



УДК 66.081:54.131-145.11

Исследование сорбции скандия на волокнистом азотфосфорсодержащем ионите

Соколова Ю.В.¹, Пироженко К.Ю.²¹«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва²ООО «ЛИТ» ГК Скайград, Королев

Поступила в редакцию 27.03.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/541>

Исследованы сорбционные свойства волокнистого азотфосфорсодержащего ионита ФИБАН P1-3 при извлечении скандия из сернокислого раствора сульфата скандия и сернокислого раствора сложного солевого состава с содержанием скандия 0.9-10 мг/дм³, суммарном солевом фоне 15 г/дм³ и pH 1.7-1.8. Изучены равновесие и кинетика сорбции скандия. Определена лимитирующая стадия сорбции скандия из сернокислого раствора на исследуемом ионите. Установлено, что при сорбции из раствора сложного солевого состава происходит эффективное отделение скандия от ионов щелочных, щелочно-земельных металлов, Al(III) и Y(III); наиболее трудноотделимой примесью является Fe(III). Определены характеристики процесса в динамических условиях. Полученные результаты показали высокую перспективность использования волокнистого азотфосфорсодержащего ионита для извлечения скандия из растворов сложного состава.

Ключевые слова: скандий, извлечение, ионит, волокнистый сорбент, изотерма сорбции, кинетика сорбции.

The investigation of scandium sorption on the fibrous nitrogen- phosphorus-containing resin

Sokolova Yu.V.,¹ Pirozhenko K.Yu.²¹National University of Science and Technology MISIS, Moscow²Ltd «LIT» GC Skygrad, Korolev

The sorption properties of the fibrous nitrogen-phosphorus-containing ion exchange resin FIBAN P1-3 were studied in the extraction of Sc(III) from sulfuric acid solution of complex salt composition, modeling underground leaching of uranium (ML). The equilibrium and kinetics of scandium sorption have been studied. We have established that during sorption from ML, an efficient separation of scandium from ions of alkali, alkaline earth metals, Al (III) and Y (III) occurs. The most difficult-to-separate impurity is Fe (III). An equation describing sorption of scandium on the investigated ionite with the formation of a chelate is proposed. By processing the kinetic data from the film kinetics equation and the results of the experiment with interruption of phase contact, it was established that the limiting diffusion of scandium from the sulfate solution on the test ionite is external diffusion. The half-sorption time of Sc (III) from a solution of scandium sulfate is 25 seconds, from ML is 10 minutes. We have shown that sorption of scandium on the fibrous resin FIBAN P1-3 in dynamic conditions when using staple in the form of a fixed layer is characterized by an early breakthrough, an elongated shape of the output curve, but a high value of the total dynamic capacity (1036.8 mg.kg⁻¹).

As a desorbent, a solution of ammonium bifluoride was used, which allows quantitative desorption of scandium and its concentration without using an elevated temperature. The data obtained

make it possible to recommend FIBAN P1-3 fibrous resin for the extraction of scandium from solutions of complex salt composition.

Keywords: Scandium, recovery, ion exchange resin, fibrous sorbent, adsorption isotherm, adsorption kinetic.

Введение

Сырьевыми источниками скандия являются концентраты и растворы сложного солевого состава, которые получают попутно при переработке руд ряда цветных и редких металлов (титана, циркония, урана, алюминия, вольфрама, и др.). К особенностям извлечения скандия из этих растворов относятся низкая концентрация извлекаемого элемента (от 1 до 10-15 мг/дм³), высокий солевой фон (от нескольких единиц до нескольких сотен граммов в литре) и значительные объемы перерабатываемых растворов (десятки кубометров в час). С целью первичного концентрирования скандия используют экстракционные методы [1], но для этого часто необходимо проводить предварительное концентрирование скандия с использованием осадительных способов [2, 3]. Применение с этой целью твердых экстрагентов [4] сопровождается вымыванием экстрагента из полимерной матрицы (особенно в щелочной среде), что ограничивает их использование на практике. При содержании скандия в растворе до 10 мг/дм³ целесообразно применение сорбентов, в частности, фосфорсодержащих ионитов (ФИ), обладающих высокой селективностью к скандию [5-7].

Целью исследования являлось определение сорбционных характеристик волокнистого азотфосфорсодержащего ионита ФИБАН Р1-3 в процессе извлечения скандия из сернокислых растворов сложного солевого состава при комплексной переработке урановых руд методом подземного выщелачивания.

Эксперимент

Сорбцию скандия изучали с использованием сернокислого раствора, моделирующего возвратные растворы подземного выщелачивания урана (МР) состава, г/дм³: Sc(III) 0.0009-0.01, Y(III) 0.01-0.02, Fe(III) 0.3-0.4, Al(III) 0.7-0.8, Ca(II) 0.2-0.5, Mg(II) 0.4-0.5, K(I)+Na(I) 0.8-1.0, pH 1.7-1.8. Для приготовления МР использовали сульфаты соответствующих элементов чистоты не ниже «Ч»; серная кислота и бифторид аммония имели квалификацию «ЧДА». Концентрацию элементов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 (Thermo Electron Corporation, США). Погрешность определения составляла 2-5 %. Значение водородного показателя растворов измеряли с помощью иономера АНИОН-4100. Характеристики использованных ионитов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики использованных ионитов

Марка ионита	Функциональная группа ионита	ПОЕ по 0.1 н. NaOH ^{**} , Г-ЭКВ/дм ³	Размер зерен ^{**} , мм	Плотность ^{**} , г/дм ³
1	2	3	4	5
Purolite S957	-H ₂ PO ₃ , -SO ₃ H	5.91	0.4-0.70	735
Lewatit TP260	-CH ₂ NHCH ₂ PO ₃	5.75	0.52-0.6	720
АФИ-22*	$\begin{array}{c} \\ -N(CH_2CH_2OP=N-)_2 \\ \\ OH \end{array}$	3.6	0.63-1.0	405

1	2	3	4	5
ФИБАН Р1-3	$-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3$	8.38 г-экв/кг	Диаметр нити 30-40 мкм	-
КРФ-20Т-60*	$-\text{H}_2\text{PO}_3$	6.5	0.5–1.0	390

* сняты с производства; ** определены экспериментально согласно рекомендациям работы [8]

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 его диаметру (h/d) 4.6; плотность набивки волокнистого ионита составляла 0.5 г/см^3 . При насыщении ионита подачу раствора осуществляли снизу, при промывке и десорбции – сверху; скорость пропускания растворов при сорбции и десорбции составляла 1 и $5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно.

Обсуждение результатов

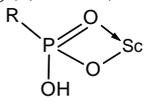
Волокнистый ионит ФИБАН Р1-3 представляет собой штапельное волокно на основе полиакрилонитрила с диаметром нитей 30-40 мкм и длиной филаментов до 1.5 мм. Удельная поверхность ионита равна $1.798 \text{ м}^2/\text{г}$, присутствуют макро (более 50 нм) и мезопоры (2-50 нм). Результаты исследования сорбции Sc(III) из МР в статических условиях на ионитах (табл. 2) свидетельствуют, что по эффективности ионит ФИБАН Р1-3 несколько уступает катионитам Purolite S957 и КРФ-20Т-60. При изучении сорбции элементов из МР волокнистым ионитом в статике установлено, что в процессе происходит эффективное отделение скандия от ионов щелочных и щелочно-земельных металлов; коэффициент распределения ионов Y^{3+} и Al^{3+} , не образующих прочных комплексов с фосфат-ионом, также невелик (табл. 3). Наиболее высокий коэффициент распределения после Sc(III) имеет Fe(III). COE макроэлементов раствора (К(I), Ca(II), Al(III), Fe(III)) при этом по сравнению со скандием велика.

Таблица 2. Количественные характеристики сорбции Sc(III) из МР (отношение фаз $V:m=100 \text{ см}^3/\text{г}$, $C_{Sc}=1.0 \text{ мг/дм}^3$)

Ионит	Степень сорбции Sc(III), %	Коэффициент распределения Sc(III)
Purolite S957	95.0	1360
Lewatit TP 260	77.6	232
АФИ-22	85.1	230
КРФ-20Т-60	95.4	1120
ФИБАН Р1-3	88.1	1100

Изотерма сорбции скандия на волокнистом ионите ФИБАН Р1-3 из МР, представленная на рис. 1, имеет выпуклый характер, что свидетельствует о высокой селективности ионита к скандию.

Известно, что при сорбции скандия из кислотной среды на ионите, в составе которого есть фосфоновая функциональная группа, диссоциирующая по 1 ступени в

кислотной среде, образуется четырехчленный цикл  [9].

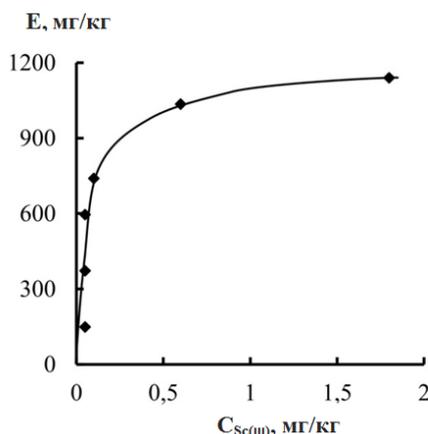
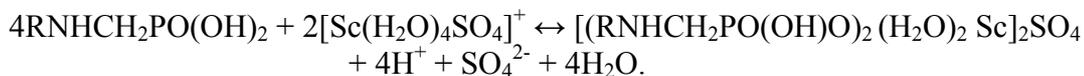
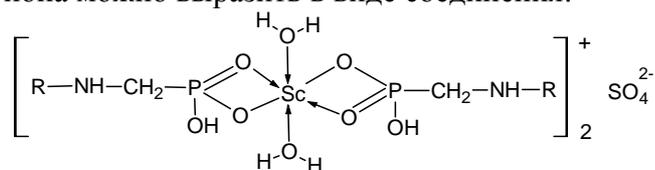


Рис. 1. Изотерма сорбции скандия на волокнистом азотфосфорсодержащем ионите из МР; E – емкость ионита по скандию, мг Sc/кг; $C_{Sc(III)}$ – равновесная концентрация скандия в растворе, мг Sc/кг

По мнению В.Ф. Борбата с сотр. [10] на ионите с сульфо- и фосфоновой группой в присутствии хлорид-иона возможно образование соединения, где один ион скандия связан с двумя фосфоновыми группами. Согласно нашим результатам элементного анализа поверхности волокнистого ионита в Sc^{3+} - форме с использованием сканирующего электронного микроскопа, на поверхности волокнистого ионита молярное соотношение Sc:P=1:2. Учитывая, что ион Sc в сернокислом растворе при концентрации 1-2 мг/дм³ (0.02-0.04 ммоль/дм³) присутствует преимущественно в катионном комплексе $[Sc(H_2O)_4SO_4]^+$ при концентрации H_2SO_4 до 1 моль/дм³ [5], уравнение сорбции скандия на исследуемом ионите можно записать следующим образом:



При этом состав сорбированного комплекса, где один ион скандия связан с двумя фосфоновыми группами, каждая из которых образует четырехчленный цикл, в присутствии сульфат-иона можно выразить в виде соединения:



Известно, что для установления равновесия при сорбции элементов на комплексобразующих ионитах требуется длительное время. Так, при сорбции скандия из растворов его солей на ФИ равновесие достигается за 6-10 час.; лимитирующей стадией сорбции Sc(III) на катионите Purolite S957 является внутренняя диффузия, а на катионите КРФ-20т-60 в кинетику процесса вносят соизмеримый вклад внутренняя диффузия и диффузия в пленке раствора (смешанная кинетика). Увеличение скорости процесса достигается с уменьшением размера зерна ионита, а также с повышением температуры [6, 7].

Результаты изучения кинетики сорбции Sc(III) из раствора сульфата скандия на исследуемом волокнистом ионите (рис. 2а) показали, что ионит ФИБАН Р 1-3 имеет значительно лучшие по сравнению с ионитами гранулярной формы характеристики: время установления равновесия и время полусорбции равны 4 мин. и 25 сек. соответственно.

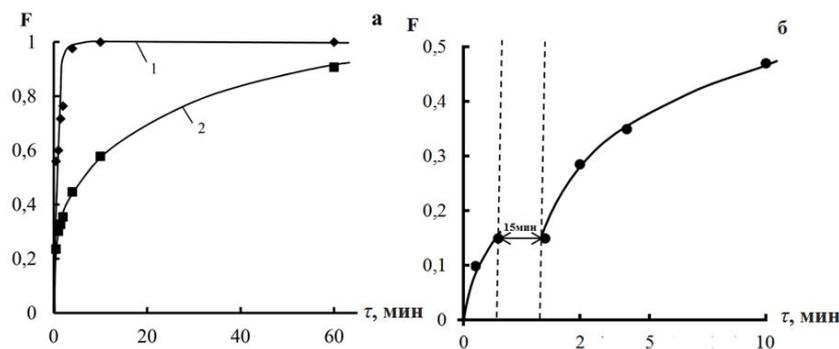


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции Sc(III) на волокнистом ионите из сернокислого раствора сульфата скандия (1) и из МР (2) (а); кинетическая кривая сорбции с прерыванием контакта фаз (б); F – степень приближения к равновесию; τ – время контакта, мин.

Обработка данных по уравнению пленочной кинетики [11]

$$F = 1 - e^{-K\tau}$$

где F – степень приближения к равновесию; K – коэффициент, равный для цилиндра

$K = \frac{2D}{r_0 \alpha \delta}$ [12]; 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, $\text{см}^3/\text{г}$, τ – время сорбции, с., показала, что величина константы K постоянна при $F > 0.7$, т.е. сорбция Sc на волокнистом ионите ФИБАН Р1-3 носит пленочный характер. Коэффициент диффузии, рассчитанный из экспериментальных данных, составляет $9.22 \cdot 10^{-7}$ $\text{м}^2/\text{с}$. В результате опыта с прерыванием контакта фаз установлено отсутствие изменения скорости процесса до и после прерывания контакта фаз (рис. 2б), что указывает на отсутствие внутридиффузионного сопротивления и позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией сорбции в данном случае является внешняя диффузия.

Таким образом, использование волокнистого ионита с диаметром нити около 30 мкм, что примерно на порядок меньше диаметра гранул традиционных ионитов, позволяет существенно снизить диффузионные затруднения и обеспечивает повышение скорости массообменных процессов. Авторы работы [13] при обсуждении распределения функциональных групп по диаметру нити волокна ФИБАН К1 (сульфокатионит) сообщают, что при сульфировании волокна без разрушения его нити (как и при аминировании и фосфорилировании полиакрилонитрила в процессе синтеза ФИБАН Р 1-3 в нашем случае) функциональные группы распределяются преимущественно в периферийной области сечения, т.е. на поверхности волокна и в приповерхностном слое, что удовлетворительно объясняет наличие пленочной кинетики при сорбции Sc на использованном волокнистом ионите. При сорбции Sc из многокомпонентного МР за 1 час степень приближения к равновесию составляет 0.9 (рис. 2а, кривая 2).

Проведение сорбции на волокнистом ионите в динамических условиях характеризуется ранним проскоком по Sc (рис. 3а): динамическая обменная емкость равна 148.1 мг Sc/кг, но рабочая обменная емкость при 90%-ном проскоке значительна и составляет 1036.8 мг Sc/кг. Быстрый проскок по извлекаемому элементу и вытянутый характер выходной кривой, по-видимому, связан с неплотным прилеганием нитей волокна друг к другу (аналогичный характер выходных кривых сорбции на волокнистых сорбентах описан в работе [14]). Поэтому для использования волокни-

стых сорбентов в промышленных условиях обычно применяют нетканое иглопробивное волокно, изготавливаемое из волокнистого материала, которое размещается в специальном картридже.

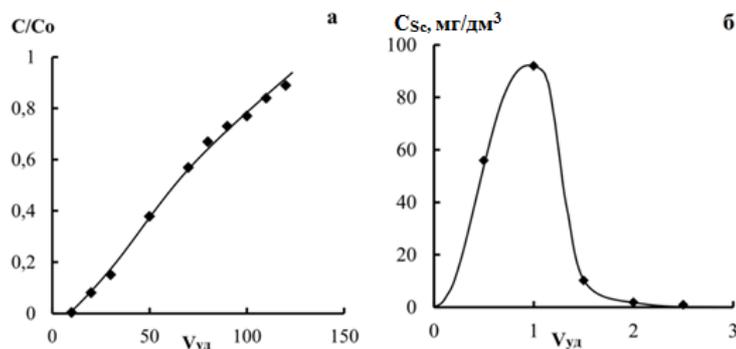


Рис. 3. Выходная кривая сорбции Sc на волокнистом ионите ФИБАН P1-3 из МР ($h/d=4.6$) (а) и десорбции Sc 10%-ным раствором NH_4HF_2 (б); C/C_0 – отношение концентрации Sc в вытекающем растворе к его исходной концентрации; C_{Sc} – концентрация Sc в растворе, мг/дм³; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

Десорбцию Sc с ФИ традиционно проводят растворами карбонатов щелочных металлов и аммония [5], но этот метод имеет ряд недостатков (значительные осмотические напряжения из-за большой разницы в набухании зерен ионита при чередовании кислотной и щелочной обработки смолы, использование раствора десорбента с повышенной температурой, а также необходимость проведения нейтрализации карбонатного раствора для выделения из него скандия, что исключает его использование в обороте. В работе [15] установлена значительная растворимость соединений Sc в растворе NH_4HF_2 , поэтому в качестве десорбирующего агента Sc с насыщенного из МР волокнистого ионита использовали 10%-ный раствор NH_4HF_2 (рис. 3б). Степень десорбции Sc составляла около 100%, его концентрирование в опыте равнялось 40. Полученные данные позволяют рекомендовать волокнистый азотфосфорсодержащий ионит ФИБАН P1-3 для извлечения скандия из растворов сложного солевого состава.

Заключение

Исследованы равновесие и кинетика сорбции скандия на волокнистом ионите ФИБАН P1-3 из сернокислого раствора сульфата скандия и раствора сложного солевого состава. Установлено, что сорбция скандия лимитируется внешней диффузией; скорость сорбции скандия на волокне значительно выше по сравнению с фосфорсодержащими ионитами гранульной формы.

Сорбция скандия на волокнистом ионите ФИБАН P1-3 в динамических условиях при использовании штапеля в виде неподвижного слоя характеризуется ранним проскоком, вытянутой формой выходной кривой, но высоким значением рабочей обменной емкости. При десорбции скандия с насыщенного волокнистого ионита 10%-ным раствором NH_4HF_2 в динамических условиях скандий количественно переходит в десорбат при использовании объема десорбента, равного 2 удельным объемам ионита.

Авторы выражают благодарность Поликарпову А.П. и Грачек В.И., (Институт физико-органической химии НАН Беларуси) за предоставленные образцы ионита ФИБАН Р1-3.

Список литературы

1. Wang W., Cheng C.Y. // *J. Technol. Biotechnol.* 2011. Vol. 86. pp. 1237-1246. DOI [10.1002/jctb.2655](https://doi.org/10.1002/jctb.2655).
2. Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y. // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. pp. 100-108. <https://doi.org/10.1021/ie504765v>.
3. Liu Z., Li H. // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 155. pp. 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.018>
4. Korovin V., Scestak Y. // *Hydrometallurgy*. 2008. Vol. 95. No 3-4. pp. 346-349. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.011>.
5. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: УРСС. 2001. 512 с.
6. Борбат В.Ф. и др. // *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 99-101.
7. Sokolova Yu.V. // *Rus. Journal of Applied Chemistry*. 2006. Vol. 79. No 4. pp. 573-578.
8. Полянский Н.Г., Горбунов Г.Н., Полянская Н.П. Методы исследования ионитов. М. Химия. 1976. 208 с.
9. Салдадзе В.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М. Химия. 1980. 336 с.
10. Лукиша Т.В., Адеева Л.Н., Борбат Л.Н. // *Омский научный вестник*. 2011. № 3. С. 312-314.
11. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М. Metallurgia. 1982. 376 с.
12. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Ленинград. Химия. 1980. 152 с.
13. Егiazаров Ю.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Солдатов В.С. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. с. 417-431.
14. Грачек В.И., Шункевич А.А., Марцынкевич Р.В., Солдатов В.С. Хелатные сорбенты для очистки воды. // *Экология и промышленность России*. 2005. № 1. С. 25-27.
15. Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. // *Цветные металлы*. 2015. № 11. С. 48-52. DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2015.11.08>.

References

1. Wang W., Cheng C.Y., *Technol. Biotechnol.*, 2011, No 86, pp. 1237-1246. DOI [10.1002/jctb.2655](https://doi.org/10.1002/jctb.2655).
2. Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y., *Hydrometallurgy*, 2011, Vol. 108, pp. 100-108. <https://doi.org/10.1021/ie504765v>.
3. Liu Z., Li H., *Hydrometallurgy*, 2015, Vol. 155, pp. 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.018>.
4. Korovin V., Scestak Y., *Hydrometallurgy*, 2008, Vol. 95, No 3-4, pp. 346-349. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.011>.
5. Komissarova L.N., *Neorganicheskaya i analiticheskaya khimiya skandiya*, M., URSS Publ., 2001, 512 p. (in Russian).
6. Borbat V.F., Adeeva L.N., Lukisha T.V., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2010, Vol. 53, No 9, pp. 99-101. (in Russian).
7. Sokolova Yu.V., *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, Vol. 79, No 4, pp. 573-578.
8. Polyanskii N.G., Gorbunov G.N., Polyanskaya N.P. *Metody issledovaniya ionitov*, M., Khimiya Publ., 1976, 208 p. (in Russian).
9. Saldadze V.M., Kopylova-Valova V.D., *Kompleksoobrazuyushchiye ionity*, M., Khimiya, 1980, 336 p. (in Russian).
10. Lukisha T.V., Adeeva L.N., Borbat V.F., *Omsk scientific bulletin*, 2011, No 3, pp. 312-314. (in Russian).
11. Vol'dman G.M. *Osnovy ekstraktsionnykh i ionoobmennyykh protsessov gidrometallurgii*, M., Metallurgiya Publ., 1982, 376 p. (in Russian).
12. Kokotov Yu.A., *Ionity i ionnyy obmen*, Leningrad, Khimiya, 1980, 152 p. (in Russian).
13. Egiazarov Yu.G., Potapova L.L., Radkevich V.Z., Soldatov V.S. et al., *Chemistry for Sustainable Development*, 2001, No 9, pp. 417-431. (in Russian).
14. Grachek V.I., Shunkevich A.A., Martsinkevich R.V., Soldatov V.S., *Ecologiya i*

promyshlennost Rossii, 2005, No 1, pp. 25-27. (in Russian).

15. Sokolova Yu.V., Pirozhenko K.Yu, *Metal-ly (Non-ferrous metals)*, 2015, No 11, pp. 48-52.

Соколова Юлия Васильевна – д.т.н., доц., вед. н.с. кафедры общей и неорганической химии, НИТУ МИСиС, 119049, Москва

Пироженко Кирилл Юрьевич – к.т.н., ведущий технолог ООО «ЛИТ» ГК Скайград, Королев, Московской обл.

DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2015.11.08>. (in Russian).

Sokolova Yulia V. – Leading Research Fellow of Department of General and Inorganic Chemistry, National University of Science and Technology MISIS, Moscow, E-mail: sokolova.yv@misis.ru

Pirozhenko Kirill Yu. – Ph.D., Leading technologist of Ltd «LIT» GC Skygrad, Moscow region, Korolev