффициент распределения (D)
Purolite S940	25	22.4
Purolite S950	20	16.6
Purolite S957	95	1357.1
Lewatit TP260*	77	232.5
АФИ-22	85	229.4
КРФ-20Т-60	95	1117.6

* концентрация скандия в MP 0.85 мг/л

Определены структурные и поверхностные характеристики исследуемых ионитов. По данным низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Nova Quantachrome 1200e с использованием эталонного метода дозирования фиксированного объема азота, обработанных с помощью программного обеспечения прибора по методу Браунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), рассчитана удельная поверхность; радиус и суммарный объем пор определены по методу Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) (табл. 3). Значения полученных величин указывают на наличие микропористой структуры у исследуемых ионитов.

Изучено влияние кислотности MP на степень сорбции Sc(III). Полученные на ионите Lewatit TP260 результаты (рис. 1) свидетельствуют, что извлечение ионов Sc(III) растет с уменьшением pH, т.е. по мере подавления диссоциации фосфоновой

группы иона и увеличением доли сорбированных ионов за счет комплексобразования с функциональной группой иона.

Таблица 3. Структурные и поверхностные характеристики использованных ионитов

Марка ионита	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, нм
Purolite S957	14.0	0-1	1.60
Lewatit TP260	11.7	0.007	1.84

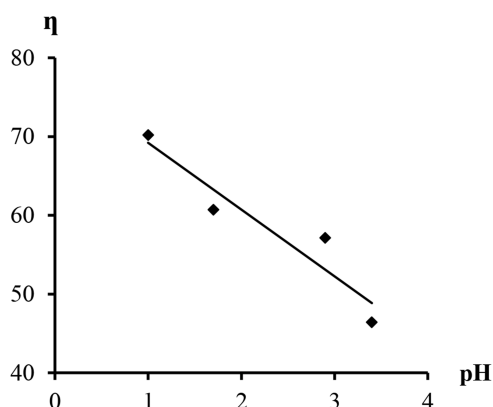


Рис. 1. Зависимость степени сорбции Sc(III) из МР на ионите Lewatit TP260 от кислотности раствора ($V:m=100$ мл/г, $C_{Sc} = 8.4$ мг/л); η – степень сорбции Sc, %

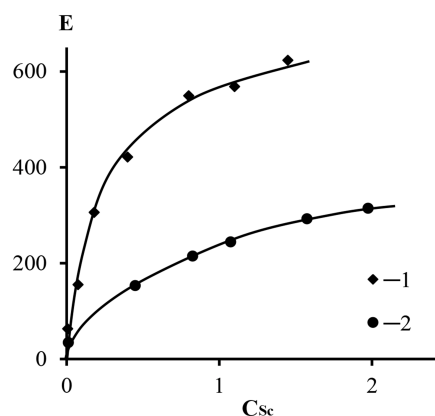


Рис. 2. Изотермы сорбции скандия на ионитах Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2) из МР ($C_{Sc} = 3.6$ мг/л); E – емкость ионита по элементу, мг/л; C_{Sc} – равновесная концентрация скандия в растворе (мг/л)

На основании полученных данных рассчитаны степень сорбции η , статическая обменная емкость (СОЕ), коэффициенты распределения D и разделения $\beta_{Sc/\Sigma}$ сорбции из МР при pH=1.7 на использованных ионитах (табл. 4).

Таблица 4. Сорбционные характеристики ионитов при сорбции из МР ($V:m=125$ мл/г, $C_{Sc} = 3.6$ мг/л)

Элемент	Ионит Purolite S957				Ионит Lewatit TP260			
	η , %	СОЕ, мг/л	D	$\beta_{Sc/\Sigma}$	η , %	СОЕ, мг/л	D	$\beta_{Sc/\Sigma}$
Sc	95	314.3	1746.0	–	70.1	219	203.3	–
Y	14.6	140.9	15.7	111.2	17.1	155.8	17.8	11.4
Fe	85.9	23883	559.9	3.11	35.2	9243	47.1	4.3
Al	18.6	11539	21.0	83.1	10.4	6093	10.0	20.3

Из полученных данных следует, что лучшие характеристики при извлечении скандия имеет ионит Purolite S957, имеющий более высокую емкость и коэффициент распределения по Sc(III), а также более высокие коэффициенты разделения для Al(III) и Y(III). Основную долю емкости ионитов занимают Fe(III) и Al(III); при этом емкость ионитов по скандию составляет около 1% от емкости ионитов по сумме элементов.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции скандия из МР на ионитах Purolite S957 и Lewatit TP260.

Для математического описания изотерм использовали выражение для изотермы Ленгмюра:

$$\bar{c} = \frac{c}{ac + b},$$

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

Коэффициенты a и b находили градиентным методом. Уравнение изотермы сорбции скандия на смоле Purolite S957 удовлетворительно описывается уравнением

$$\bar{c} = \frac{1000c}{1.38C + 0,362}, \quad (1)$$

на ионите Lewatit TP260

$$\bar{c} = \frac{1000c}{2.27C + 2.08}, \quad (2)$$

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

Уравнения 1 и 2 позволяют рассчитать при $c \rightarrow \infty$ максимальное насыщение ионита. Эта величина по скандию составляет 724 мг/л для смолы Purolite S957 и 439 мг/л для Lewatit TP260.

Кинетические кривые сорбции Sc(III) из сернокислого раствора сульфата скандия на исследуемых ионитах даны на рис. 3. Время установления равновесия на ионите Lewatit TP260 и Purolite S957 составляет 1,5 и 2 часа соответственно, т.е. Lewatit TP260 с метиламинофосфоновой функциональной группой имеет несколько лучшие кинетические параметры.

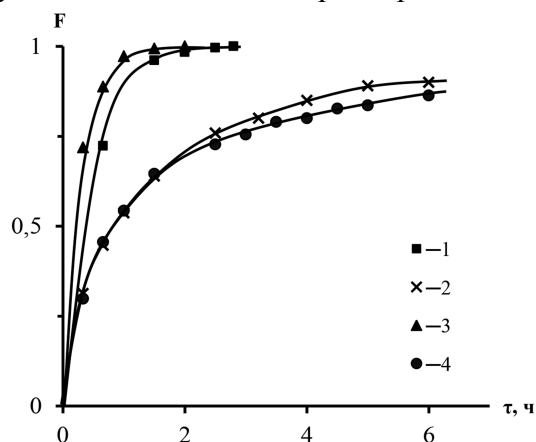


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции Sc(III) из раствора сульфата скандия (1, 3), и МР (2, 4) ионитами Purolite S957 (1, 2) и Lewatit TP260 (3, 4); концентрация скандия в МР 9.5 мг/л, рН 1.7

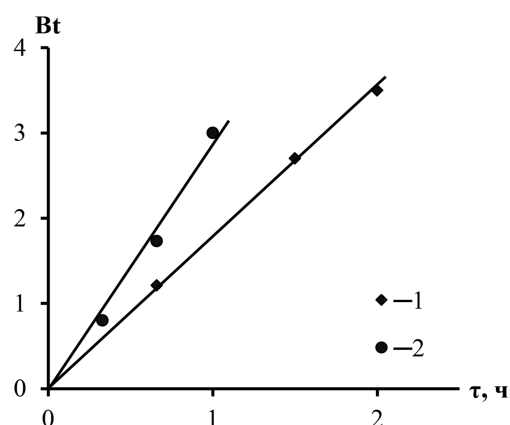


Рис. 4. Зависимость параметра Bt от времени контакта фаз для ионитов Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2)

Данные кинетического эксперимента обработаны согласно методике, приведенной в работе [9], по уравнению Бойда, Адамсона, Майерса, описывающего диффузию из ограниченного объема раствора:

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

где F – степень превращения, равная отношению величины сорбции Sc(III) в момент времени t к равновесной величине сорбции; $Bt = (D\pi^2 t)/r_o^2$; r_o – средний радиус

набухшего зерна ионита, равный $4.3 \cdot 10^{-4}$ и $3.1 \cdot 10^{-4}$ м для ионитов Purolite S957 и Lewatit TP260 соответственно; D – коэффициент диффузии иона в зерне ионита, $\text{м}^2/\text{с}$; t – время сорбции, с. Делением величины Vt , известной для каждого экспериментального значения F , на время контакта ионита с раствором находили V , затем по величине V рассчитывали коэффициент диффузии. Представленные зависимости Vt от времени контакта (рис. 4) имеют линейный характер, что указывает на то, что скорость процесса сорбции лимитируется внутренней диффузией. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по формуле, равны $8.1 \cdot 10^{-12}$ $\text{м}^2/\text{с}$ для Lewatit TP260, и $6.5 \cdot 10^{-12}$ $\text{м}^2/\text{с}$ для Purolite S957.

Данные кинетического эксперимента обработаны также по уравнению пленочной кинетики

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

где $K = \frac{3D}{\delta r_0 \alpha}$; D – коэффициент диффузии ионов в растворе, $\text{м}^2/\text{с}$; δ – толщина

диффузионного слоя, принятая равной 10^{-5} м; r_0 – средний радиус набухшего зерна ионита, м; α – коэффициент распределения, мл/г, K – коэффициент. С использованием экспериментально полученных величин степени обмена F рассчитаны значения коэффициента K . Полученные значения коэффициента заметно отличаются, что позволяет сделать итоговый вывод о лимитировании процесса диффузией в порах ионита.

Результаты кинетического эксперимента по извлечению Sc(III) из МР (рис. 3, кривые 2 и 4) также указывают на близкие кинетические свойства обеих смол. Равновесие в изучаемой системе устанавливается медленно, время полусорбции на Lewatit TP260 и Purolite S957 одинаково и равно 50 мин. За 6 часов контакта смолы с раствором достигнута степень приближения к равновесию 0.9 для обеих смол Lewatit TP 260 и Purolite S957, что характерно для фосфорсодержащих ионитов [5].

При исследовании сорбции Sc(III) из МР в динамических условиях получены выходные кривые скандия, приведенные на рис. 5. Динамическая обменная емкость (ДОЕ) по скандию составляет для ионитов Purolite S957 и Lewatit TP260 432 и 81.9 мг/л соответственно. Рабочая обменная ёмкость (РОЕ) до 10%-го проскока для Purolite S957 равна 688 мг/л, а для Lewatit TP260-177.7 мг/л. Полученные данные свидетельствуют, что сорбция скандия на ионите Purolite S957 протекает значительно более эффективно.

Из-за высокой устойчивости комплекса скандия с функциональной фосфоновой группой ионитов в роли десорбента обычно используют растворы карбонатов щелочных металлов и аммония, но этот способ обладает рядом серьезных недостатков (приводит к значительным осмотическим напряжениям при использовании кислотной и щелочной среды из-за большой разницы в набухании зерен ионита; требует повышенной температуры; выделение скандия из карбонатного раствора возможно нейтрализацией раствора, что исключает его использование в обороте, или сорбцией, что усложняет процесс [10]). Нами для десорбции скандия из насыщенного ионита Purolite S957 использован раствор NH_4HF_2 , который может стать эффективным десорбентом скандия благодаря заметной растворимости $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ в растворе NH_4HF_2 при комнатной температуре, а также высокой прочности гексафтороскандат-иона ($k_{\text{уст}} = 1.2 \cdot 10^7$ [11]).

Десорбцию проводили в полипропиленовой колонке насыщенного в статических условиях ионита Purolite S957 ($\text{COE}_{\text{Sc}} = 175$ мг/л ионита) при отношении $h/d = 7$ и скорости пропускания раствора 3 мл/мин·см² при температуре 20°C. Для удаления примесей насыщенный ионит промывали 5%-ным раствором

серной кислоты (в объеме, равном 5 удельным объемам ионита). В качестве десорбента использовали 5%-ный раствор гидрофторида аммония NH_4HF_2 . Результаты эксперимента представлены на рис. 6.

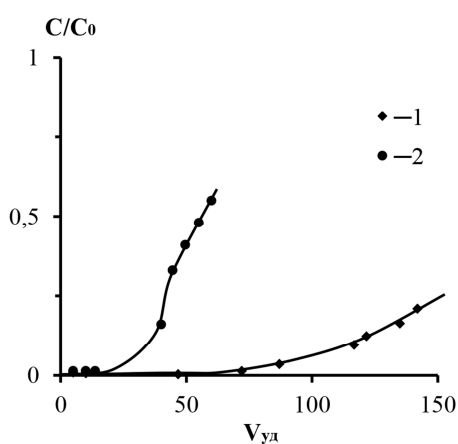


Рис. 5. Выходные кривые скандия при сорбции из МР (концентрация скандия в МР 3.6 мг/л) в динамических условиях ионитами Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2) (скорость пропускания раствора 0.6 мл/(мин·см²)); C/C_0 – отношение концентрации скандия в вытекающем растворе к его исходной концентрации; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

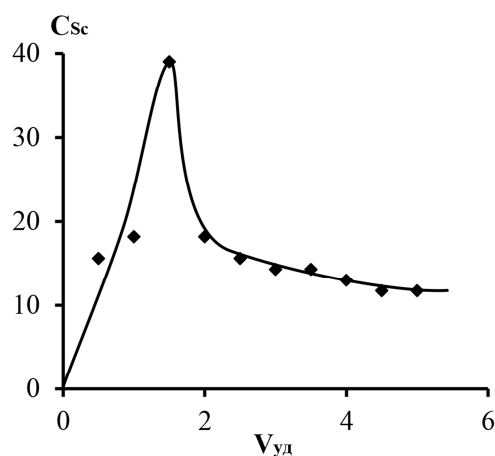


Рис. 6. Зависимость концентрации Sc(III) в растворе NH_4HF_2 (C_{Sc} , мг/л) при десорбции с ионита Purolite S957 от объема пропущенного раствора десорбента ($V_{уд}$)

Степень десорбции скандия при использовании раствора десорбента в объеме, равном 5 объемам ионита, составила 85%, что позволяет рекомендовать этот способ для десорбции скандия с ионита Purolite S957. Для повышения концентрации скандия в растворе десорбент может быть использован (после доукрепления по основному веществу) в цикле.

Заключение

Результаты исследования статики, кинетики и динамики сорбции скандия на ряде фосфорсодержащих ионитов промышленных марок позволяют рекомендовать для извлечения скандия из сернокислого раствора сложного состава ионит Purolite S957, имеющий лучшие сорбционные характеристики. Для десорбции скандия может быть использован раствор гидрофторида аммония.

Список литературы

1. Филатов Ю.А. // Технология легких сплавов. 2013. № 4. С. 61-65.
2. Захаров В.В., Фисенко И.А // Технология легких сплавов. 2013. № 4. С. 52-60.
3. Greve B.K., Martin K.L., Lee P.L., Chupas P.J. et al. // Journal of American Chemical Society. 2010. Vol. 132 (44), pp. 15496-15498.
4. Scandium // U.S. Geological Survey. 2014. pp. 140-141.

5. Соколова Ю.В. // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79. №. 4. С. 583-588.
6. Соколова Ю.В., Коряков В.Б. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2004. №5. С. 14-18.
7. Полянский Н.Г., Горбунов Г.Н., Полянская Н.П. Методы исследования ионитов. Москва, Химия, 1976, 208 с.
8. Рычков В. Н., Кириллов Е.В. // «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ» материалы 1-ой Всероссийской научно-практической конференции, 10 октября 2011 г., Москва. С. 26-27.
9. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. Москва, Металлургия, 1982, 376 с.
10. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. Москва, Металлургия, 1987, 184 с.
11. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. Москва, УРСС, 2001, 512 с.

References

1. Filatov Yu.A., *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2013. No 4. pp. 61-65.
2. Zakharov V.V., Fisenko I.A., *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2013, No 4, pp. 52-60.
3. Greve B.K., Martin K.L., Lee P.L. et al., *Journal of American Chemical Society*, 2010, Vol. 132 (44), pp. 15496-15498.
4. Scandium, *U.S. Geological Survey*, 2014, pp. 140-141.
5. Sokolova Yu.V., *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, Vol.79, No 4, pp. 583-588.
6. Sokolova Yu.V., Koryakov V.B., *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2004, No 5, pp. 14-18.
7. Polyanskii N.G., Gorbunov G.N., Polyanskaya N.P. *Metody issledovaniya ionitov*. Moscow, Khimiya Publ., 1976, 208 p.
8. Rychkov V. N., Kirillov E.V. «Perspektivy dobychi, proizvodstva i primeneniya RZM» materialy 1-oi Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, October 10, 2011, Moscow, 2011, pp. 26-27.
9. Vol'dman G.M. *Osnovy ekstraktsionnykh i ionoobmennykh protsessov gidrometallurgii*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982, 376 p.
10. Korshunov B.G., Reznik A.M., Semenov S.A. *Skandii*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 184 p.
11. Komissarova L.N. *Neorganicheskaya i analiticheskaya khimiya skandiya*. Moscow, URSS Publ., 2001, 512 p.

Соколова Юлия Васильевна – д.т.н., ведущий научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии НИТУ МИСиС, Москва

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

Sokolova Yulia V. – ph. D., leading Researcher, department of General and Inorganic Chemistry, National University of Science and Technology (MISIS), Moscow

Pirozhenko Kirill Yu. – the postgraduate student, department of General and Inorganic Chemistry, National University of Science and Technology (MISIS), Moscow, E-mail: pirozhenkok@yandex.ru