

На правах рукописи



Буньков Григорий Михайлович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ
ИЗ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Рычков Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: **Сабирзянов Наиль Аделевич,**
доктор технических наук,
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук,
г. Екатеринбург, заведующий лабораторией
химии гетерогенных процессов;

Трошкина Ирина Дмитриевна,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д.И.
Менделеева», г. Москва, профессор кафедры
технологии редких элементов и наноматериалов
на их основе

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный
университет», г. Санкт-Петербург

Защита состоится 14 мая 2019 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=288983>

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Технологический уклад, стартовавший в новом тысячелетии, предполагает коренное изменение большинства производственных мощностей, что в свою очередь, потребует создания новых материалов, обладающих уникальными свойствами. Особенно актуально это для таких областей как ракето- и самолетостроение, энергетика, электроника. Производство сопутствующих материалов в настоящее время связано с применением редкоземельных элементов, входящих в состав сложных металлических, оксидных и других систем.

Одним из перспективных металлов, относящихся к редкоземельным, является скандий. Незначительные добавки скандия к алюминию позволяют резко увеличить прочность и пластичность конструкций. Основным направлением использования оксида скандия является производство твердооксидных топливных элементов. Известно применение скандия при производстве сверхтвердых материалов: легирование карбида титана скандием в 2 раза повышает его микротвердость. Оксид скандия в составе ферритов используется в производстве суперкомпьютеров, что позволяет в несколько раз увеличить скорость обмена данными. Перспективно использование скандия при производстве источников света, в ядерной энергетике, медицине, при производстве магнетогидродинамических генераторов, огнеупорных материалов, люминофоров. Активное использование уникальных свойств скандия в настоящее время сдерживается незначительным производством этого металла в мире, что, в свою очередь, объясняется высокой стоимостью его производства.

Решение указанной проблемы видится в разработке новых технологий, позволяющих производить скандий и его соединения высокой степени чистоты с приемлемой для потребителей стоимостью.

Один из потенциальных источников скандия – растворы подземного выщелачивания урана. К особенностям этих растворов относятся низкое содержание скандия, сложный химический состав, наличие радиоактивных элементов. В связи с этим многие технологии концентрирования и извлечения скандия, разработанные ранее, не используются на существующих производствах подземного выщелачивания урана в промышленном масштабе.

Степень разработанности темы исследования

Созданием технологии извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана начали заниматься еще с 90-х годов прошлого века. При этом было создано несколько опытных установок на Далматовском месторождении по извлечению скандия из возвратных растворов, но промышленного внедрения разработанные технологии не получили из-за наличия радиоактивных примесей в конечном концентрате и высокой себестоимости процесса очистки.

Цель работы заключается в разработке высокоэффективной, экономически приемлемой технологии извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- исследование сорбционных свойств ионитов и твердых экстрагентов (ТВЭКС) для селективной сорбции скандия из сернокислых растворов подземного выщелачивания (ПВ) урана;
- исследование способов десорбции скандия с выбранного ионита;
- исследование методов выделения соединений скандия из растворов десорбции с получением товарного продукта;
- на основе установленных закономерностей разработка технологической схемы извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана;
- проведение опытно-промышленных испытаний на созданной для этого установке на АО «Далур».

Научная новизна:

1. С использованием установленной зависимости селективности ионитов к ионам скандия от структурных особенностей ионитов синтезирован ряд новых твердых экстрагентов на основе полимерного носителя с использованием смесей фосфорсодержащих экстрагентов для извлечения скандия из сернокислых растворов.

2. Впервые установлены основные закономерности сорбции скандия и примесных элементов вновь синтезированным твердым экстрагентом на основе смеси Д2ЭГФК-ТБФ-ТОФО из растворов серной и фтористоводородной кислот.

3. Впервые установленные закономерности конверсии сложных фтористых солей Na, Fe и Sc в гидроксиде натрия использованы для селективного разделения железа и скандия, с получением 98% фторида скандия.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установлены основные закономерности сорбции скандия из серноокислых растворов подземного выщелачивания урана на ряде твердых фосфорсодержащих экстрагентов.
2. Показана возможность извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана с получением нерадиоактивных концентратов скандия с использованием селективных твердых фосфорсодержащих экстрагентов различного состава.
3. На основе полученных экспериментальных данных разработана технологическая схема сорбционного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана.
4. Разработанная технология внедрена в опытно-промышленном варианте в АО «Далур».

Методология и методы исследования

При выполнении диссертационной работы использовались классические методы синтеза, выделения и очистки органических веществ, современные инструментальные методы исследования с соответствующим программным обеспечением для характеристики полученных соединений и подтверждения их строения.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения статики, кинетики и динамики сорбции скандия и сопутствующих элементов с использованием твердых экстрагентов на основе фосфорсодержащих экстрагентов;
- данные по десорбции скандия фтористоводородной кислотой с твердого экстрагента на основе смеси Д2ЭГФК-ТБФ-ТОФО;
- технология сорбционного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана; результаты опытных работ, проведенных на АО «Далур»;
- результаты опытно-промышленных испытаний разработанной технологии.

Степень достоверности полученных результатов

Степень достоверности результатов определяется сходимостью теоретических и экспериментальных данных, подтвержденных опытно-промышленными испытаниями в непрерывном циклическом режиме.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России» (Томск, 2013), на 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение сорбции и экстракции» (Санкт-Петербург, 2013), Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ (Москва, 2014), на Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ (Москва, 2015), на 9-ой международной конференции по f-элементам 2015 «Конференция Европейского общества редкоземельных элементов» (Оксфорд 2015), на VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015» (Железногорск 2015).

Публикации

Основное содержание работы представлено в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 2 патентах на изобретение, 6 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 170 наименований и приложения. Работа изложена на 162 страницах, содержит 81 рисунок и 47 таблиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2014 г. № 14.581.21.0002 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58114X0002), в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» и в рамках договора №02.G25.31.0210 от «27» апреля 2016 г. (Постановление Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. №218).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыта актуальность и степень разработанности темы диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведены основные области применения скандия и его соединений, его перспективы использования в различных материалах. Представлен обзор источников скандия, как природного, так и техногенного характера. Рассмотрены экстракционные и сорбционные технологии получения соединений скандия.

Во **второй главе** представлены сведения о реактивах, материалах, методологической и инструментальной базе диссертационного исследования.

В **третьей главе** дана развернутая характеристика объекта исследования с оценкой запасов скандия на Далматовском месторождении, которые составляют около 228,3 тонн скандия, при средневзвешенном содержании 6,4 г/т. Представлен состав возвратных растворов подземного выщелачивания урана, содержание скандия в которых на 2017 год составляло 0,8 мг/дм³. Выполнен расчет состояния многокомпонентного раствора подземного выщелачивания урана. Выбраны термодинамические данные, в частности, геохимические исследования и соответствующие оценки произведений растворимости и констант равновесия в различных условиях. Для скандия в качестве преобладающих ионов установлена трехвалентная форма.

Первоочередной задачей при получении скандия, является его селективное извлечение и очистка от тория, так как даже небольшие количества тория будут содержать изотопы ²³⁰Th и ²³⁴Th, которые являются продуктами распада ²³⁸U. Среди многообразия сорбентов наибольший интерес, прежде всего благодаря своей доступности, представляют комплексообразующие сорбенты, в которых в качестве неподвижной фазы используются эффективные комплексообразующие органические соединения, введенные в состав сорбента в процессе полимеризации – ТВЭКСы.

В таблице 1 приведено сравнение известных коммерчески доступных ТВЭКСов на предмет извлечения скандия из сернокислых растворов ПВ урана. На основании представленных результатов видно, что наибольшей ёмкостью среди ТВЭКСов обладает сорбент на основе Ди(2-этилгексил) фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) – Lewatit VP OC - 1026.

При сорбции скандия из раствора ПВ урана в динамическом режиме скорость пропускания раствора составляла 50 см³/ч при объеме смолы 10 см³. Из таблицы 2 и рисунка 1 следует, что ТВЭКС Lewatit VP OC -1026 обладает большой емкостью по скандию в условиях эксперимента. Насыщение наступает после пропускания не менее 6 тысяч удельных объёмов раствора ПВ урана. Сорбция тория незначительна. Более того,

торий вытесняется из фазы ТВЭКСа. Основной мешающей примесью будут являться ионы железа, которые удаляются при дальнейшей очистке скандия.

Таблица 1 – Экстракция скандия ТВЭКСами в статическом режиме. Соотношение ТВЭКС:раствор = 1:5000

ТВЭКС	ТР-923	VP OC -1026	ТР-272	ТР-ТБФ
Активный компонент (Экстрагент)	Смесь триалкилфосфин оксидов	Д2ЭГФК	Бис (2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота	Трибутилфосфат (ТБФ)
Емкость по скандию, мг/г	2,94	4,05	2,44	2,22

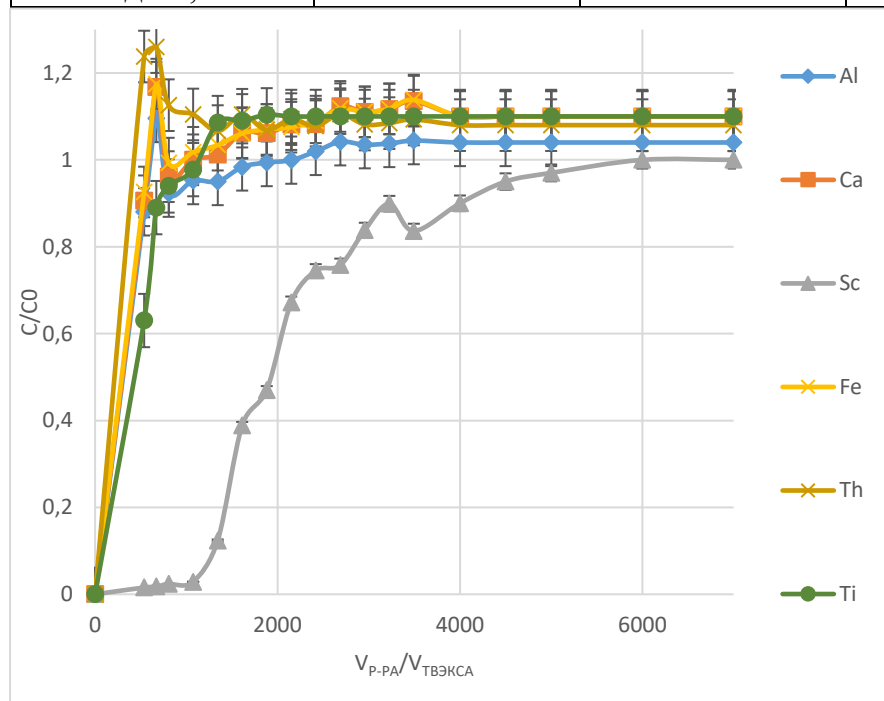


Рисунок 1 – Выходные кривые сорбции элементов ТВЭКСом VP OC – 1026 из растворов ПВ урана

Таблица 2 – Содержание основных компонентов в насыщенном ТВЭКСе VP OC - 1026

Элемент	Na	Al	Ca	Sc	Ti	Fe	Th	U
Содержание, мг/г	0,59	0,69	0,22	3,95	2,29	17,40	0,05	0,29

Несмотря на хорошие динамические и статические показатели ТВЭКСа VP OC – 1026, у него остается ряд недостатков:

1. Коммерческая доступность, в условиях современной геополитической обстановки: очень сложно заключить договор на крупную поставку VP OC – 1026 в связи с тем, что скандий является стратегически важным металлом.

2. Размер гранул VP OC – 1026 находится в диапазоне 0,3-1,25 мм. При промышленном использовании это приводит к удорожанию VP OC – 1026 в разы, так как

большая часть (примерно 60-70 %) — это мелкая фракция размером 0,3-0,6 мм, которую нетехнологично использовать в колоннах объемом более 5 м³.

3. Неудовлетворительная кинетика экстракции скандия.

В связи с этим было принято решение синтезировать совместно с АО «Аксион-Редкие и Драгоценные Металлы» ТВЭКС, превосходящий по сорбционным характеристикам Lewatit VP OC – 1026. По результатам работы оформлена заявка и получен совместный патент УрФУ, АО «Далур» и АО «Аксион-Редкие и Драгоценные Металлы». Был синтезирован ряд ТВЭКСов (Axion) с различными свойствами.

Методика синтеза получения ТВЭКСа для извлечения скандия из растворов, включала следующие операции:

- 1 Получение смеси исходных компонентов, содержащей фосфорорганическое соединение на основе Д2ЭГФК, стирола и дивинилбензола;
- 2 Приготовление 0,7 % раствора крахмала в воде при сильном перемешивании;
- 3 Выдерживание с последующим увеличением температуры до 90 °С и выдерживание при этой температуре при перемешивании;
- 4 Охлаждение реакционной смеси, промывку продукта, при этом к смеси стирола, дивинилбензола, Д2ЭГФК, добавляют три-н-октилфосфиноксид, трибутилфосфат(ТБФ), изододекан, пероксид бензоила при следующем соотношении компонентов, масс. %:

Д2ЭГФК	8,74 – 9,93
три-н-октилфосфиноксид	1,10 – 2,18
трибутилфосфат	0,22 – 0,44
пероксид бензоила	0,22 – 0,25
изододекан	4,41 – 5,46
0,7 %-ный раствор крахмала в воде	72,48 – 73,26
стирол	8,03 – 8,48
дивинилбензол	2,12 – 2,68

Температуру увеличивали со скоростью 0,5 °С/мин. Выдержка при 80 °С составляла 5 ч, выдержка при 90 °С – 2 ч.

Для улучшения кинетики экстракции и увеличения динамической обменной емкости ТВЭКСа по скандию процесс синтеза проводили с образованием открытых макропор за счет использования изододекана или керосина, обладающего

расслаивающими свойствами для мономер-полимерной смеси. В процессе проведения полимеризации создается необходимое внутрипоровое пространство. Три-н-октилфосфиноксид и трибутилфосфат при этом выступают интермедиатами, увеличивающим скорость комплексообразования Д2ЭГФК со скандием.

На основании исследований сорбции скандия в статических условиях в дальнейших исследованиях использованы ТВЭКСы: Axion 22, Axion 23 и Lewatit VP OC – 1026. На модельном растворе Axion 22 показал наилучшие результаты по статической (СОЕ) и динамической обменным емкостям (ДОЕ), которые составили соответственно 20,8 мг/г и 1,70 мг/г (на колонке объемом 5 мл при пропускании 800 удельных объемов). Axion 23 отличается от Axion 22 меньшим на 10% содержанием экстрагента. Lewatit VP OC – 1026 выбран как промышленный аналог данных ТВЭКСов. Эксперимент был поставлен в следующих условиях: объем ТВЭКСа 130 мл, соотношение высоты к диаметру $h/d=3$, размер гранул 0,3-0,6 мм. Колонки были установлены на АО «Далур», маточник сорбции урана подавался непосредственно из технологической линии. Скорость пропускания ВР составляла 5 удельных объемов и составляла 650 ± 20 мл/час. Линейная скорость сорбции 20 м/ч. Пробы отбирались один раз в 8 часов. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

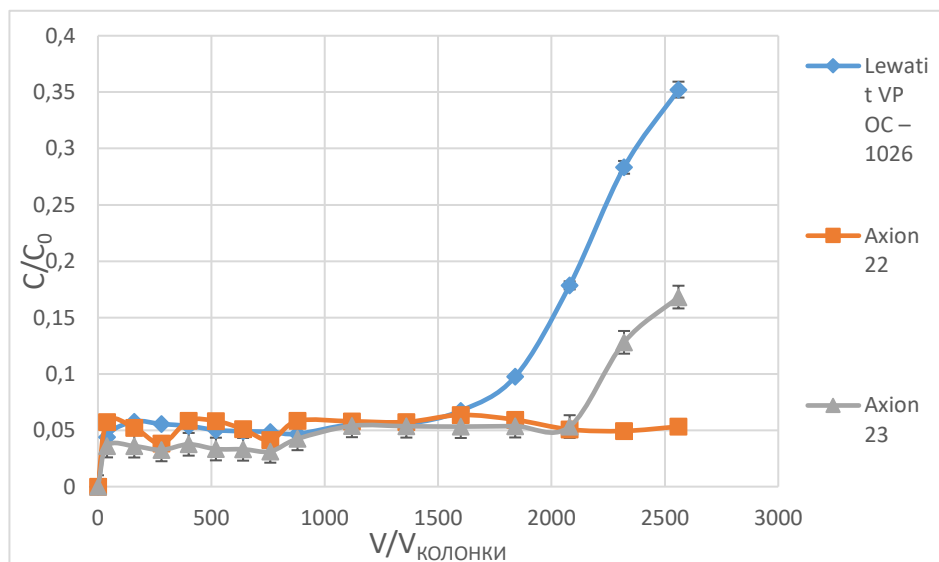


Рисунок 2 – Выходные кривые сорбции Sc из ВР на ТВЭКС Lewatit VP OC – 1026, Axion 22, Axion 23

Рассчитанные на основании данных рисунка 2 значения ДОЕ ТВЭКСов Lewatit VP OC – 1026, Axion 22 и Axion 23 составили 3,80, 5,32 и 4,36 мг/г соответственно. Результаты коррелируют с содержанием экстрагента Д2ЭГФК в ТВЭКСах, которое для Lewatit VP OC – 1026, Axion 22 и Axion 23 составляет соответственно: 30%, 50% и 40%.

Исходя из полученных данных, дальнейшие исследования проводили с использованием ТВЭКСа Axion 22.

На формирование сильных координационных связей между ионами скандия и функциональными группами ТВЭКСа Axion 22 указывают изменения в ИК-спектрах, приведенных на рисунке 3. В ИК-спектре ТВЭКСа Axion 22 в форме Sc^{3+} полоса в области 1232 см^{-1} сужается. В спектре присутствуют полосы поглощения в области 1200 см^{-1} , принадлежащие к растягивающим колебаниям группы $P=O \rightarrow Sc$. Ослабление интенсивности валентных колебаний $P-O-(H)$ групп в области 1150 см^{-1} свидетельствует о катионообменном механизме сорбции.

Количество молекул экстрагента, участвующих в реакции, по катионному механизму определяли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $lgD_{Sc} = f(lg[v_{Axion22}])$, при постоянстве коэффициентов активности экстрагируемых соединений.

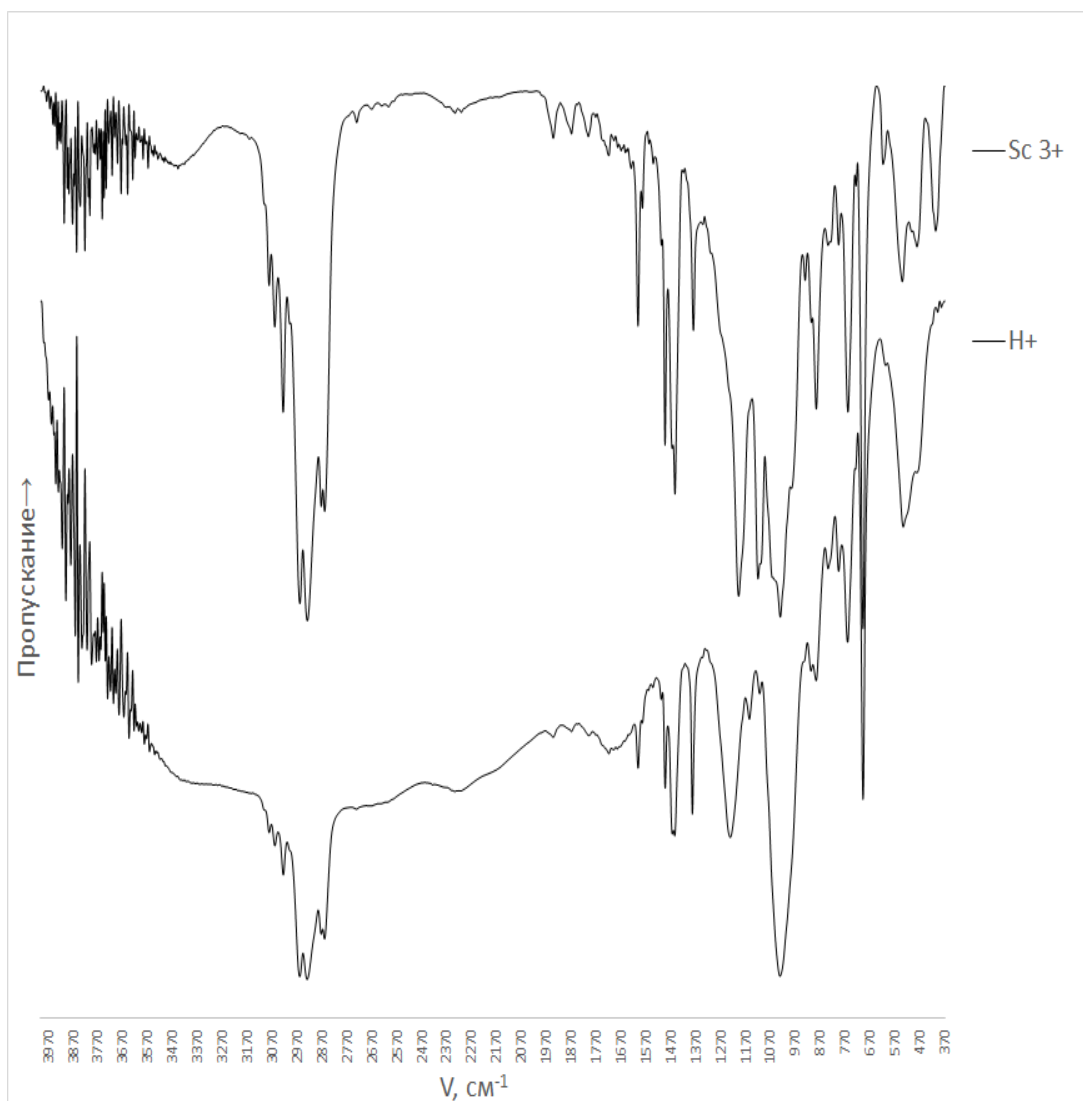
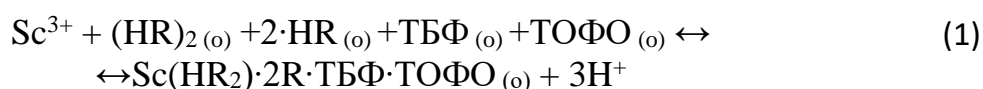


Рисунок 3 – ИК спектры ТВЭКСа Axion22 в форме H^+ и Sc^{3+}

Из представленных на рисунке 4 данных следует, что наклон прямой в координатах $\lg D_{Sc} - \lg[v_{Axion22}]$ для экстракции скандия из сернокислых растворов на ТВЭКСе Axion 22 равен трем. При концентрации Д2ЭГФК больше 0,5 моль/дм³, она находится в димерном состоянии (HR)₂. Но при добавлении в состав органической фазы нейтральных экстрагентов таких как ТБФ и ТОФО увеличивается вероятность разрушения димера Д2ЭГФК и образование ковалентной связи Sc-O с нейтральными экстрагентами. Это препятствует образованию хелата с димеризованной молекулой Д2ЭГФК. Учитывая низкую кислотность ВР, до 5 г/дм³ серной кислоты, можно представить уравнение реакции в следующем виде:



На основании изложенного можно сделать вывод, что сорбция скандия из сернокислых растворов на Axion 22 идет по катионообменному механизму с образованием ковалентных связей, схематичное изображение которых представлено на рисунке 5.

В связи с низкой концентрацией скандия в ВР и большой емкостью ТВЭКСа Axion 22 по скандию изучение кинетики сорбции и изотермы сорбции выполнили на модельных растворах. На рисунке 6 изображена изотерма сорбции скандия из модельного раствора.

Изотерма, построенная методом переменных объемов, имеет «Г» образную форму, что свидетельствует о селективности ТВЭКСа Axion 22 к скандию.

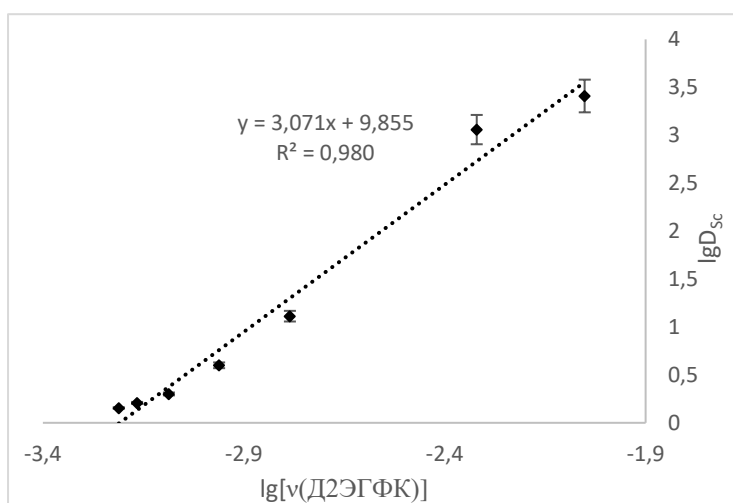
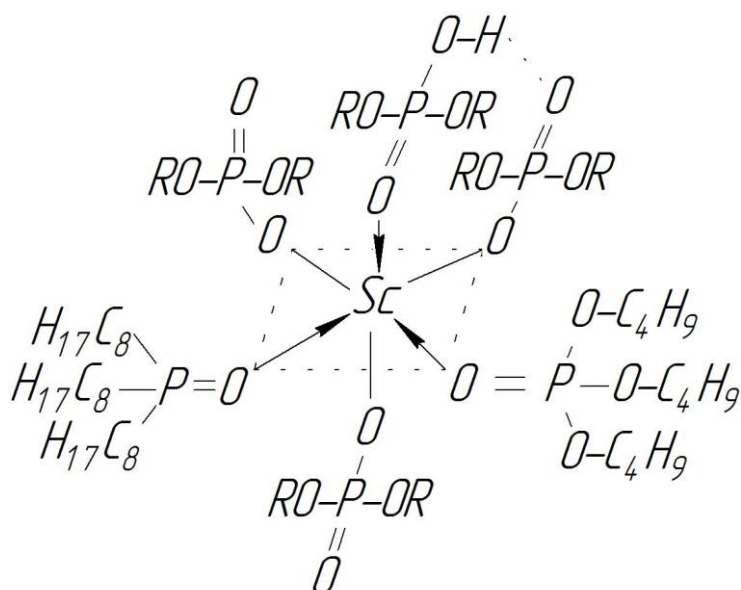


Рисунок 4 – Зависимость D_{Sc} от количества Д2ЭГФК при сорбции скандия в статических условиях с использованием ТВЭКСа Axion 22

Рисунок 5 – Предполагаемая структура соединения Sc на ТВЭКС Axion 22



Изотерма сорбции описывается выражением для изотермы Ленгмюра и имеет вид:

$$E = \frac{C}{0,0244 + 0,0502 \cdot C} \quad (2)$$

где C – равновесная концентрация скандия в растворе, мг/дм^3 ; E – величина сорбции, мг/г . Учитывая, что концентрация скандия в возвратных растворах ПВ урана $0,81 \text{ мг/дм}^3$, то согласно уравнению (2) максимальная емкость по скандию на ТВЭКС Axion 22 составит $12,44 \text{ мг/г}$.

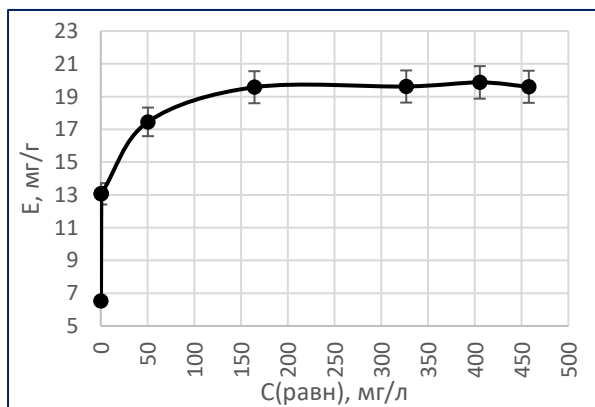


Рисунок 6 – Изотерма сорбции скандия на ТВЭКС Axion 22. Условия опыта: $C_{Sc}=1\text{г/дм}^3$; $C_{H_2SO_4}=5\text{г/дм}^3$; $T=293\pm 2 \text{ К}$

На рисунках 7 - 9 изображены кинетические кривые сорбции скандия на ТВЭКСе Axion 22. Анализ зависимостей показал, что скорость процесса сорбции сильно зависит от размера зерна ТВЭКСа (рисунок 7), что свидетельствует о преобладании гелевого механизма кинетики. От скорости перемешивания раствора зависимости не наблюдается (рисунок 8), что свидетельствует о внутридиффузионной кинетике. Один из наиболее надежных методов определения механизма кинетики – метод с прерыванием. При гелевом механизме после прерывания процесса сорбции скорость обмена становится

выше, чем до прерывания, о чем свидетельствуют кривые, приведенные на рисунке 9. Объясняется это тем, что во время прерывания концентрация скандия в зерне ТВЭКСа выравнивается и начальный градиент концентрации возрастает. Из анализа приведенных данных можно утверждать о внутридиффузионном механизме кинетики сорбции скандия на ТВЭКС Axion 22.

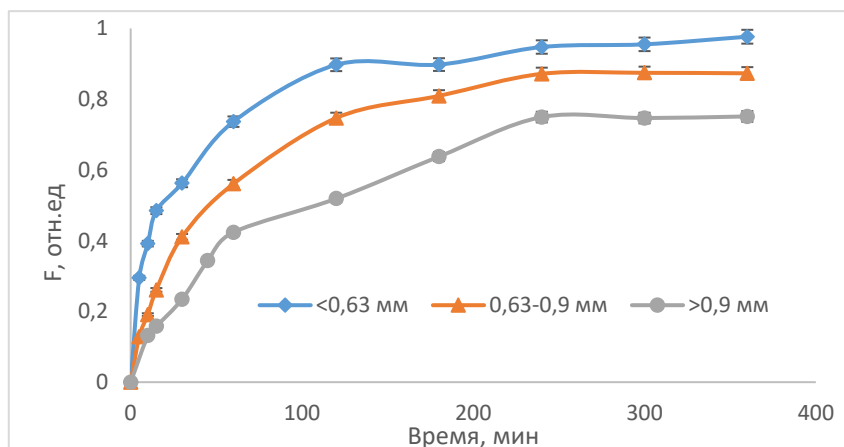


Рисунок 7 – Кинетические кривые сорбции Sc на ТВЭКС Axion 22, при различном диаметре зерна (<0,36 мм; 0,63-0,9 мм; >0,9 мм). Условия опыта: $C_{Sc}=1\text{г/дм}^3$; $C_{H_2SO_4}=5\text{г/дм}^3$; $T=293\pm 2\text{ К}$; скорость 200 об/мин

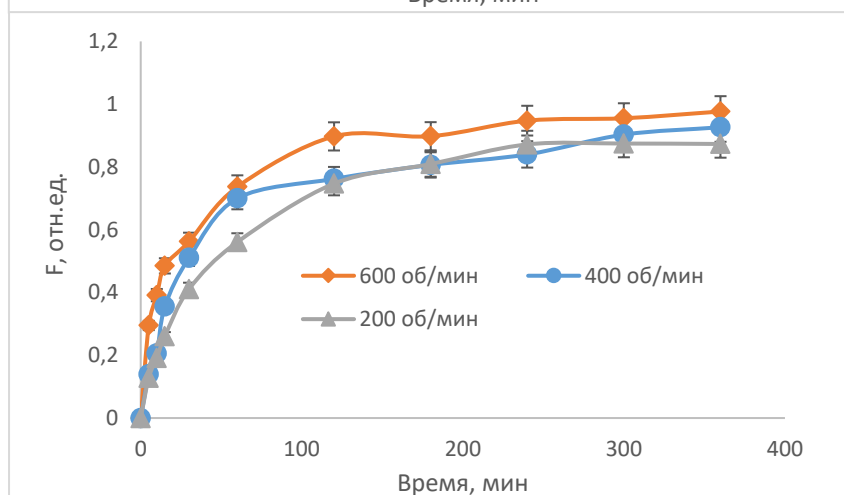


Рисунок 8 – Кинетические кривые сорбции Sc на ТВЭКС Axion 22, от скорости оборотов мешалки. Условия опыта: $C_{Sc}=1\text{г/дм}^3$; $C_{H_2SO_4}=5\text{г/дм}^3$; $T=293\pm 2\text{ К}$

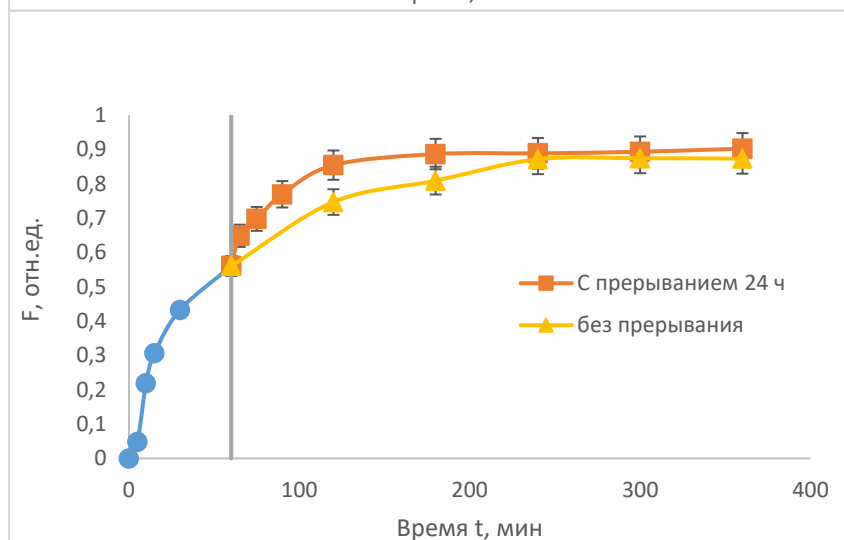


Рисунок 9 – Кинетические кривые сорбции Sc на ТВЭКС Axion 22, с прерыванием на 24 часа. Условия опыта: $C_{Sc}=1\text{г/дм}^3$; $C_{H_2SO_4}=5\text{г/дм}^3$; $T=293\pm 2\text{ К}$; скорость 200 об/мин

Для десорбции скандия использовали растворы фтористоводородной кислоты. Результаты исследований по оценке влияния концентрации фтористоводородной

кислоты на степень десорбции скандия из ТВЭКСа и соотношения ТВЭКС:раствор десорбции приведены в таблицах 3 и 4.

Из результатов, представленных в таблицах 3 и 4 видно, что оптимальная концентрация фтористоводородной кислоты для десорбции скандия из ТВЭКСа в статическом режиме составляет 100 г/дм³. При этом практически полностью десорбируются Sc, Al, Fe.

Таблица 3 – Десорбция скандия из ТВЭКСа Ахiон 22 растворами фтористоводородной кислоты (соотношение ТВЭКС : раствор десорбции = 1:2,5)

Элемент	Степень десорбции скандия, % при концентрации HF, г/дм ³			
	50	75	100	150
Al	94,81	96,28	95,89	93,17
Sc	68,50	85,46	98,33	95,45
Fe	93,00	96,74	98,56	92,23
Zr	93,35	90,05	91,15	81,58
Mo	85,15	74,09	75,60	60,43
La	67,45	39,48	54,15	30,68
Th	5,78	7,79	9,42	12,55
U	45,66	66,70	86,87	99,57

Значительное влияние на процесс оказывает соотношение ТВЭКС:раствор десорбции. Результаты десорбции скандия в динамическом режиме приведены на рисунке 10. Из полученных графических зависимостей видно, что при концентрации фтористоводородной кислоты 150-200 г/дм³, содержание скандия в пике выходной кривой достигает 1,7 г/дм³.

Таблица 4 – Десорбция скандия в статических условиях из ТВЭКСа Ахiон 22 раствором фтористоводородной кислоты 100 г/дм³

Элемент	Степень десорбции, % при соотношении раствор:ТВЭКС, мл/мл					
	1	2	2,5	3	4	5
Al	87,78	89,47	89,84	95,19	86,18	86,60
Ca	20,38	18,19	30,02	59,11	26,74	29,33
Sc	76,37	90,56	91,11	98,11	87,62	88,55
Fe	89,58	89,63	89,17	96,67	86,10	88,20
Y	98,26	61,69	39,49	19,52	30,11	30,43
Zr	91,94	90,74	90,85	97,95	88,83	90,80

В последующем в качестве десорбирующего раствора использовали фтористоводородную кислоту с концентрацией 150 г/дм³. В качестве богатой фракции отбирали первый колоночный объем. Средний состав элюата представлен в таблице 5.

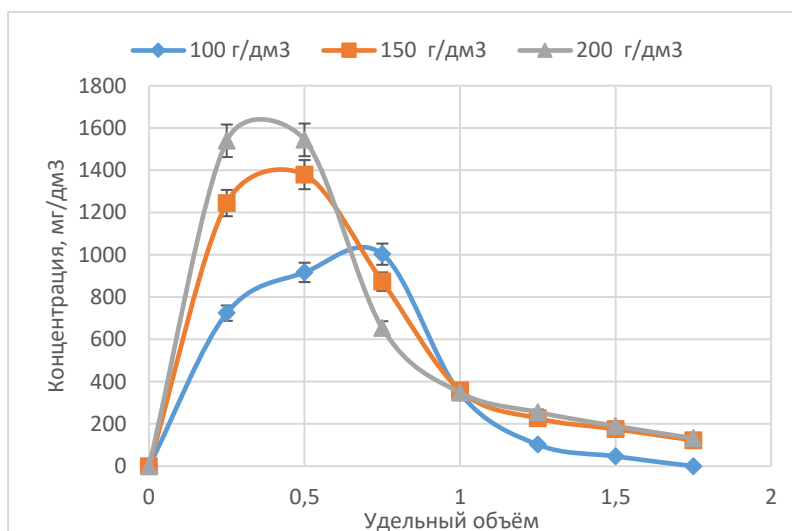


Рисунок 10 – Выходные кривые десорбции скандия растворами фтористоводородной кислоты

Осаждение элементов из элюатов проводили карбонатами и гидроксидами щелочных металлов. Лучший результат получен с использованием карбоната натрия (рисунок 11). При его содержании на уровне 30-40 г/дм³ в элюате, осаждение скандия составляет 80-90%. Эта степень осаждения является приемлемой при условии многократного использования растворов десорбции.

Таблица 5 – Средний состав элюата регенерации ТВЭКСа

Элемент	Концентрация, мг/дм ³	Элемент	Концентрация, мг/дм ³
Al	253,6	Zr	8,2
Na	59,8	Mo	92,6
Sc	660,0	La	0,0
Ti	63,4	Th	2,5
Fe	2274,5	U	115,4
Y	2,2		

Карбонат натрия может быть использован для предварительного отделения следов тория от скандия. При содержании его в растворе десорбции на уровне 10-15 г/дм³ удастся на 90-95% избавиться от ионов тория, при этом, потери скандия на операции составляют не более 5-10%. Состав концентрата скандия, полученного после первичной очистки от ионов тория, представлен в таблице 6. Удельная активность полученного первичного концентрата скандия 2400 ± 200 Бк/кг.

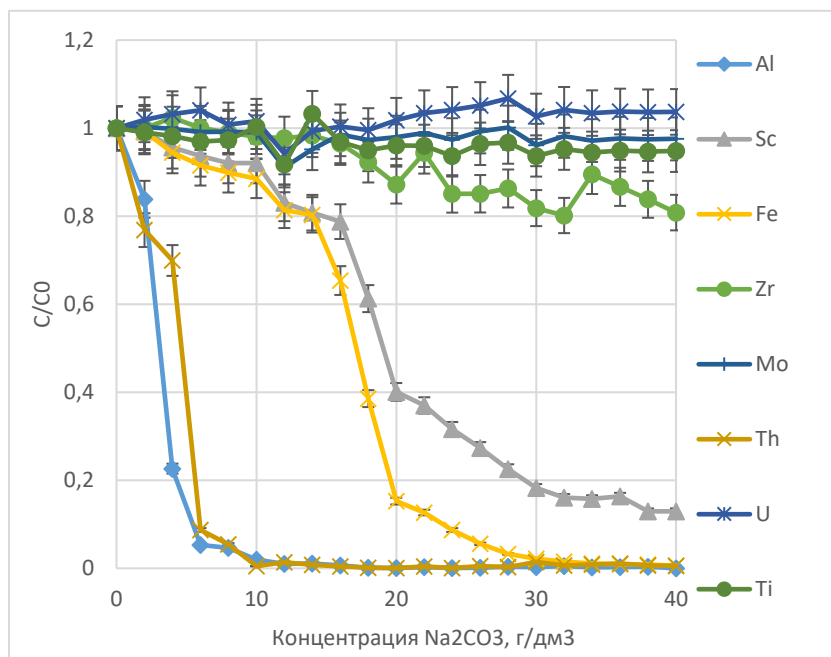


Рисунок 11 – Осаждение элементов из элюата карбонатом натрия

Для установления условий перехода элементов в растворимое состояние исследовали степень конверсии различных фторидов, входящих в состав первичного концентрата скандия, от концентрации гидроксида натрия в растворе конверсии.

Таблица 6 - Состав первичного концентрата скандия

Соединение	Содержание, %	Соединение	Содержание, %
NaF	52,29	TiF ₄	0,26
FeF ₃	27,39	MgF ₂	0,19
ScF ₃	10,02	ZrO ₂	0,071
SiF ₄	6,50	CaF ₂	0,050
AlF ₃	2,65	Cl	0,025
SO ₃	0,49		

Результаты исследования процесса конверсии фторида скандия и фторида трехвалентного железа представлены в таблице 7. Конверсию вели при следующих параметрах: Температура 75°C; Т:Ж = 1:10; Концентрация NaOH 50; 100; 150; 200 ;300 г/дм³. Осадки после фильтрации анализировали с помощью рентгенофазового дифрактометра Shimadzu XRD.

Таблица 7 – Конверсия фторидов в гидроксиды

Концентрация NaOH, г/дм ³	Содержание гидроксидов, %				
	50	100	150	200	300
Fe(OH) ₃	75	>95	>95	>95	>95
Sc(OH) ₃	14,2	33,7	59,2	72,9	97,8

Из таблицы 7 следует, что для селективной конверсии фторида железа в гидроксид, необходимо использовать раствор NaOH с концентрацией 50-100 г/дм³. Полученный в результате конверсии железа осадок после фильтрации растворяли в серной кислоте при соотношении Т:Ж=1:10 в течение 30 минут. Результаты анализа растворов после растворения осадка конверсии железа от концентрации серной кислоты приведены в таблице 8.

Последующая двукратная промывка осадка, полученного после растворения железа, позволяет очиститься от фторида натрия в воде при соотношении Т:Ж = 1:10, в результате был получен концентрат фторида скандия со следующими параметрами (таблица 9). Удельная активность концентрата скандия представлена изотопами ²³⁰Th и ²³⁴Th, (таблица 10).

Таблица 8 – Состав растворов после растворения осадка конверсии железа

Элемент	Концентрация элементов, мг/дм ³ при концентрации серной кислоты, г/дм ³			
	200	150	100	50
Al	2,21	0,64	0,52	0,31
Ca	16,03	20,91	14,11	5,35
Sc	52,83	25,17	27,33	2,40
Fe	3 479,2	3 231,4	1 913,0	1,82
Y	0,07	0,07	0,03	0,01
Zr	15,95	15,75	11,21	1,27
Mo	38,70	37,15	33,34	26,66
La	0,012	0,009	0,007	0,002
Th	0,20	0,12	0,04	0,01
U	25,4	24,7	24,8	20,7
Ti	116,2	127,4	140,9	117,5

Таблица 9 – Состав концентрата фторида скандия

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
F	53,390	S	0,168
Sc	33,710	Al	0,143
Na	10,050	Cl	0,088
Fe	1,110	K	0,027
Mg	0,895	Si	0,020
Ca	0,357	Y	0,016

Таблица 10 – Удельная активность концентрата фторида скандия

Удельная активность, Бк/кг		Суммарная удельная активность пробы, Бк/кг
альфа	бета	
8 600 ± 1100	18 000 ± 2000	26 600 ± 3 100

В четвертой главе приведены результаты отработки технологии на исследовательской установке производительностью до 1 м³/ч и опытно-промышленной установке производительностью до 200 м³/ч. Исследовательская установка была смонтирована в цехе добычи урана АО «Далур». Испытания проводились в непрерывном циклическом режиме в течение 4 месяцев. Принципиальная схема технологических потоков для извлечения Sc из растворов ПВ урана представлена на рисунке 12.

В таблице 11 представлен элементарный состав осадков, полученных на исследовательской установке. Из результатов видно, что в результате отработки технологии извлечения скандия из возвратных растворов ПВ урана за счет дробной конверсии железа и скандия удалось получить концентрат, содержащий 70% фторида скандия. Концентрат примесей содержит примерно от 1% до 1,5% скандия. Полученный концентрат направляется на конверсию и, после растворения, возвращается на операцию сорбции скандия.

На основании результатов работы исследовательской установки составлены исходные данные и разработана проектная документация на опытно-промышленную установку (ОПУ) попутного извлечения скандия на Центральном участке Далматовского месторождения АО «Далур» совместно с АО «ГСПИ».

Таблица 11 – Состав твердых концентратов, полученных на исследовательской установке

Элемент	Концентрат примесей	Черновой скандиевый концентрат	Черновой скандиевый концентрат после конверсии железа	ScF ₃
	Содержание элементов, % масс.			
Na	27,18	30,77	37,60	9,61
Al	10,96	0,065	0,33	3,29
Si	1,71	2,85	3,93	0,08
Sc	1,15	3,36	2,19	30,09
Fe	2,84	14,31	8,25	0,12
Mg	0,53	0,11	0,12	0,78
Ca	0,94	0,027	0,019	0,65
S	<0,001	0,033	0,07	0,070
U	0,35	0,079	0,056	<0,001
Y	0,11	<0,001	<0,001	0,004
Ti	0,019	0,13	0,11	<0,001
Zr	0,011	0,068	0,046	0,003

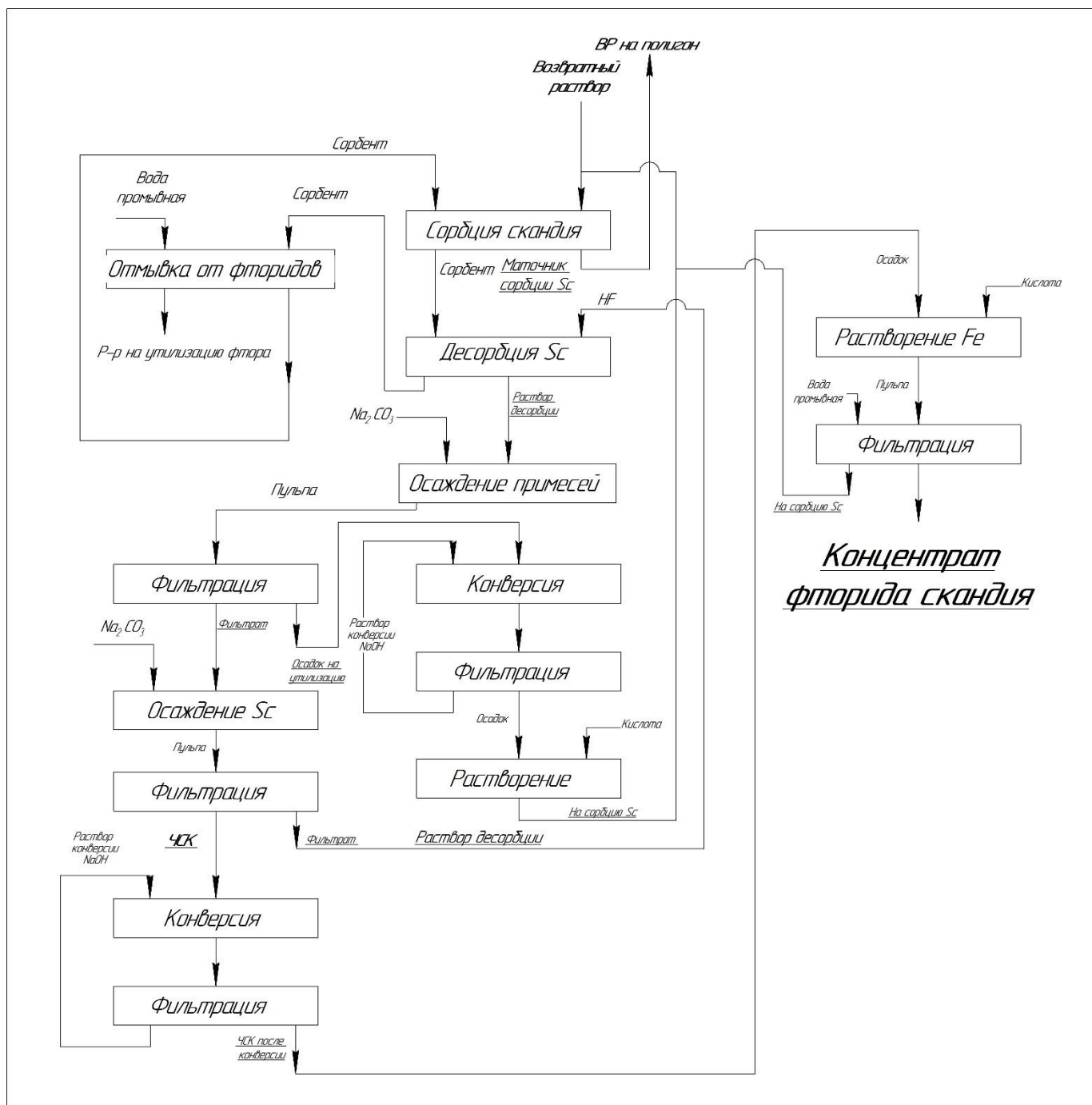


Рисунок 12 – Технологическая схема извлечения Sc из растворов ПВ урана

На смонтированной установке проектной мощностью 200 м³/час проведены опытно-промышленные работы по извлечению скандия из растворов подземного выщелачивания урана. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 12. Видно, что в результате отработки технологии извлечения скандия из возвратных растворов ПВ урана удалось получить 98,5% фторид скандия.

Полученные в ходе работы ОПУ данные использованы для расчета удельных норм расходов получения скандия, которые представлены в таблице 13.

На основе данных работы исследовательской установки получен совместный патент УрФУ и АО «Далур» «Способ переработки сбросных скандий содержащих растворов уранового производства».

Таблица 12 – Состав полученных на ОПУ твердых концентратов

Элемент	Концентрат примесей	Черновой скандиевый концентрат	Черновой скандиевый концентрат после конверсии железа	Отмывка ScF ₃	ScF ₃
% масс.					
Na	27,47	29,86	34,50	12,85	0,17
Al	10,58	0,1	0,28	2,53	<0,01
Si	1,83	4,01	4,46	0,91	0,03
Sc	1,32	3,46	2,73	27,73	43,46
Fe	3,23	13,68	10,01	0,72	0,03
Mg	0,43	0,11	0,12	0,61	0,01
Ca	0,68	0,03	0,03	0,32	0,02
Ti	0,02	0,21	0,17	<0,01	<0,01
U	0,40	0,08	0,06	<0,01	<0,01
Zr	0,02	0,11	0,08	0,02	<0,01

Таблица 13 – Нормы расхода основных видов сырья, материалов на 1 кг концентрата фторида скандия.

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Норма расхода
Серная кислота, 92,5%	кг	147,63
Сода кальцинированная техническая	кг	7,96
Натрия гидроокись	кг	2,01
Фтористоводородная кислота, 70%	кг	6,98
ТВЭКС	кг	0,30
Вода техническая	кг	4006,92

На основе данных работы исследовательской установки получен совместный патент УрФУ и АО «Далур» «Способ переработки сбросных скандий-содержащих растворов уранового производства».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании литературного обзора сделан вывод о возможности извлечения скандия из растворов ПВ урана, выбран ряд фосфорсодержащих ионитов и ТВЭКСов.
2. Выполнен расчет состояний многокомпонентного раствора подземного выщелачивания урана. Выбраны термодинамические данные, соответствующие оценки произведений растворимости и констант равновесия в различных условиях. Показано, что скандий в растворах присутствует в основном в виде иона Sc^{3+} .
3. Исследована сорбция скандия на аминотилфосфоновых амфолитах и оценена возможность разделения скандия и тория на стадии регенерации сорбента.
4. Синтезирован ряд ТВЭКСов на основе индивидуальных экстрагентов и синергетных смесей. Исследована сорбция скандия на ТВЭКСах в сравнении с промышленным аналогом Lewatit VP OC – 1026. На основе экспериментальных данных сорбции в динамических условиях установлено, что лучшие характеристики имеет ТВЭКС Axion 22.
5. Изучена кинетика сорбции ТВЭКСа Axion 22 на модельных растворах, установлен характер кинетики сорбции – внутридиффузионный. Этот факт подтвержден электронными снимками многослойной карты с использованием энергодисперсионной спектроскопии насыщенного ТВЭКСа Axion 22.
6. Определен механизм сорбции скандия – катионообменный с образованием ковалентных связей, за счет нахождения Д2ЭГФК в димерном состоянии в ТВЭКСе. Определены оптимальные параметры динамики сорбции: линейная скорость не более 20 м/с, удельная скорость не более 5 колоночных объемов в час.
7. Изучена десорбция скандия из ТВЭКСа Axion 22 растворами фтористоводородной кислоты различных концентраций. Определены оптимальные параметры десорбции скандия из ТВЭКСа.
8. Разработана технология получения концентрата скандия с содержанием фторида скандия до 98%. Технология включает в себя процесс сорбции скандия на ТВЭКСе Axion 22, десорбцию раствором фтористоводородной кислоты, осаждение первичного концентрата скандия и процесс отделения от основных примесей с получением фторида скандия. Технология безотходная, все растворы возвращаются в цикл или направляются на повторное выщелачивание урана.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. **Bunkov G.M.** Selective ion exchange recovery of rare earth elements from uranium mining solutions/, V.N. Rychkov, E. V. Kirillov, S. V. Kirillov, M.A. Mashkovtsev, M.S. Botalov, **G.M. Bunkov**, V.S. Semenishchev, V.A.// AIP Conference Proceedings. – 2016. – Т. 1767 – С. 020017-1-020017-7; 0.46 п.л./0.07 п.л. (Scopus)
2. **Bunkov G.M.** Deactivation of the scandium concentrate recovered from uranium leach liquors/ V.N. Rychkov, V.S. Semenishchev, M.A. Mashkovtsev, E. V. Kirillov, S. V. Kirillov, **G.M. Bunkov**, M.S. Botalov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2016. – Т. 310. – № 3. – С. 1247-1253; 0.56 п.л./0.1 п.л. (Scopus)
3. **Bunkov G.M.** Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors / A.L. Smirnov, S.M. Titova, V.N. Rychkov, V.S. Semenishchev, E. V. Kirillov, N.N. Poponin, I.A. Svirsky, Bunkov G.M.// Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – Т. 312. – № 2. – С. 277-283; 0,63 п.л./0,09 п.л. (Scopus)

Патенты РФ на изобретение:

4. Твердый экстрагент с высокой динамической обменной емкостью для извлечения скандия и способ его получения: пат. 2650410 Рос. Федерация: МПК: С22В 3/24, С22В 59/00, С08F 2/00 / Кондруцкий Д.А., Кириллов Е.В., Рычков В.Н., Кириллов С.В., **Буньков Г.М.**, Востров Е.С., Третьяков В.А., Гаджиев Г.Р., Попонин Н.А., Смышляев Д.В.; заявитель АО "Аксион - Редкие и Драгоценные Металлы"; патентообладатели АО "Аксион - Редкие и Драгоценные Металлы", ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", АО "Далур". – 2017124151; заявл. 07.07.2017; опубл. 13.04.2018, Бюл. №11. – 7с.
5. Способ переработки сбросных скандийсодержащих растворов уранового производства: пат. 2622201 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 3/20, С22В 3/26 / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., **Буньков Г.М.**, Боталов М.С., Смирнов А.Л., Машковцев М.А., Попонин Н.А., Смышляев Д.В.; заявитель ФГАОУ ВО "УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина"; патентообладатель Акционерное общество "Далур". – 2016111528; заявл. 28.03.2016; опубл. 13.06.2017, Бюл. №17. – 7с.

Публикации в других научных изданиях:

6. Кириллов Е.В. Источники РЗМ на Урале и технологии их переработки / Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Чёрный М.Л., Рычков В.Н., Пастухов А.М., Машкин А.Е., **Буньков**

Г.М. // Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России: материалы Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013» – Томск – 2013. – Т. 2. – С. 25-26 (0.083 п.л./0.012 п.л.).

7. Рычков, В.Н. Сорбция редкоземельных металлов на комплексообразующих ионитах / В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов, **Г.М. Буньков** // Новые подходы в химической технологии переработки минерального сырья. Применение процессов экстракции и сорбции: Сб. материалов II Всероссийской научной конференции с международным участием: – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. – С. 164-166 (0.125 п.л./0.06 п.л.).

8. Рычков, В.Н. Влияние процесса гидратации на сорбцию РЗМ сульфокатионитами / В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов, **Г.М. Буньков** // Новые подходы в химической технологии переработки минерального сырья. Применение процессов экстракции и сорбции: Сб. материалов II Всероссийской научной конференции с международным участием: – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. – С. 79-82 (0.167 п.л./0.041 п.л.).

9. Машковцев, М.А. Сравнение нейтральных фосфорорганических экстрагентов для разделения редкоземельных элементов лёгкой группы / М.А. Машковцев, Е.В. Кириллов, Д.В. Смышляев, **Г.М. Буньков** // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015: Сб. материалов Международной научно-практической конференции. – М.: ОАО «Институт «Гинцветмет», 2015. – С. 121-124 (0.167 п.л./0.031 п.л.).

10. Actinium removal from rare earths concentrate produced by processing of uranium ore / V. Rychkov, E. Kirillov, S. Kirillov, **G. Bunkov**, M. Mashkovcev, M. Botalov, V. Semenishchev // 9th international conference on f-elements, Oxford, England, 2015/ – P 06. (0.045 п.л./0.01 п.л.).

11. Семенищев В.С. Радиохимический аспект попутного извлечения РЗЭ и скандия из отходов урановой промышленности / Рычков В.Н., Семенищев В.С., Кирилов Е.В., Кирилов С.В., **Буньков Г.М.**, Машковцев М.А., Боталов М.С. // VIII Всероссийская конференция по радиохимии «Радиохимия – 2015»: Тезисы докладов, г. Железногорск Красноярского края, 28 сентября-2 октября 2015 г. – Железногорск. 2015. С 385 (0.045 п.л./0.01 п.л.).