

Коровин В.Ю., канд. хим. наук,
Шестак Ю.Г., инженер
(ИГТМ НАН Украины),
Погорелов Ю.Н.
(Государственное ВУЗ «ДГТУ»)

**ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
СКАНДИЯ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ РУДНОГО
СЫРЬЯ**

Коровін В.Ю., канд. хім. наук,
Шестак Ю.Г., інженер
(ІГТМ НАН України),
Погорєлов Ю.М.
(Державний ВНЗ «ДДТУ»)

**ДОСЛІДЖЕННЯ І ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ
ГИДРОМЕТАЛУРГИЧНИХ МЕТОДІВ ВИЛУЧЕННЯ СКАНДІЮ
ПІД ЧАС КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ РУДНОЇ СИРОВИНИ**

Korovin V.Yu., Ph. D. (Chem.)
Shestak Yu.G., M.S (Tech.)
(IGTM NAS of Ukraine),
Pogorelov Yu.N., M.S (Tech.)
(DSTU State Higher Educational Institution)

**STUDY AND PRACTICAL APPLICATION OF
HYDROMETALLURGICAL METHODS FOR SCANDIUM
EXTRACTION DURING COMPLEX ORE PROCESSING**

Аннотация. Обобщены фундаментальные и прикладные исследования, проведённые авторским коллективом по извлечению скандия твёрдыми экстрагентами (ТВЭКС) на основе различных фосфорорганических соединений и фосфорсодержащими ионообменными смолами. Показаны основные этапы научной и производственной кооперации по извлечению скандия из уранового минерального сырья и промышленных отходов титано-магниевого производства. Авторами выполнен комплекс исследований по изучению закономерностей экстракции скандия твёрдыми экстрагентами на основе нейтральных фосфорорганических соединений, сред. При этом обнаружено различие в экстракции скандия жидким и введённым в матрицу ТВЭКС экстрагентами, которое объяснено изменением состава экстрагируемых комплексов, вызванным влиянием полимерной матрицы ТВЭКС. При исследованиях определялись равновесные, кинетические и термодинамические характеристики извлечения скандия соляной, серной и азотной кислот фосфорсодержащими ионообменными смолами.

Ключевые слова: скандий, экстракция, ТВЭКС, сорбция, фосфорсодержащие смолы

В настоящее время возобновился интерес к извлечению редкоземельных элементов, в том числе скандия. Известно [1], что Украина занимает первое место в Европе и входит в число мировых лидеров по запасам этого металла.

Коллектив лаборатории совместно с научно-учебным центром «Сорбент» Государственного высшего учебного заведения «Днепродзержинский государственный технический университет» (ГБУЗ «ДГТУ») принимал активное участие в фундаментальных и прикладных работах по извлечению скандия из различных видов минерального сырья и промышленных отходов. В статье приведены основные этапы развития и межотраслевая кооперация по данной тематике.

В 1985 году совместно с Производственным объединением «Приднепровский химический завод» (ПО «ПХЗ») по заданию КБ «Южное» были начаты работы по извлечению скандия из урановых руд «Меловое» (уран-редкоземельное месторождение, связанное с костными замещениями, Казахстан) и получению на его основе алюмо-скандиевой лигатуры. Извлечение скандия в черновой концентрат проводили из нитратно-фосфатных рафинатов в цехе № 22 (корпус 103) с дальнейшим разделением и рафинированием на экстракционном каскаде цеха № 5, получением оксида и фторида скандия, который восстанавливали в опытном цехе № 7 до алюмо-скандиевой лигатуры [2, стр. 121].

В рамках научного сопровождения нами, совместно с Всесоюзным научно-исследовательским институтом химической технологии (ВНИИХТ) – отраслевым институтом Министерства среднего машиностроения СССР, были проведены работы, посвящённые фундаментальным исследованиям комплексобразования скандия с фосфорсодержащими ионообменными смолами и жидкими и твёрдыми экстрагентами.

Впервые с использованием спектроскопии ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc в твёрдом теле установлено состояние фосфора в ионообменных смолах [3] и механизм сорбции скандия из солянокислых сред ионитами КМДФ-1, КМДФ-3, СФ-5, НФОС, АФИ-5 [4], разработанными во ВНИИХТ коллективом лаборатории Н.Г. Жуковой под руководством академика Б.Н. Ласкорина, производство которых было освоено на ПО «ПХЗ».

С использованием спектроскопии ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc определены состав и строение соединений скандия с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (ДЭГФК) при экстракции из сернокислых растворов [5], а также при экстракции Sc растворами ДЭГФК в СС14 и твёрдым экстрагентом ТВЭКС-ДЭГФК из 0,2-8,0 М водных растворов HCl. Различие механизмов экстракции скандия ТВЭКС-ДЭГФК и растворами ДЭГФК в СС14 объяснено особенностями состояния экстрагента в пористой матрице ТВЭКС [6].

Практически одновременно с работами по извлечению скандия из урановых руд «Меловое» коллективом лаборатории совместно с Институтом титана, Запорожским (ЗТМК) и Усть-Каменогорским (УКТМК) титано-магниевыми комбинатами при участии ПО «ПХЗ» были начаты работы по извлечению скандия из хлоридных возгонов шахтных и солевых хлораторов титанового производства.

В 1985 г. нами с сотрудниками лаборатории № 7 Института титана (рук. Свядош И.Ю.) и специалистами цеха № 15 Усть-Каменогорского ТМК была

разработана и внедрена технология селективного извлечения скандия (с получением черного концентрата) из солянокислых пульп, образующихся в результате растворения отходов солевых хлоратов титанового производства твёрдым экстрагентом на основе трибутилфосфата (ТВЭКС-ТБФ), названная впоследствии «ТВЭКС-Sc-процесс» [7, 8] (рисунок 1).

Твёрдый экстрагент был создан и производился в промышленном масштабе на ПО «ПХЗ» [9, 10].

Применение ТВЭКС-ТБФ заменило операцию жидкостной экстракции скандия трибутилфосфатом в технологии, разработанной ранее группой сотрудни-

ков Казахского института минерального сырья под руководством Л.В. Фаворской [11]. Это позволило устранить операцию фильтрации трудно-фильтруемых пульп, значительно сократить расход трибутилфосфата, ликвидировав его потери с эмульсиями и «бородами», получить богатые реэкстракты скандия, значительно снизить трудозатраты, улучшить условия труда, повысить в несколько раз степень извлечения целевого компонента и выйти на производительность более 1 тонны оксида скандия в год.

Экономический эффект, полученный на Усть-Каменогорском ТМК от выпуска оксида скандия, составил более 1,7 млн. рублей в год. Кроме того, использование ТВЭКС-ТБФ позволило практически полностью прекратить сброс трибутилфосфата в количестве 8,71 т/год в сточные воды и реку Иртыш.

Часть оксида скандия марки ОС-99 полученного Усть-Каменогорским ТМК была поставлена на ПО «ПХЗ», из которого было произведено 6000 кг алюмо-скандиевой лигатуры [2].

Следует отметить, что, несмотря на преимущества данной технологии, экстракция скандия с помощью ТВЭКС-ТБФ проводилась в условиях и на оборудовании, не обеспечивающем максимальную эффективность процесса. Поэтому в 1987 г. нами со специалистами Института титана был разработан технологический регламент участка переработки твёрдых хлоридных отходов УКТМК с извлечением окиси скандия, которым предусматривалось проведение процесса экстракции в двух последовательно соединённых пульсационных колоннах с насадкой КРИМЗ с последующей реэкстракцией в колонном варианте.



Рисунок 1 – Получение черного концентрата оксида скандия с использованием ТВЭКС-ТБФ

Результаты научно-исследовательских и прикладных работ были представлены на различных всесоюзных и республиканских совещаниях, основные из которых указаны ниже:

- заседание секции титана и магния НТС Минцветмета СССР 18-19 ноября 1986 г.;
- заседание секции «Синтез новых экстрагентов, сорбентов и флотореагентов для процессов гидрометаллургии» Научного совета ГКНТ СССР по проблеме «Новые процессы в цветной металлургии» 23 марта 1987 г. (протокол № 4);
- выездное заседание Научного совета АН УССР по проблемам биосферы и бюро Приднепровского научного центра АН УССР по вопросу «Научно-технические проблемы охраны окружающей среды в Запорожской области» 2 декабря 1987 г.

Кроме того, на общем собрании Отделения химии и химической технологии АН УССР (14 января 1988 г.) исследования по синтезу, свойствам и применению твёрдых экстрагентов в гидрометаллургии скандия были включены в 10 лучших работ.

В последующем в 1989 г. по нашей рекомендации на Усть-Каменогорском ТМК были проведены промышленные испытания по извлечению скандия с использованием твёрдого экстрагента на основе диизооктилметилфосфоната (ТВЭКС-ДИОМФ), которые показали возможность и перспективность его применения.

В 1990 г. совместно с сотрудниками Института титана и специалистами Запорожского ТМК в цехе № 2 была создана опытно-промышленная установка по гидрометаллургической переработке твёрдых хлоридных отходов титанового производства с использованием ТВЭКС-ТБФ. В результате были получены опытные партии черного оксида скандия со сквозным извлечением (70-75) %.

В 1991 г. совместно с сотрудниками Березниковского филиала Института титана (рук. Кудрявский Ю.П.) и специалистами цеха № 39 Березниковского ТМК были начаты работы по извлечению скандия твёрдыми экстрагентами, в том числе ТВЭКС-ТБФ, однако промышленное внедрение этих работ осложнялось особенностями проведения технологического процесса на комбинате – гидроразмывом плава солевых хлоратов.

В последующем нами был выполнен комплекс исследований по изучению закономерностей экстракции скандия твёрдыми экстрагентами на основе нейтральных фосфорорганических соединений, а также полимерных ионообменных смол из различных сред [12-24]. Обнаружено различие в экстракции скандия жидким и введённым в матрицу ТВЭКС экстрагентами, которое объяснено изменением состава экстрагируемых комплексов, вызванным влиянием полимерной матрицы ТВЭКС.

Установлено, что пористая матрица ТВЭКС влияет как на равновесную ёмкость экстрагента, так и на комплексобразование скандия в органической фазе, в зависимости от механизма экстракции. Так, с использованием спектроскопии ЯМР ^{45}Sc и ^{31}P было установлено [12-14], что при экстракции скандия из солянокислых растворов жидким ТБФ, 50 % раствором ТБФ в CCl_4 и ТВЭКС-

50%ТБФ в органической фазе образуется ряд комплексов с различными лигандами $\text{Sc}(\text{ТБФ})_3\text{Cl}_3$, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ТБФ})_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{ТБФ})_3\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Sc}(\text{ТБФ})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{ScCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{ТБФ})_4]^{2+}_{\text{цис}}$, $[\text{ScCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{ТБФ})_4]^{2+}_{\text{транс}}$, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ТБФ})_3]^{3+}$. состав и относительное количество которых зависит от концентрации реагентов и степени сшивки полимерной матрицы (рис. 2). Показано, что при экстракции раствором ТБФ в CCl_4 преобладают менее полярные комплексы с меньшим количеством молекул H_2O , а в 100% ТВФ - полярные формы с зарядом от 1+ до 3+ и большим количеством молекул воды. Комплексы в ТВЭКС-ТБФ занимают промежуточное положение.

При насыщении равновесная ёмкость ТБФ по скандию в пористой матрице ТВЭКС выше по сравнению с равновесной ёмкостью для жидкого экстрагента.

С использованием спектроскопии ЯМР ^{45}Sc и ^{31}P установлено [15], что жидкий трибутилфосфат и ТВЭКС-50%ТБФ извлекают скандий из сернокислых растворов по гидратно-сольватному механизму (без вхождения экстрагента в первую координационную сферу скандия) с образованием комплексов $[\text{ТБФ}][\text{H}_5\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{m-2}]_3^+[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, где m зависит от концентрации реагентов. При этом равновесная ёмкость трибутилфосфата в матрице ТВЭКС приблизительно в 2 раза выше по сравнению с жидкостной экстракцией.

В работах [16-17] изучен механизм экстракции скандия из (2,0-8,0) моль/л солянокислых растворов ТВЭКС-ДИОМФ. На основании данных ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc установлено, что скандий экстрагируется ТВЭКС-50% ДИОМФ в виде комплексов $[\text{ScCl}(\text{ДИОМФ})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ из 4,0 моль/л HCl , а из 6,0 моль/л и 8,0 моль/л солянокислых растворов – в виде комплексов $[\text{ScCl}(\text{ДИОМФ})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и $[\text{ScCl}_2(\text{ДИОМФ})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$. Повышение концентрации соляной кислоты в водной фазе способствует замещению молекул воды на ионы хлора в комплексе $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, образуя более экстрагируемые хлораква-комплексы. Равновесная ёмкость экстрагента в матрице ТВЭКС примерно в 1,5 раза выше по сравнению с жидкостной экстракцией.

Отдельные исследования были посвящены изучению увеличения равновесной ёмкости нейтральных фосфорорганических экстрагентов в матрице ТВЭКС по сравнению с жидкостной экстракцией. Ранее нами было установлено [18], что часть экстрагента адсорбирована на поверхности пористой матрицы через бутильные радикалы. При этом матрица ТВЭКС изменяет соотношение между высоко- и низкополярными конформерами трибутилфосфата, стабилизируя на

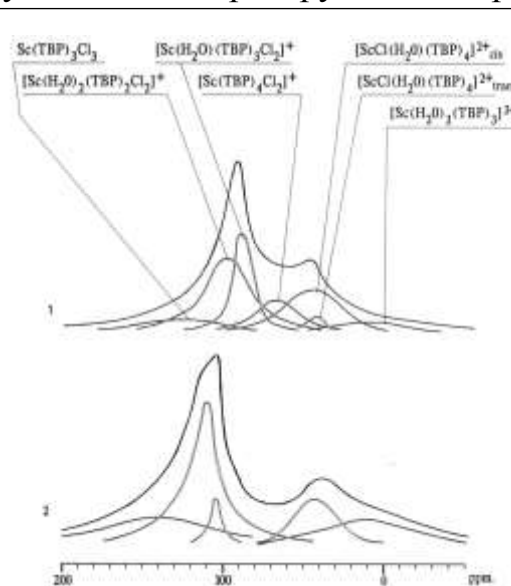


Рисунок 2 – Спектры ЯМР ^{45}Sc экстрактов скандия из солянокислых сред жидким ТБФ (1) и ТВЭКС-ТБФ (2)

поверхности более полярные конформеры В, С, D и F (рис. 3) с дипольным моментом выше 4D [19].

В результате на поверхности носителя образуется слой адсорбированных молекул ТБФ, которые имеют более высокий дипольный момент по сравнению с жидким экстрагентом (3,07D). Такое состояние экстрагента в ТВЭКС приводит к некоторому энергетическому выигрышу при извлечении металла и неорганических кислот [20] по сравнению с жидкостной экстракцией. Этот выигрыш незначителен и оказывает небольшое влияние на ёмкость экстрагента в случае сольватного механизма, когда экстрагент входит в первую координационную сферу скандия. Действительно, при экстракции скандия из солянокислых растворов наблюдали только небольшое различие в равновесной ёмкости ТБФ жидкого и введённого в матрицу при высокой концентрации металла в органической фазе (приближаясь к насыщению).

В то же время, если в органической фазе образуется несколько скандиевых комплексов, легко превращающихся друг в друга, влияние матрицы ТВЭКС проявляется в изменении соотношения между ними. В случае экстракции скандия ТВЭКС-ДИОМФ значительное (порядка 1,5 раза) увеличение равновесной ёмкости экстрагента вызвано как более высокой экстракционной способностью ДИОМФ в ряду фосфат < фосфонат < фосфинат < фосфиноксид, так и влиянием матрицы твёрдого экстрагента.

Энергетический выигрыш, обусловленный состоянием ТБФ в матрице ТВЭКС, приводит к значительному (приблизительно в 2 раза) увеличению равновесной ёмкости экстрагента при реализации гидратно-сольватного механизма, при котором ионы металла не координированы напрямую молекулами экстрагента, а экстракция протекает за счёт электростатических сил.

Дальнейшие исследования по извлечению скандия были осуществлены в 2004-2006 гг. в рамках проекта № 2487 «Комплексная переработка металлургических отходов с извлечением скандия», финансируемом межправительственной организацией «Научно-технологический центр в Украине» (США, Канада, ЕС, Украина) совместно с Государственным научно-исследовательским и проектным институтом титана и Государственным конструкторским бюро «Южное».

Проект был подготовлен по инициативе лаборатории с привлечением международных партнёров и выполнялся на базе научно-учебного центра «Сорбент».

В рамках реализации проекта работники Института титана занимались изучением отходов производств, разработкой средств их эффективного вскрытия, процессами активации и грануляции расплавленных доменных шлаков, разработкой технологии утилизации растворов и пульп.

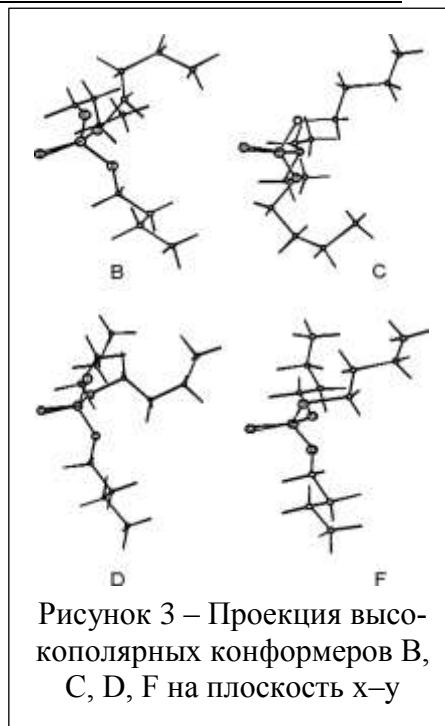


Рисунок 3 – Проекция высокополярных конформеров В, С, D, F на плоскость x–y

Сотрудники лаборатории совместно с учёными ДГТУ выполняли исследования физико-химических закономерностей сорбции ионообменными смолами и селективной экстракции скандия твёрдыми экстрагентами на основе различных фосфорорганических соединений, а также разработкой технологии его извлечения из отходов.

Специалисты Конструкторского бюро «Южное» в содружестве с коллективом лаборатории выполняли разработку нестандартной части технологического оборудования [21] и проведение коррозионных исследований.

При выполнении проекта нами определены равновесные, кинетические и термодинамические характеристики извлечения скандия из растворов соляной, серной и азотной кислот фосфорсодержащими ионообменными смолами и твёрдыми экстрагентами на основе нейтральных фосфорорганических соединений (трибутилфосфата, диизооктилметилфосфоната и фосфиноксида разнорадикального) в сравнении с жидкостной экстракцией [22-24]. Кроме того, сотрудники лаборатории посетили с партнёрскими визитами Политехнический университет Каталонии (2005 г.) и университет Кайзерслаутерна (2006 г.), где провели лекции для научных сотрудников и студентов этих вузов по исследованию свойств и применению твёрдых экстрагентов в гидрометаллургии.

В дальнейшем развитие получили работы по изучению особенностей формирования пористой структуры матриц твёрдых экстрагентов, начатые ранее [25]. С использованием метода ртутной порометрии, установлены закономерности [26, 27] изменения пористых характеристик матрицы твёрдого экстрагента на основе трибутилфосфата (ТВЭКС-ТБФ) в зависимости от концентрации экстрагента и сшивающего агента дивинилбензола (ДВБ), введённых на стадии синтеза (рис. 4).

Согласно данным ртутной порометрии, полимерная стирол-дивинилбензолная матрица ТВЭКС-ТБФ имеет мезо- и макропористую структуру, в которой соотношение между порами зависит как от концентрации экстрагента, так и степени сшивки. Установлено, что суммарный объём пор матрицы ТВЭКС-ТБФ практически монотонно возрастает от 0,30 до 1,75 см³/г с увеличением содержания экстрагента и степени сшивки; в то же время наблюдается его локальное сниже-

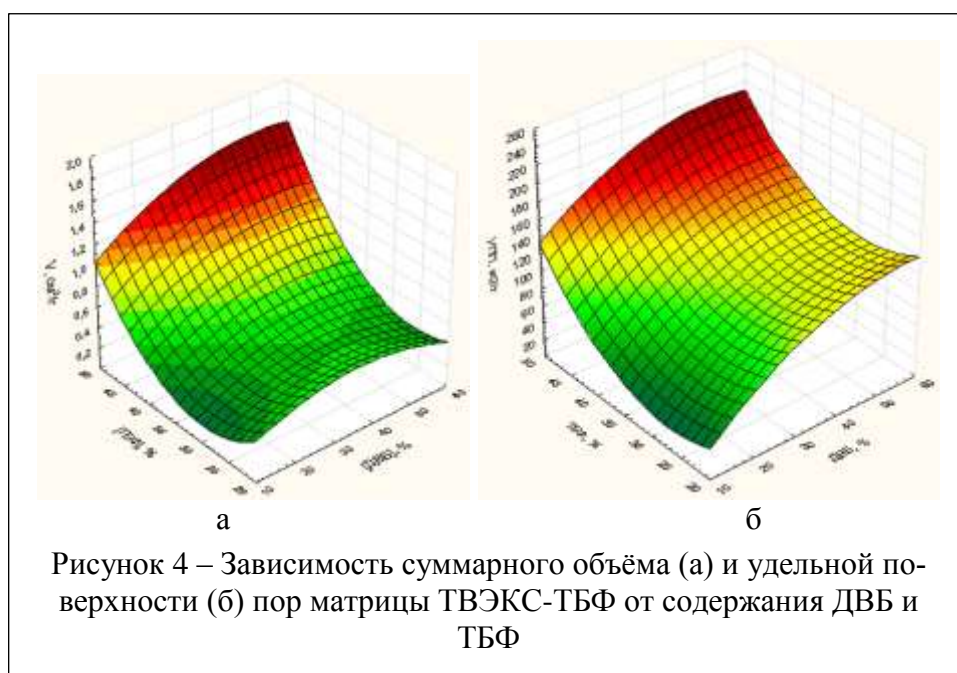


Рисунок 4 – Зависимость суммарного объёма (а) и удельной поверхности (б) пор матрицы ТВЭКС-ТБФ от содержания ДВБ и ТБФ

ние в диапазоне концентрации ТБФ 23,0-34,0 %. Удельная поверхность пор во всём диапазоне концентраций ДВБ и ТБФ увеличивается от 59,30 до 237,76 м²/г с незначительным снижением в диапазоне концентрации экстрагента (23,0-34,0) %. Средний эффективный радиус пор изменяется от 8,02 до 16,26 нм.

Методом фрактального анализа впервые определены [26, 27] диапазоны пор матриц ТВЭКС-ТБФ в зависимости от условий синтеза, в которых сохраняется самоподобие поверхности и объёма порового пространства, и значение их фрактальной характеристики. Пористая структура полимерной матрицы ТВЭКС-ТБФ представлена на рис. 5.

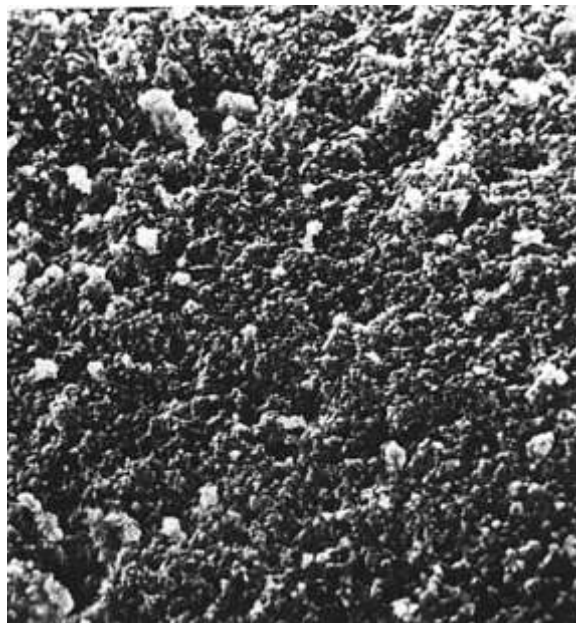


Рисунок 5 – Пористая структура ТВЭКС-ТБФ, увеличение $\times 2750$

Показано, что поверхность и объём порового пространства матрицы ТВЭКС-ТБФ обладает мультифрактальными свойствами. Фрактальная размерность изменяется от $d_f = 2,06 \pm 0,002$ до $3,06 \pm 0,01$ для поверхности и от $d_v = 1,97 \pm 0,02$ до $2,99 \pm 0,001$ для объёма порового пространства. Установлено, что практически вся поверхность порового пространства (81,1-100) % матрицы ТВЭКС на которой экстрагент адсорбирован в монослое, обладает фрактальными свойствами, в то время как самоподобие объёма порового пространства в котором ТБФ находится в капельно-жидком состоянии, соблюдается для (24,5-100) % пор в зависимости от условий получения.

Для ТВЭКС-50%ДИОМФ \times 25%ДВБ также наблюдается мультифрактальность поверхности и объёма порового пространства, 80 % которого является самоподобным с фрактальными характеристиками $d_f = 2,33 \div 3,04$ и $d_v = 2,08 \div 2,95$ [28].

Установлено увеличение равновесной ёмкости экстрагентов с увеличением доли ТБФ и ДИОМФ, находящегося в адсорбированном мономолекулярном слое, на поверхности полимерной матрицы ТВЭКС, при извлечении скандия из кислых растворов по гидратно-сольватному механизму.

Дальнейшее развитие получили также работы по извлечению скандия фосфорсодержащими ионообменными смолами [29]. Показана возможность сорбции скандия из сернокислых сред с pH = 2,3 в присутствии редкоземельных элементов с помощью макропористой слабоосновной катионообменной смолы Cybber CRX300 на пористой стирол-дивинилбензольной основе с аминотетилфосфоновыми кислотными функциональными группами.

Результаты фундаментальных и прикладных исследований были доложены на различных всесоюзных, международных конференциях и симпозиумах:

Краснодар (1986, 1988); Апатиты (1986); Кишинёв (1990), Адлер (1991), Львов (1993), Днепродзержинск (1996, 2000, 2002), «Magnetic Resonance in Polymers» (Prague, 1989); «CHISA» (Prague, 1990, 1993, 1996, 2000); ISECOS'92 (Воронеж, 1992); International Solvent Extraction Conferences (Moscow, 1988), (York, 1993), (Barcelona, 1999), (Cape Town, 2002), «Экология промышленных предприятий» (Ялта, 2004); Canada – Ukraine Business Summit (Днепропетровск, 2008); «Актуальные проблемы урановой промышленности» (Алматы, 2010); «РЗМ-2011» (Москва, 2011); «Неделя эколога» (Днепродзержинск, 2010, 2015); «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение Экстракции и сорбции» (С.-Петербург, 2013).

Выводы

1. Впервые с использованием спектроскопии ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc установлены механизмы извлечения скандия фосфорсодержащими ионообменными смолами, различными фосфорорганическими экстрагентами и ТВЭКС на их основе из растворов серной, соляной и азотной кислот.

2. Определены равновесные, кинетические и термодинамические характеристики извлечения скандия из кислых сред фосфорсодержащими ионообменными смолами и твёрдыми экстрагентами в сравнении с жидкостной экстракцией.

3. С использованием метода ртутной порометрии и фрактального анализа установлены закономерности изменения пористых характеристик матрицы ТВЭКС в зависимости от условий синтеза. Установлено влияние пористой структуры на ёмкостные характеристики твёрдых экстрагентов по отношению к скандию.

4. Выполненный комплекс фундаментальных и прикладных исследований показал, что использование ТВЭКС на основе фосфорорганических экстрагентов и фосфорсодержащих ионообменных смол является наиболее целесообразным и перспективным для селективного извлечения скандия из рудного сырья и промышленных отходов, однако требует оптимизации и уточнения технологических параметров в каждом конкретном случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов, В.А. Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика: монография / В.А. Михайлов. – К.: Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2010. – 223 с.

2. Коровин, Ю.Ф. От Урала до Днепра: художественно-документальные воспоминания / Ю.Ф. Коровин [Электронный ресурс]. – Режим доступа: 178.219.93.18:8080/Portal/Data/2/42/2-42-b7.pdf. – Загл. с экрана.

3. Состояние фосфора в ионообменных смолах по данным ЯМР ^{31}P / В.Ю. Коровин, С.Б. Рандаревич, Н.Г. Жукова [и др.] // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 307. – № 4. – С. 906-912.

4. Механизм сорбции скандия фосфорсодержащими смолами по данным ЯМР ^{31}P / С.Б. Рандаревич, В.Ю. Коровин, Н.Г. Жукова [и др.] // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 311. – № 3. – С. 659-663.

5. Комплексообразование скандия (III) с ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой при экстракции из сернокислых растворов по данным ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc / С.Б. Рандаревич, Л.Г. Соловьева, В.Ю. Коровин [и др.] // Координационная химия. – 1989. – Т. 15. – № 11. – С.1581-1584.

6. Механизмы экстракции скандия (III) Д2ЭГФК и ТВЭКС-Д2ЭГФК по данным спектроскопии ЯМР ^{31}P , ^{45}Sc / Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б., Бодарацкий С.В. [и др.] // Координационная химия. –

1991. – Т. 17. – № 4. – С. 561-567.

7. Экстракция скандия твердым экстрагентом (ТВЭКС-ТБФ) из отходов титаномагниевого производства / В.Ю. Коровин, Ю.Н. Погорелов, А.И. Чикоданов, А.Б. Комаров // Журнал прикладной химии. – 1992. – Т. 66. – № 8. – С. 1744-1750.

8. Korovin, V.Yu. Scandium extraction by TVEX-TBP from titanium-magnesium production wastes // Proc.ISEC'93 Conf., York, UK. – Soc. Chem. Ind., London, 1993. – V. 3. – P. 299-305.

9. Коровин, В.Ю. Синтез, свойства и применение твердых экстрагентов (обзор) / В.Ю. Коровин, С.Б. Рандаревич // Химическая технология. – 1991. – № 5. – С. 3-13.

10. А.с. 1457952 SU, МКИ В 01 D 15/08. Способ стабилизации неподвижной жидкой фазы / А.М. Чекмарев, И.Д. Трошкина, Ю.И. Кузовов, В.К. Мясников, В.Ю. Коровин, А.А. Новоселов. - № 4255808; заявл. 22.04.87; опубл. 15.02.89, Бюл. № 6. – 3 с.

11. Коршунов, Б.Г. Скандий / Б.Г. Коршунов, А.М. Резник, С.А.Семенов. – М.: “Металлургия”, 1987. – 184 с.

12. Коровин, В.Ю. Экстракция скандия жидким и введенным в полимерную матрицу твердого экстрагента трибутилфосфатом из солянокислых растворов по данным ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc / В.Ю. Коровин, С.Б. Рандаревич, Ю.Н. Погорелов, С.В. Бодарацкий // Координационная химия. – 1996. Т. 22. – № 8. – С. 633-640.

13. Коровин, В.Ю. Влияние полимерной матрицы ТВЭКС-ТБФ на экстракцию скандия по данным ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc / В.Ю. Коровин, Ю.Н. Погорелов // Украинский химический журнал. – 1994. Т. 60. - № 10. – С. 695-701.

14. Korovin, V. Scandium extraction by organophosphorus compounds supported on porous carrier / V. Korovin, Yu. Shestak, Yu. Pogorelov // Hydrometallurgy. – 1999. – Vol. 52. – P. 1-8.

15. Экстракция скандия из сернокислых растворов ТБФ и ТВЭКС-ТБФ по данным ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc / Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б., Бодарацкий С.В., Трачевский В.В. // Журнал неорганической химии. – 1990. – Т. 35. – № 9. – С. 2404-2408.

16. Коровин В.Ю. Экстракция скандия ТВЭКС-ДИОМФ из солянокислых сред / В.Ю. Коровин, Ю.Г. Шестак // Украинский химический журнал. – 1996. – Т. 62. – № 5. – С. 22-26.

17. Korovin, V. Scandium extraction from hydrochloric acid media by Levextrel-type resins containing diisooctyl methyl phosphonate / V. Korovin, Yu. Shestak // Hydrometallurgy. – 2009. – V. 95. – P. 346-349.

18. Коровин В.Ю. Состояние трибутилфосфата в полимерной матрице твердого экстрагента по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C / В.Ю. Коровин, И.А. Пластун, Ю.Н. Погорелов // Журнал неорганической химии. – 1993. – Т. 38. – № 11. – С. 1866-1869.

19. Анализ конформационных состояний свободного и иммобилизованного в ТВЭКС трибутилфосфата / В.Ю. Коровин, А.С. Варнек, С.Б. Рандаревич, Ю.Н. Погорелов // Наука – производству. – К., 1991. – С. 378-382.

20. Коровин, В.Ю. Экстракция кислот твердым экстрагентом на основе трибутилфосфата / В.Ю. Коровин, Е.В. Валяева, Ю.Г. Шестак // Украинский химический журнал. – 1996. – Т. 62. – № 8. – С. 16-20.

21. Коровин, Ю.Ф. Сорбционное выщелачивание и применение пульсационной аппаратуры для интенсификации извлечения металлов / Ю.Ф. Коровин, В.Ю. Коровин, Ю.Г. Шестак // Збагачення корисних копалин: Збірник науково-технічних статей НГУ / НГУ. – Днепропетровск, 2005. - Вып. 22(63). – С. 105–108.

22. Сорбционные материалы для извлечения скандия из кислых сред / В.Ю. Коровин, Ю.Ф. Коровин, Ю.Г. Шестак, Ю.Н. Погорелов // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 2. – С. 156-159.

23. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes / V. Korovin, Yu. Shestak, Yu. Pogorelov, J.-L. Cortina // Solvent Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials. – CRC Press, 2008. – P. 261–301.

24. Korovin, V. Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier // V. Korovin, Yu. Pogorelov // Scandium: Compounds, Productions and Applications / Nova Science Publishers Inc. - New-York, 2011. – P. 77-100.

25. Коровин, В.Ю. Закономерности образования пористой структуры и состояние экстрагента в матрице ТВЭКС-ТБФ / В.Ю. Коровин, С.Б. Рандаревич, Ю.И. Кузовов // Украинский химический журнал. 1990. – Т. 86. - № 10. – С. 1042-1046.

26. Фрактальные свойства матрицы ТВЭКС-ТБФ / В.Ю. Коровин, Ю.Г. Шестак, А.М. Валяев, В.В. Баркова // Материалы 2-й Российской конференции с международным участием «Новые подхо-

ды в химической технологии минерального сырья. Применение в экстракции и сорбции», С.-Петербург, 3-6 июля 2013 г. – Часть 1. – С. 214-217.

27. Коровин, В.Ю. Пористые характеристики и фрактальные свойства матрицы ТВЭКС-ТБФ/ В.Ю. Коровин, Ю.Г. Шестак, А.М. Валяев // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. - № 4. – С. 51-58.

28. Экстракция урана ТВЭКС-ДИОМФ В.Ю. Коровин, Ю.Г. Шестак, А.М. Валяев, Ю.Ф. Коровин // Неделя эколога–2015: Тезисы докладов международного научного симпозиума 13-16 апреля 2015 г. - Днепропетровск: ДГТУ, 2015. – С. – 250-253.

29. Извлечение РЗМ и скандия из серноокислых сред ионообменными смолами Cybber / О.В. Петракова, А.С. Олифиренко, В.Ю. Коровин [и др.] // Сборник материалов конференции, «РЗМ-2011», 26 – 27 сентября 2011, Москва, стр. 103-105.

REFERENCES

1. Mikhailov, V.A. (2010), *Redkozemelnye rudy mira: Geologiya, resursy, ekonomika: monographiya* [Rare-earth global ores: Geology, resources, economics: monography], Kiev University Publishing Center, Kiev, Ukraine.

2. Korovin, Yu. (2012), “Ot Urala do Dnepra: khudozhestvenno-dokumentalnyey vospominaniya” [From Ural to Dnieper: artistic and documental memoirs], available at: 178.219.93.18:8080/Portal/Data/2/42/2-42-b7.pdf.

3. Korovin, V.Yu., Randarevich, S.B., Zhukova, N.G., Polyakova, O.N. and Laskorin, B.N. (1989), “Phosphorus state in ion-exchange resins according to ^{31}P NMR data”, *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, vol. 307, no. 4, pp. 906-912.

4. Randarevich, S.B., Korovin, V.Yu., Zhukova, N.G., Polyakova, O.N., Trachevskiy V.V. and Laskorin, B.N. (1990), “Mechanism of scandium sorption by phosphorus-containing resins according to ^{31}P NMR data”, *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, vol. 311, no. 3, pp. 659-663.

5. Randarevich, S.B., Solovyova, L.G., Korovin, V.Yu., Nikonov, V.I. and Pastukhova, I.V. (1989), “Scandium (III) complex formation with di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid during extraction from sulfuric solutions according to ^{31}P и ^{45}Sc NMR data”, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, vol. 15, no. 11, pp. 1581-1584.

6. Korovin, V.Yu., Randarevich, S.B., Bodaratskiy, S.V., Trachevskiy, V.V. and Pastukhova, I.V. (1991), “Mechanisms of scandium (III) extraction by D2EHPA and TVEX-D2EHPA according to the data of ^{31}P , ^{45}Sc spectroscopy”, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, vol. 17, no. 4, pp. 561-567.

7. Korovin, V.Yu., Pogorelov, Yu.N., Chikodanov, A.I. and Komarov, A.B. (1992), “Scandium extraction by solid extractant (TVEX-TBP) from the wastes of titanium-magnesium production”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 66, no 8, pp. 1744-1750.

8. Korovin, V.Yu., Pogorelov, Yu.N. and Chikodanov, A.I. (1993), “Scandium extraction by TVEX-TBP from titanium-magnesium production wastes”, *Proc.ISEC'93 Conf.*, York, UK, :2003, pp. 299-305.

9. Korovin, V.Yu., Randarevich, S.B. (1991), “Synthesis, properties and application of solid extractants (review)”, *Khimicheskaya tekhnologiya*, no. 5, pp. 3-13.

10. Chekmarev, A., Troshkina, I., Kuzovov, Yu., Myasnikov, V., Korovin, V. and Novoselov, A. (1989), *Sposob stabilizatsii nepodvizhnoy zhidkoy fazy* [The method for stabilization of fixed liquid phase], USSR GKNT, Moscow, USSR, Inv. Cert. 1457952.

11. Korshunov, B.G., Reznik, A.M. and Semenov, S.A. (1987) *Scandiy* [Scandium], Metallurgiya, Moscow, Russia.

12. Korovin, V.Yu., Randarevich, S.B., Pogorelov, Yu.N. and Bodaratskiy, S.V. (1996), “Scandium extraction by tri-butylphosphate liquid and introduced in polymeric matrix of solid extractant from hydrochloric solutions based on ^{31}P и ^{45}Sc NMR data”, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, vol. 22, no 8, pp. 633-640.

13. Korovin, V.Yu. and Pogorelov, Yu.N. (1994) “Effect of ЕМУЧ-ЕИЗ polymeric matrix on scandium extraction by ^{31}P и ^{45}Sc NMR data”, *Ukrainian Chemical Journal*, vol. 60, no. 10, pp. 695-701.

14. Korovin, V., Shestak, Yu. and Pogorelov, Yu. (1999), “Scandium extraction by organophosphorus compounds supported on porous carrier”, *Hydrometallurgy*, vol. 52, pp. 1-8.

15. Korovin, V.Yu., Randarevich, S.B., Bodaratskiy, S.V. and Trachevskiy, V.V. (1990), “Scandium extraction from sulfuric solutions by TBP and TVEX-TBP by ^{31}P и ^{45}Sc NMR data”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 35, no. 9, pp. 2404-2408.

16. Korovin, V.Yu. and Shestak, Yu.G. (1996), “Scandium extraction by TVEX-DIOMP from hydro-

chloric media”, *Ukrainian Chemical Journal*, vol. 62, no. 5, pp. 22-26.

17. Korovin, V. and Shestak, Yu. (2009), “Scandium extraction from hydrochloric acid media by Levetrel-type resins containing diisooctyl methyl phosphonate”, *Hydrometallurgy*, vol. 95, pp. 346-349.

18. Korovin, V.Yu., Plastun, I.A. and Pogorelov, Yu.N. (1993), “Tri-butylphosphate state in polymer matrix of solid extractant according to the data of ^1H и ^{13}C NMR spectroscopy”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 38, no 11, pp. 1866-1869.

19. Korovin, V.Yu., Varnek, A.S., Randarevich, S.B. and Pogorelov, Yu.N. (1991), “Assessment of conformation state for tri-butylphosphate free and immobilized by TVEX”, *Nauka-proizvodstvu [Science for Manufacturing]*, Kiev, Ukraine, pp. 378-382.

20. Korovin, V.Yu., Valyaeva, E.V. and Shestak, Yu.G. (1996), “Acid extraction by solid extractant based on tri-butylphosphate”, *Ukrainian Chemical Journal*, vol. 62, no 8, pp. 16-20.

21. Korovin, Yu.F., Korovin, V.Yu. and Shestak, Yu.G. (2005), “Sorption leaching and application of pulsting hardware to intensify metal recovery”, *Zbagachennya korysnykh kopalyn*, no 22(63), pp. 105-108.

22. Korovin, V.Yu., Korovin, Yu.F., Shestak, Yu.G. and Pogorelov, Yu.N. (2008), “Sorption materials for scandium recovery from acidic media”, *Issues of chemistry and chemical technology*, no 2, pp. 156-159.

23. Korovin, V., Shestak, Yu., Pogorelov, Yu. and Cortina, J.-L. (2008), “Solid polymeric extractants (TVEX): synthesis, extraction characterization and applications for metal extraction process” in Aguilar, M. and Cortina, J.-L. (ed.) *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*, CRC Press, London – New York, pp. 261–299.

24. Korovin, V., Shestak, Yu. and Pogorelov, Yu (2011), “Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier”, in V. Green (ed.), *Scandium: Compounds, Productions and Applications*, Nova Science Publishers Inc, New-York, pp. 77-100.

25. Korovin, V.Yu., Randarevich, S.B. and Kuzovov, Yu.I. (1990), “Regularities of the porous structure formation and extractant state in TVEX-TBP matrix”, *Ukrainian Chemical Journal*, vol. 86, no. 10, pp. 1042-1046.

26. Korovin, V.Yu., Shestak, Yu.G., Valyaev, A.M. and Barkova, V.V. (2013), “Fractal properties of TVEX-TBP matrix”, Proc. 2nd Russian Conf. with Int. Part. “New approaches in chemical technology of mineral raw materials. Application in extraction and sorption”, S.-Petersburg, Russia, 3-6 July 2013, pp. 214-217.

27. Korovin, V.Yu., Shestak, Yu.G. and Valyaev, A.M. (2014), “Porous characteristics and fractal properties of the TBP-TBP matrix”, *Issues of chemistry and chemical technology*, no 4, pp. 51-58.

28. Korovin, V.Yu., Shestak Yu.G., Valyaev, A.M. and Korovin, Yu.F. (2015), «Uranium extraction by TVEX-DIOMP», *Ecologist's Week – 2015: Abstracts of the International scientific workshop*, Dneprodzerzhinsk, Ukraine, 13-16 April, 2015, pp. 250-253.

29. Petrakova, O.V., Olifirenko, A.S., Korovin, V.Yu., Kipper, D.S., Marakhovets, N.A. and Stolbova, E.F. (2011), “REM and scandium recovery from sulfuric media by Cybber ion-exchange resins”, *Proc. of REM-2011 Conference*, Moscow, Russia, 26-27 September 2011, pp. 103-105.

Об авторах

Коровин Вадим Юрьевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых технологий переработки сырья и промышленных отходов отдела механики эластомерных конструкций горных машин, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова Национальной академии наук Украины (ИГТМ НАНУ), Днепропетровск, Украина, sorbent2005@ukr.net

Шестак Юрий Григорьевич, ведущий инженер лаборатории новых технологий переработки сырья и промышленных отходов отдела механики эластомерных конструкций горных машин, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова Национальной академии наук Украины (ИГТМ НАНУ), Днепропетровск, Украина, sorbent2005@ukr.net

Погорелов Юрий Николаевич, старший научный сотрудник научно-учебного центра «Сорбент», Государственное высшее учебное заведение «Днепродзержинский государственный технический университет» (ГВУЗ «ДГТУ»), Днепродзержинск, Украина, yura50_11_08@ukr.net

About the authors

Korovin Vadim Yurievich, Candidate of Chemical Sciences (Ph.D), Head of Laboratory of New Technologies for Raw and Industrial Waste Processing, Department of Elastomeric Component Mechanics in

Mining Machines, M.S. Polyakov Institute of Geotechnical Mechanics under the National Academy of Science of Ukraine (IGTM, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine, sorbent2005@ukr.net

Shestak Yuriy Grigorievich, Master of Science, Senior Engineer in the Laboratory of New Technologies for Raw and Industrial Waste Processing, Department of Elastomeric Component Mechanics in Mining Machines, M.S. Polyakov Institute of Geotechnical Mechanics under the National Academy of Science of Ukraine (IGTM, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine, sorbent2005@ukr.net

Pogorelov Yuriy Nikolaevich, Master of Science, Senior Researcher at Sorbent Scientific and Pedagogic Center, Dneprodzerzhinsk State Technical University State Higher Education Institution (DGTU SHEI), Dneprodzerzhinsk, Ukraine, yura50_11_08@ukr.net

Анотація. Узагальнено фундаментальні та прикладні дослідження, що були проведені авторським колективом з вилучення скандію твердими екстрагентами (ТВЕКС) на основі різних фосфорорганічних сполук та фосфорвмісними іонообмінними смолами. Показані основні етапи наукової та виробничої кооперації щодо вилучення скандію з уранової мінеральної сировини та промислових відходів титано-магнієвого виробництва. Авторами виконано комплекс досліджень з вивчення закономірностей екстракції скандію твердими екстрагентами на основі нейтральних фосфорорганічних сполук, середовищ. При цьому виявлено розходження в екстракції скандію рідким і введеним в матрицю ТВЕКС екстрагентами, яке пояснено зміною складу комплексів, що екстрагуються, викликаним впливом полімерної матриці ТВЕКС. При дослідженнях визначалися рівноважні, кінетичні і термодинамічні характеристики вилучення скандію соляної, сірчаної та азотної кислот фосфорвмісними іонообмінними смолами.

Ключові слова: скандій, екстракція, ТВЕКС, сорбція, фосфорвмісні смоли

Abstract. The paper generalizes fundamental and applied studies performed by a composite author concerning scandium extraction by solid extractants (SOLEXTR) based on various organophosphorus compounds and phosphorus-containing ion-exchange resins. The main milestones are shown in scientific and manufacturing cooperation on scandium extraction from uranium-containing minerals and titanium-magnesium production wastes. The authors performed a complex research on the patterns of scandium extraction by solid extractants based on neutral organophosphorus compounds and media. A difference was found in extraction of scandium by liquid extractant and extractant injected into the SOLEXTR matrix. The difference is explained by changed composition of the extracting mass caused by impact of the SOLEXTR polymer matrix. Balanced, kinetic and thermodynamic properties of scandium extraction by hydrochloric, sulfuric and nitric acids and phosphorus-containing ion-exchange resins were determined during the studies.

Keywords: scandium, extraction, SOLEXTR, sorption, phosphorus-containing resins

Статья поступила в редакцию 16.04.2015

Рекомендовано к печати д-ром техн. наук С.П. Минеевым