

562
Ф 13

109593

УЧ 62
3
Министерство геологии СССР

КазИМС

Л. В. ФАВОРСКАЯ

**ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ
СКАНДИЯ**

1969

Алма-Ата
ИЗДАТЕЛЬСТВО КАЗИМСА

ВВЕДЕНИЕ

Элемент скандий и его свойства были гениально предсказаны Д.И. Менделеевым на основании составленной им периодической системы химических элементов. Открыт Нильсоном в 1879 г.

Скандий является одним из "молодых" промышленных металлов, практическое использование которого началось только в последние годы.

Интерес исследователей к этому довольно широко распространенному элементу растет. Изучаются свойства чистого скандия, его сплавов и соединений, которые могут найти применение в радиоэлектронике и электротехнике, светотехнике, производстве стекла со специальными свойствами и в других областях науки и техники.

Эффективным оказалось применение скандия в качестве добавки к ферритам на основе оксидов магния, марганца и железа, которые используются в вычислительной технике.

При определении областей применения скандия существенное значение имеет масштаб возможного его производства. Для рассеянных металлов, к которым относится скандий, размер производства определяется масштабом производства основного металла, спутником которого является скандий. При этом немаловажную роль играет, помимо содержания скандия в исходном концентрате, поведение его в основных технологических процессах, характер продуктов, в которых он концентрируется и т.д.

В настоящей книге освещены вопросы нахождения скандия в природе и показано поведение его при переработке обогащенных им концентратов различных металлов. Приводятся свойства скандия и его соединений, имеющих значение в химической технологии. Детально рассмотрены вопросы выделения скандия из загрязненных примесью бедных растворов осадительными, экстракционными и ионообменными методами. Описаны методы получения чистой окиси скандия и приведены технологические схемы извлечения скандия из различных видов сырья. Излагаются основные методы анализа различных продуктов на скандий.

Автор приносит искреннюю благодарность сотрудникам химико-технологической лаборатории КазИМСа, оказавшим помощь в подборе литературы, а также профессору, доктору химических наук О.А. Сонгиной и доктору технических наук Л.В. Звереву, сделавшим ценные указания, которые с удовольствием приняты во внимание.

В настоящей монографии обобщены работы по химии и технологии скандия, часть из которых выполнена в Казахском научно-исследовательском институте минерального сырья. Описаны свойства соединений скандия, которые играют роль при разработке методов извлечения его из различного сырья, изложено распределение скандия по продуктам при переработке обогащенных им концентратов других металлов и на основании этого оценены источники получения скандия, даны основные принципы технологии скандия и отдельные конкретные схемы его получения. В конце книги кратко излагаются основные методы анализа скандийсодержащего сырья и продуктов его переработки.

Монография может быть полезна для инженерно-технических и научных работников, работающих в области химической технологии редких металлов и комплексного использования минерального сырья.

Редакционная коллегия:

О.А. Сонгина (гл. редактор), Д.П. Шербов, Ю.М. Путилин, А.И. Олейников (ответ. за выпуск), Г.А. Никифорова.

Научная
библиотека
У.Ф.А.И.
г. Свердловск

1095

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКАНДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Скандий находится в главной подгруппе III группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева, в которую входят иттрий и лантаниды.

Электронная структура атома скандия выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$. В своих соединениях скандий трехвалентен. Как элемент с нечетным порядковым номером он имеет только один природный изотоп с массовым числом 44,87. Из искусственных радиоактивных изотопов скандия наибольший интерес представляет Sc^{46} с периодом полураспада 88 дней. Он широко применяется в качестве радиоактивной "метки" в различного рода гидротехнических работах, в исследованиях в химической и металлургической промышленности.

Впервые скандий в металлическом виде был получен Фишером с сотрудниками в 1937 г. [236]. Долгое время он оставался чрезвычайно дефицитным металлом, что ограничивало возможности изучения его свойств. Однако в последние годы появилось много работ, посвященных изучению химических и физических свойства металлического скандия и его соединений.

Поскольку книга посвящена химической технологии скандия, то основное внимание в этом разделе уделяется тем соединениям этого элемента, которые играют роль при извлечении его из сырья и получении чистой окиси скандия.

Свойства металлического скандия детально освещены в ряде работ и монографий [74, 281, 188, 41, 242, 71, 149] и мы ограничимся лишь краткой их сводкой.

Металлический скандий представляет собой металл с серебристым блеском на свежем срезе, быстро тускнеющий на воздухе. Основные его свойства в сравнении со свойствами иттрия и лантана представлены в таблице 1.

На точности определения механических и других свойств скандия (Y и La) большое влияние оказывают чистота металла, применяемая методика исследования, исходное состояние (литое, термообработанное), ориентация кристаллов. Не все данные, приведенные в таблице 1, получены на монокристаллах чистого металла и поэтому продолжают уточняться.

Таблица 1

Физические свойства скандия, иттрия и лантана

Свойства	Скандий	Иттрий	Лантан
Атомный радиус, Å	1,64	1,77	1,87
Атомный объем, см ³ /г атом	15,03	20,0	22,6
Ионный радиус, Å	0,83	1,08	1,22
Температура плавления, °C	1530±5	1502±7	920±3
Теплота плавления, ΔH ккал/моль	4,2	2,4	1,6
Кристаллические структуры и параметры решеток	Гексагональная плотноупакованная	Гексагональная плотноупакованная	Гексагональная плотноупакованная
a, Å	3,3080 ± 0,0001	3,6474 ± 0,007 (α y) 4,11±0,02	3,770 ± 0,002 (α La) 5,304 ± 0,003 (β La)
c, Å	5,2733 ± 0,0016	5,7306 ± 0,0008 (α y)	12,150 ± 0,008 (α La)
Плотность, г/см ³ :			
реальная	2,90	4,50	6,18
расчетная	2,988	4,472	6,162
Температура кипения, °C	2730	2680	3470
Давление паров, $\lg P$ (мм рт.ст.) = $-\frac{A}{T} + B$:			
A	47180	17800	20511 ± 203
B	8,398	8,91	8,384 ± 0,113
Теплота испарения ΔH _{исп} , ккал/моль	78,8±0,7	80	83,8±0,9

Продолжение таблицы 1

Свойства	Скандий	Иттрий	Лантан
Коэффициент термического расширения:			
при $25^\circ, 10^6(^\circ\text{C})^{-1}$	11,4	10,8	$4,9 \pm 0,1$
среднее значение, $10^6(^\circ\text{C})^{-1}$ (от 20° до 1000°)	12,0	12,0	5,2
Удельное электросопротивление при $25^\circ\text{C}, \text{ом.см } 10^6$	86,3 ($\alpha \text{ Sc}$)	84,8 ($\alpha \text{ Y}$)	56,8 ($\alpha \text{ La}$) 96 ($\beta \text{ La}$) 128 ($\gamma \text{ La}$)
Теплоемкость, кал/моль \times \times град.			
$C_p = A + Bt + Ct^2 (t \text{ в } ^\circ\text{C}):$			
A	6,00	6,13	6,27 ($\alpha \text{ La}$)
B $\cdot 10^{-3}$	1,1	1,5	2,6 (температурный интервал от 0 до 1575°C)
Магнитная восприимчивость при 25°C			
э.м. е/моль	8,08	191	101
Твердость в литом состоянии, H _B кг/мм	95-120	80-85	35-40
Предел прочности (кг/мм ²) при испытании на сжатие	100	80	29,0
Пластичность при испытании на сжатие литого образца, %	28	17	-

Металлический скандий хорошо обрабатывается на станке, может быть сварен дуговой сваркой. На холоду плохо поддается обработке давлением, так как имеет гексагональную структуру решетки, устойчивую к деформации.

Обработку скандия давлением при повышенной температуре необходимо проводить в защитной оболочке или в атмосфере

инертных газов, так как при температуре 250° на воздухе начинается его заметное окисление.

Скандий, являясь химически активным металлом, взаимодействует с кислородом, серой, углеродом, бором, азотом, галогенами, водородом. Он растворяется в минеральных кислотах. Исключение составляет хромовая кислота, которая образует на поверхности металла слой хромовокислой соли, и, по-видимому, плавиковая. При нагревании скандий вытесняет водород из воды.

Химические соединения скандия с благородными металлами (иридием, осмием, рутением и германием) обладают сверхпроводимостью при температуре $1 - 4,6^\circ\text{K}$.

Гексабориды скандия, так же как гексабориды редкоземельных металлов, имеют малую величину работы выхода электронов, что дает возможность получать эмиссионный ток высокой плотности.

Карбид скандия имеет формулу ScC в отличие от редкоземельных элементов, образующих карбиды LnC_2 [285, 288]. Он обладает способностью к растворению углерода и образованию твердых растворов с другими изоморфными карбидами (ScC образует кубическую решетку с параметром $a = 4,50 \text{ \AA}$) [288, 157].

Карбид скандия резко повышает твердость карбидов титана и других переходных металлов, что может быть использовано при получении твердых сплавов [157].

Сплавы и соединения скандия с другими металлами изучены относительно слабо. Имеются данные о системах Sc-Ti , Sc-Cd [147, 223], о структурах соединений ScRe_2 , $\text{Sc}_2\text{Re}_{24}$ [84], ScBe_9 [133], ScCd_3 [279] и др.

Для общей характеристики сплавов скандия с другими металлами приводятся данные Даана и других [232, 148], полученные на основании экспериментальных данных и на предположении об идеальном поведении в сплавах скандия и иттрия.

1. Сплавы скандия со щелочными металлами маловероятны.
2. Скандий ограниченно растворим в магнии.
3. Вероятна значительная растворимость скандия, иттрия и редкоземельных металлов в твердом состоянии.

4. С титаном, цирконием, гафнием скандий может давать непрерывные твердые растворы (по данным Е.М.Савицкого и Г.С.Бурханова скандий и титан не образуют непрерывного ряда твердых растворов [157]).

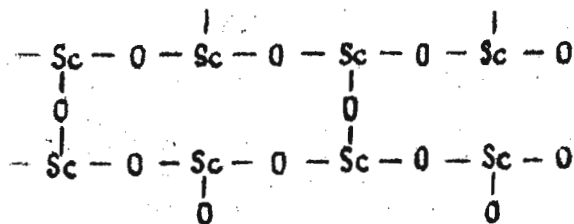
5. Существование твердых растворов скандия с ванадием, ниобием и титаном сомнительно.

6. Твердые растворы скандия с хромом, молибденом и вольфрамом невозможны.

7. Известны соединения ряда металлов групп IVa, IVb, Vb со скандием (Sc-Yu , Sc-Cd , Sc-Zn).

Оксид скандия (Sc_2O_3) – порошок белого цвета с плотностью 3,48 г/см³ и температурой плавления 2470°C [177]. Высокая теплота образования оксида скандия ($\Delta H_{298}^{298} = 411$ ккал/моль, $\Delta S_{298}^{298} = 24$ ккал/моль·град) [31] обуславливает большую прочность этого соединения.

Кристаллическая окись скандия имеет кубическую структуру с параметром решетки $a = 9,835 - 9,845$ Å [105, 243]. Ее можно представить как соединение, в котором атомы скандия связаны через кислородные мостики [9].



Оксид скандия образует твердые растворы типа замещения с окисью иттрия и ниobia [45, 22] и в определенных пределах с оксидами иттербия, церия, галлия, хрома, железа и марганца. При этом наблюдается некоторое изменение параметра решетки (по 9,878 Å для Fe_2O_3 [243] и до 9,788 Å для Mn_2O_4 [85]). В системах $Sc_2O_3 - Al_2O_3$, $Sc_2O_3 - ZrO_2$, $Sc_2O_3 - Cr_2O_3$ существуют значительные области гомогенных смешанных кристаллов [221]. С окисью кремнезема окись скандия образует два соединения – $Sc_2O_3(SiO_4)$ и Sc_2SiO_7 , имеющих температуру плавления 1950 и 1860°C и плотности 3,48 и 3,39 г/см³ соответственно [177].

Описаны соединения оксида скандия с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, с оксидами титана, ниобия, тантала и др. Перечень этих соединений приведен Алленом и Пуллманом [221].

В воде окись скандия практически нерастворима, но растворяется в кислотах. Прокаленная при высоких температурах окись скандия растворяется только в концентрированных растворах кислот при нагревании.

Получается окись скандия прокаливанием оксалатов, нитратов, карбонатов или гидроксидов [281].

Гидроксид скандия – $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ образуется в виде аморфного осадка белого цвета при действии аммиака и щелочей

на растворы его солей. При обработке аморфной гидроксид концентрированным раствором едкого натра она переходит в кристаллическую форму, кристаллизуется в объемноцентрированной кубической решетке с параметром $a = 7,8$ Å [241], в элементарной ячейке которой содержится 8 молекул $Sc(OH)_3$.

При действии аммиака или щелочей на 0,1 мол. раствор хлорида скандия при pH = 4,9 начинается осаждение основных солей состава $Sc(OH)_3 \cdot 6H_2O$ [84]. При дальнейшей нейтрализации раствора основная соль постепенно превращается в гидроксид. Оптимальной величины осаждение гидроксидов достигает при pH = 8,5 [292]. Растворимость составляет $7 \cdot 10^{-8}$ г/л (по Sc_2O_3) [285].

Произведение активности свежеосажденного основного хлорида скандия зависит от активности ионов хлора [2, 3]:

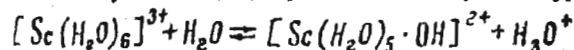
$$\lg K_a = -22,09 + 0,7ad$$

По данным Н.В. Аксельруда, pH осаждения скандия, т.е. pH растворов гетерогенной системы с активностью ионов металла 1 г.ион/л, составляет 4,1. Произведение растворимости (активности $Sc(OH)_3$ равно $2,0 \cdot 10^{-30}$ [2].

В процессе высушивания на воздухе гидроксид скандия $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ происходит ступенчатое его обезвоживание. Наиболее устойчивым гидроксидным соединением скандия, существующим до 410–450°C, является $ScOOH$. Образование Sc_2O_3 наблюдается в интервале температур 480–800°C [9, 7].

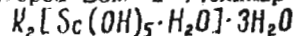
Гидроксид скандия обладает амфотерными свойствами, которые выражены значительно слабее, чем у алюминия.

Кислотная диссоциация иона скандия, гидратированного шестью молекулами воды, выражается следующим уравнением [252]:



Эта диссоциация усложняется образованием полимеров.

Образование скандиат-ионов в щелочных растворах установлено адсорбцией его из щелочных растворов на анионитах [292]. Из растворов гидроксидов калия, содержащей гидроксид скандия, Штерба-Бем и Мелихар (цит. по [292]) выделили соединение



Б.Н. Иванов-Эмми и Э.А. Остроумов [85] при охлаждении горячего раствора едкого натра, содержащего скандий, получили соединение $Na_3[Sc(OH)_6] \cdot 12H_2O$, в котором координационное число скандия равно 6. Координационное число 6 для данного соединения является вполне закономерным, так как при этом выполняется условие наиболее компактной упаковки, которое определяется отношением ионного радиуса центрального иона к ионному радиусу лиганда. Для $Sc(OH)_6^{3-}$ отношение $Z_{Sc} : Z_{OH}$ равно 0,54. В соответствии с величинами критического отношения радиусов для разных координационных чисел, рассчитанных Лембертом,

отношение $Z_{\text{м}} : Z_{\text{х}}$ в пределах 0,41–0,73 характерно для октаэдрической группировки [86].

Кристаллы гидроксискандиата натрия имеют ромбическую сингонию, плотность их при 25°C равна 2,01–2,08 г/см³ [85]. При действии холодной воды они гидролизуют с выделением $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Растворимость гидроокиси скандия в растворах едкого кали, определенная Б.Н.Ивановым-Эминым с сотрудниками [83], составляет максимум 2,12 г/л (Sc_2O_3) при концентрации КОН, равной 13,5 мол/л. Растворимость гидроокиси скандия в растворах едкого натра изучалась рядом авторов [292, 83, 179, 89], получившим весьма отличные друг от друга данные. По данным Виккери, при pH=12 растворимость гидроокиси скандия составляет 80 г/л [292]. По данным Б.Н.Иванова-Эмина и др. [83], максимальная растворимость гидроокиси скандия составляет 3,42 г/л (по Sc_2O_3) при концентрации едкого натра 468 г/л и температуре 25°C. До максимума твердая фаза состоит из гидроокиси скандия, при дальнейшем повышении концентрации едкого натра в твердой фазе присутствует скандиат натрия. Кривая растворимости гидроокиси скандия в растворах едкого натра при 20°C, полученная Л.Н.Комиссаровой и другими, имеет два максимума при концентрации едкого натра 440 и 334 г/л, растворимость гидроокиси скандия в максимумах составляет 1,50 и 1,28 г/л (по Sc_2O_3) [89].

Максимальная растворимость гидроокиси скандия, определенная Л.В.Фаворской и С.А.Абубакировым [179], составила 2,90 и 3,80 г/л (по Sc_2O_3) при концентрации едкого натра 622 г/л, температуре 25 и 95°C соответственно и при условии проведения опытов в стеклянной посуде. При проведении опытов в никелевой посуде максимальная растворимость составила 4,80 г/л (по Sc_2O_3) при концентрации едкого натра 640 г/л и температуре 95°C.

Сопоставление данных, полученных различными авторами, по растворимости гидроокиси скандия в растворах едкого натра, приведено на рис.1.

Большое различие в величинах растворимости гидроокиси скандия, полученных различными авторами, позволяет предположить, что гидроокись скандия в щелочном растворе частично присутствует в коллоидной форме. Поэтому некоторые изменения в методиках проведения эксперимента привели к получению резко отличающихся результатов.

Гидроокись скандия, по-видимому, так же, как и гидроокись алюминия, с которой она обладает близкими свойствами, склонна к образованию коллоидных растворов. Радиоактивное излучение увеличивает пептизируемость твердой фазы [184] и, вероятно, поэтому Виккери, который проводил исследование с радиоак-

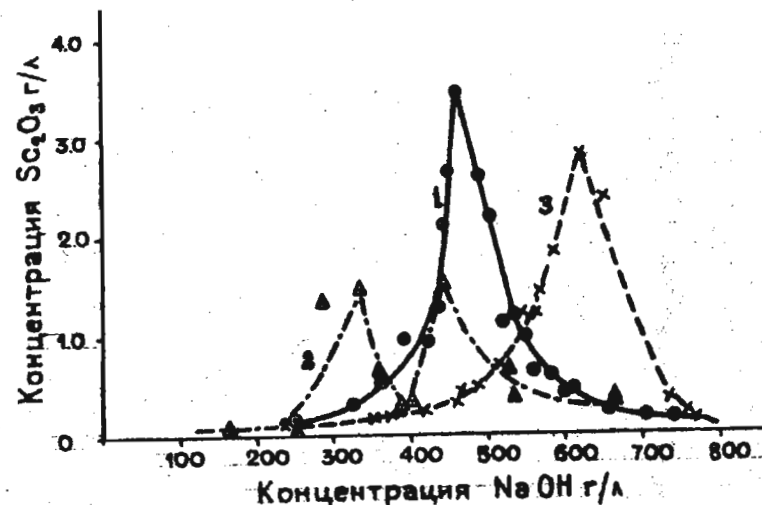


Рис.1. Растворимость в системе $\text{NaOH} - \text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C по данным различных авторов:

1 – данные Б.Н.Иванова-Эмина и др.; 2 – данные Л.Н.Комиссаровой и др.; 3 – данные Л.В.Фаворской, С.А.Абубакирова.

тивным изотопом Sc^{46} , получил величину растворимости гидроокиси скандия в растворе едкого натра при pH=12, равную 80 г/л [292].

Возможность получения щелочных коллоидных растворов скандия подтверждается тем, что величина растворимости гидроокиси скандия в растворах едкого натра зависит от количества твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором (рис.5) [180]. Пептизатором гидроокиси скандия в этом случае может быть скандиат-ион.

На переход гидроокиси скандия в раствор едкого натра большое влияние оказывают также примеси как растворимые в щелочном растворе, так и практически нерастворимые.

Такие примеси, как Sc_2O_3 , NH_4OH , NaCl , при концентрации щелочи до 400 г/л несколько повышают переход гидроокиси скандия в раствор, а с увеличением концентрации едкого натра пе-

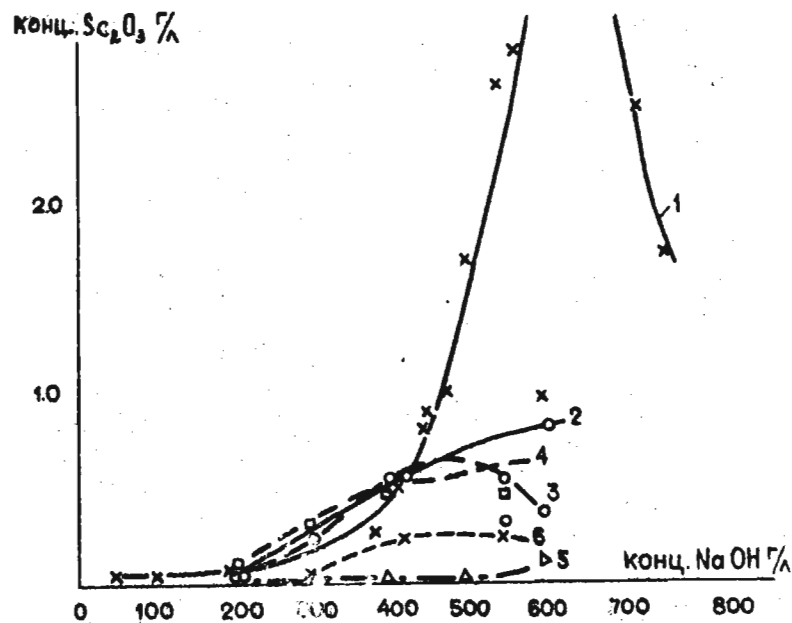


Рис.2. Влияние примесей на растворимость окиси скандия в растворах едкого натра при температуре 25°C. Отношение Sc_2O_3 к $NaOH$ ($NaCl$ и др.) в исходной навеске 1:2,5:

- 1 - без примесей; 2 - гидроокись алюминия;
3 - натрий хлористый; 4 - окись кремния;
5 - окись кальция; 6 - окись железа.

переход скандия в раствор в присутствии этих примесей уменьшается. Нерастворимые гидроокиси $Fe(OH)_3$ и $Ca(OH)_2$ при любой щелочности резко уменьшают растворимость гидроокиси скандия (рис.2). На рис.3 и 4 показано влияние отношения $CaO:Sc_2O_3$ и $Fe_2O_3:Sc_2O_3$ в гидроокиси на переход скандия в щелочной раствор [178].

Способ введения гидроокиси кальция в щелочной раствор (вместе с гидроокисью скандия или порознь) также оказывает некоторое влияние на степень перехода скандия в раствор.

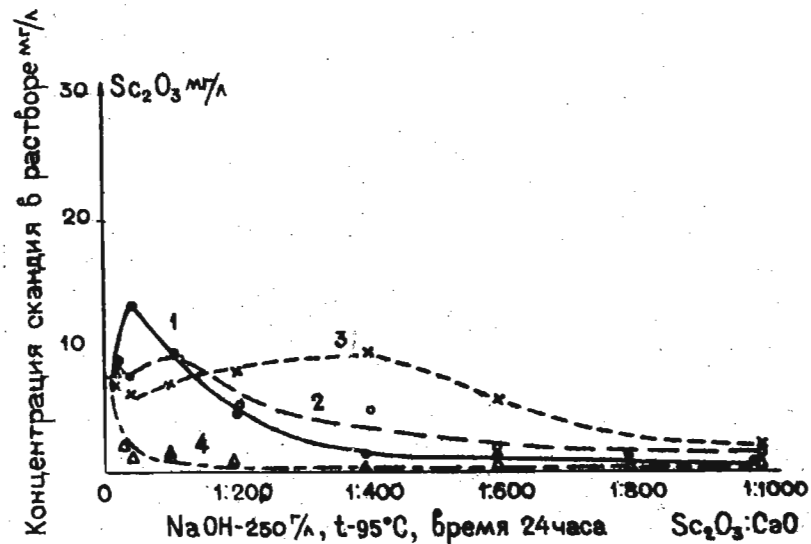


Рис.3. Влияние отношения $CaO:Sc_2O_3$ в гидроокиси на переход скандия в щелочной раствор. Содержание $NaOH$ 250 г/л, $t = 95^\circ C$, время 24 часа:

- 1 - растворение свежесозаженных гидроокисей скандия и кальция; 2 - растворение гидроокисей скандия и кальция после 24 часов отстоя; 3 - растворение скандия при добавке в щелочной скандийсодержащий раствор гидроокиси кальция; 4 - растворение прокаленных гидроокисей при 600°C.

При осаждении гидроокиси скандия едким натром небольшие потери скандия (3 мг/л) наблюдаются лишь при высокой концентрации едкого натра в фильтрате (100 г/л).

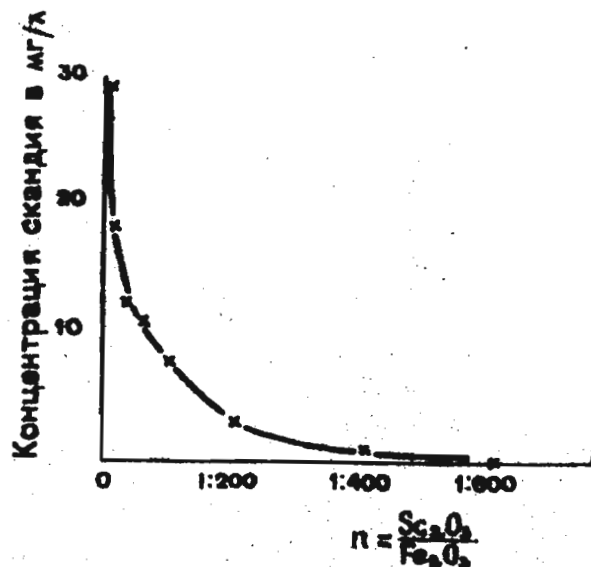


Рис.4. Влияние отношения $\text{Sc}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ в гидроокиси на переход скандия в щелочной раствор ($\text{NaOH} - 250 \text{ г/л}$).

При выделении гидроокиси скандия из растворов аммиаком существенных потерь скандия с фильтратом не наблюдается даже в присутствии хлорида аммония в количестве от 50 до 150 г/л и аммиака - 125 г/л [239,212].

Уменьшение полноты осаждения гидроокиси скандия может наблюдаться в присутствии карбоната, фторида и оксалата аммония за счет образования с ними растворимых комплексных соединений. Величина потерь скандия с раствором зависит от его концентрации, концентрации карбоната и фторида аммония, а также от присутствия в растворе элементов, образующих нерастворимые гидроокиси (Fe , Ca , Mn и др.), которые за счет соосаждения с ними скандия могут полностью предотвратить потерю его с раствором.

Фторид скандия ScF_3 выделяется из раствора при действии плавиковой кислоты или фторидов щелочных металлов в виде желатинообразного осадка белого цвета. Он может быть получен также при действии фтора на окислы и металлический скандий.

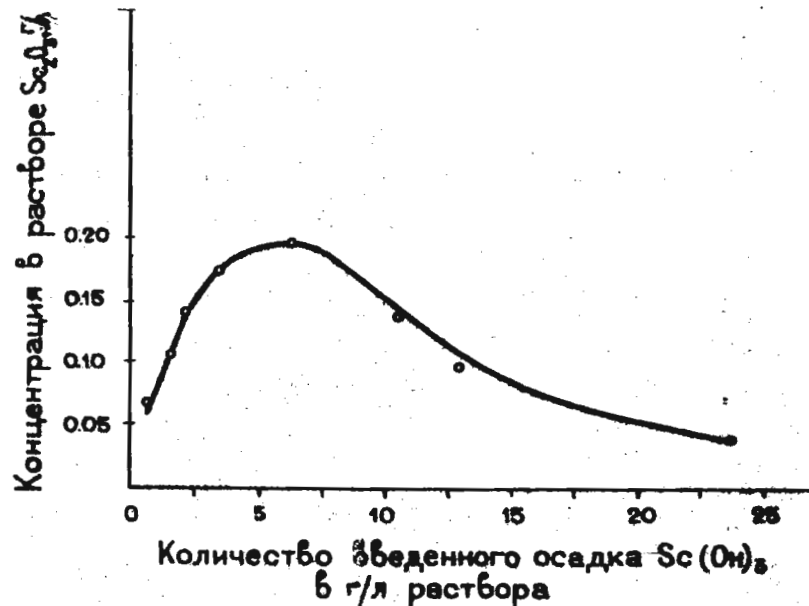


Рис.5. Влияние величины навески гидроокиси скандия на переход ее в раствор едкого натра концентрации 250 г/л.

Температура плавления $\text{ScF}_3 - 1530 \pm 20^\circ\text{C}$ [83], он кристаллизуется с образованием ромбоэдрической (псевдокубической) решетки с параметром $a = 4,022 \pm 0,004 \text{ \AA}$ [122,160]. Рассчитанная плотность ScF_3 составляет $2,82 \text{ г/см}^3$ [160].

Осажденный из раствора фторид скандия может быть высушен при низкой температуре над серной кислотой. При нагреве ScF_3 на воздухе до температуры выше 650°C он переходит непосредственно в окись без образования оксифторидов [83]. Оксифторид скандия ScOF может быть получен гидролизом ScF_3 в токе влажного азота при 800°C [97]. Оксифторид скандия имеет кубическую решетку с параметром $a = 5,575 \text{ \AA}$, измеренная плотность его равна $3,08 \text{ г/см}^3$.

Фторид скандия является малорастворимым соединением в воде и минеральных кислотах. Произведение растворимости фторида скандия по данным, приведенным Латимером, составляет $3 \cdot 10^{-20}$ [99].

Для осаждения скандия в виде фторида можно использовать шлакковую и кремнефтористоводородную кислоту, фторид и кремнефторид натрия и калия [118,191,119].

Фторид скандия при обработке его концентрированной серной кислотой при температуре 200-250°C (сульфатизация) превращается в сульфат.

При кипячении фторида скандия в растворе 20-30-процентного едкого натра или сплавлении со щелочью он превращается в гидроксид. При взаимодействии фторида скандия с фторидами щелочных металлов и аммония образуются комплексные фторскандиаты.

В зависимости от соотношения в растворе $\text{Sc}^{3+}:\text{F}^-$ образуется несколько комплексных ионов. Для ионов ScF^{2+} , ScF_2^+ , ScF_3 , ScF_4^- , константы нестойкости, определенные Кюри и др. [256], составляют соответственно $8,3 \cdot 10^{-8}$, $1,6 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-8}$ и $1,4 \cdot 10^{-1}$. Константа нестойкости (общая) для комплекса ScF_6^{3-} равна $8 \cdot 10^{-18}$ [99]. Относительно большая устойчивость фторскандиат-иона проявляется в том, что по данным Штербы-Бема, аммиак, добавленный к раствору фторскандиата аммония, не выделяет осадка гидроксида скандия (цит. по [261]).

В.Н.Иванов-Эмин [87] подтвердил существование в растворе прочного комплексного иона ScF_6^{3-} , который не разрушается в присутствии хлорида кальция. Кроме иона ScF_6^{3-} , он обнаружил при взаимодействии хлорида скандия с фторидом аммония более сложный фторскандиат с отношением $\text{Sc}:\text{F} = 1:8$. Фторскандиаты калия и натрия, по данным Штербы-Бема и Мейера [261] являются труднорастворимыми в воде соединениями, но растворяются в разбавленных кислотах. Соединение с натрием менее растворимо, чем с калием.

При осаждении скандия из раствора кремнефторидом натрия в зависимости от расхода последнего и продолжительности процесса осадок может состоять из ScF_3 или Na_3ScF_6 [119, 155]. Взаимодействие фторида скандия с фторидом натрия и калия в растворе изучалось И.В.Таванаевым и О.Ф.Голубевым [174, 175]. При изучении системы $\text{ScCl}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ методом растворимости (рис. 6) было установлено, что при отношении $\lambda = \text{NaF}:\text{ScCl}_3 \leq 1,2$ образования твердой фазы не происходит, так как вначале образуются комплексные ионы ScF^{2+} , а лишь затем начинает выпадать осадок основного фторида скандия имеющего состав $\text{Sc}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$. При отношении $\text{NaF}:\text{ScCl}_3 = 3$ ионы скандия почти полностью переходят в осадок в виде ScF_3 .

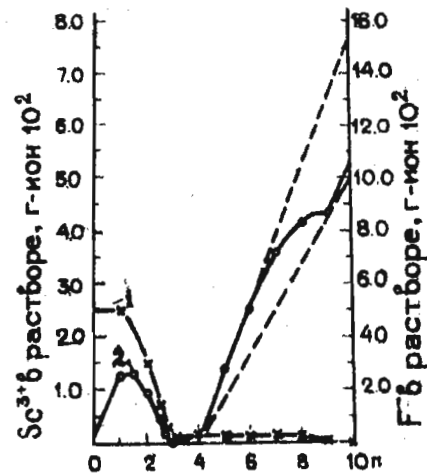


Рис. 6. Изменение растворимости в системе $\text{ScCl}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$:

1 - изменение концентрации ионов скандия в равновесном растворе; 2 - изменение концентрации ионов фтора в равновесном растворе.

Дальнейшее добавление NaF приводит к образованию в осадке соли $\text{Na}_3\text{ScF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 8-9$), а затем ($n = 10$) в твердой фазе образуется Na_3ScF_6 [174]. Таким образом, для получения гексафторскандиата натрия требуется большой избыток NaF . При этом в растворе скандий не обнаруживается.

Аналогичное изучение системы $\text{ScCl}_3 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 7) [175] также показало существование в растворе ионов ScF^{2+} , образование основной соли ScOHF_2 , фторида скандия ScF_3 и тетрафторскандиата калия $\text{K}_2\text{ScF}_6 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$. Гексафторскандиат калия при отношении $\text{KF}:\text{ScCl}_3 = 10$ не был получен. При избытке фтористого калия $\sim 0,2$ моль/л был выделен осадок состава $\text{K}_{2,52}\text{ScF}_{6,66} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растворимость этой соли выше, чем Na_3ScF_6 . Относительно большая растворимость фторскандиата аммония была установлена Мейером, Штербой-Бемом [261] и Фишером и Биком [235]. По данным Б.Н.Иванова-Эмина с сотрудниками

Научная
библиотека
У.Ф.А.Н.
г. Свердловск

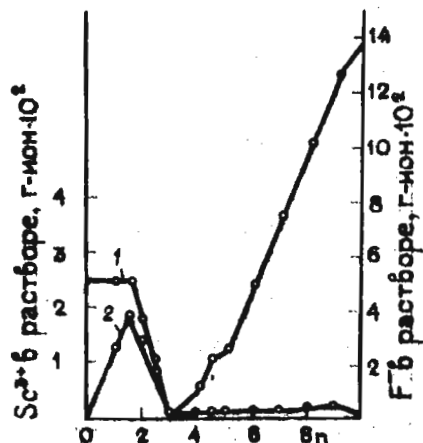


Рис. 7. Изменение содержания Sc^{3+} (1) и F^{-} (2) в равновесных растворах системы $ScCl_3-KF-H_2O$ при $28^{\circ}C$.

[68], растворимость гексафторскандиата аммония в воде при $25^{\circ}C$ равна 4,80 г/л (0,18 г/л по Sc). Его растворимость в растворах фторида аммония в повышенном концентрации последнего вначале увеличивается и составляет максимум 8,4 г/л Sc при концентрации NH_4F , равной 0,82 мол/л, а затем при дальнейшем повышении концентрации фторида аммония резко уменьшается (рис. 8).

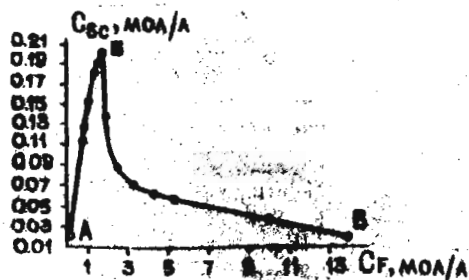


Рис. 8. Растворимость гексафторскандиата аммония в растворах фторида аммония при $25^{\circ}C$.

Осадок, находящийся в равновесии с 0,1 мол. раствором NH_4F , состоит из $NH_4 ScF_6$, образующегося за счет разложения $(NH_4)_3 ScF_6$ по реакции: $(NH_4)_3 ScF_6 \rightarrow NH_4 ScF_6 + 2NH_4F$

С повышением концентрации NH_4F в осадке появляется $(NH_4)_3 ScF_6$ и в 2,88 мол. растворе NH_4F осадок весь состоит из этого соединения.

При изучении диаграмм плавления фторида скандия с фторидами щелочных металлов (Na , K , Rb , Cs) было установлено образование соединений M_3ScF_6 . Прочность полученных соединений при переходе от натрия к цезию (с ростом ионного радиуса щелочного металла) увеличивается [10].

Температура плавления гексафторскандиатов следующая:

Na_3ScF_6	-	880°
K_3ScF_6	-	1170°
Rb_3ScF_6	-	1110°
Cs_3ScF_6	-	1084°

С фторидом лития фторид скандия образует соединение Li_3ScF_6 подобное соединению образуется в солях с Li с фторидом натрия.

Хлорид скандия - $ScCl_3$ может быть получен хлорированием окиси скандия газообразным хлором в присутствии углерода при температуре $700-800^{\circ}C$ или при высушивании в токе хлористого водорода кристаллогидратов $ScCl_3 \cdot 6H_2O$ или $ScCl_3 \cdot 9H_2O$, полученных из раствора. Теплота образования $ScCl_3$ $\Delta H_{298}^{\circ} = -220$ ккал/моль, энтропия $\Delta S_{298}^{\circ} = 84$ ккал/моль град [81]. Температура плавления $ScCl_3$ составляет $983^{\circ}C$ [130]. Хлорид скандия является одним из самых летучих соединений скандия. При температуре плавления давление паров $P_{ScCl_3} = 122$ мм рт. столба [81] $t_{кип} = 987^{\circ}C$ [238]. Хлорид скандия растворяет в себе при температуре $805^{\circ}C$ 29 мол. % металлического скандия. Столь большая растворимость металлического скандия в хлориде объясняется О.Г.Полыченком и Г.И.Новиковым образованием в расплаве ионов Sc^{2+} [130], однако обнаруженное ими образование $ScCl_2$ и $2ScCl_3 \cdot ScCl_2$ не подтверждено работой Корбета и Рамсея [231].

Кристаллогидрат хлорида скандия, полученный при выпаривании растворов хлорида скандия, при нагревании на воздухе превращается в оксихлорид, а затем в окись. Оксихлорид скандия в воде нерастворим, но растворяется в минеральных кислотах. Хлорид скандия гигроскопичен, на воздухе разлагается, хорошо растворяется в воде. Хлоридные растворы играют большую роль в технологии скандия - соляной кислотой его часто выщелачивают из исходного сырья, из солянокислых растворов скандий выделяют осаждением или экстракцией.

Хлорид скандия в отличие от хлоридов ряда других эле-

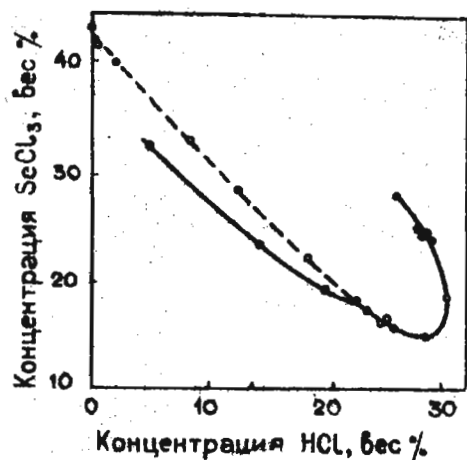


Рис.9. Растворимость хлорида скандия в соляной кислоте при 0°C. Донная фаза $ScCl_3 \cdot 6H_2O$, $ScCl_3 \cdot 9H_2O$

ментов относительно хорошо растворяется в концентрированной соляной кислоте (рис.9) [237]. Сравнение растворимости хлоридов алюминия, скандия и иттрия в растворах, насыщенных хлористым водородом при 0°C, приведено в таблице 2 [240].

Таблица 2

Растворимость хлоридов скандия, иттрия и алюминия при 0°C и давлении 1 атм. при насыщении газобразным HCl

Элемент	Растворимость в г/100 мл			
	в водном растворе HCl		в эфирно-водном растворе HCl	
$AlCl_3$	0,0015	Al_2O_3	0,0008	Al_2O_3
$ScCl_3$	1,3	Sc_2O_3	> 4	Sc_2O_3
YCl_3	0,024	Y_2O_3	0,0015	Y_2O_3

Безводный хлорид скандия образует двойные соли с хлоридами щелочных металлов.

Сульфаты и селенаты скандия. Сульфат скандия получается при растворении в серной кислоте оксида, гидроксида или карбоната скандия. Сульфат скандия хорошо растворим в воде (табл.3)

При повышении концентрации серной кислоты растворимость его уменьшается и составляет 3,2 г/л при концентрации кислоты 243,3 г/л.

Таблица 3

Растворимость сульфатов скандия и редкоземельных элементов в воде 25°C [180]

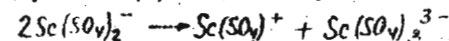
Сульфат элементов	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Ho	Er	Yb
Растворимость в г на 100 г воды	28,7	9,67	2,14	5,06	10,88	5,59	1,49	3,30	6,71	15,19	36,01

При кристаллизации из раствора сульфат скандия, по данным Нильсона и Крукса, образует ди-, три-, тетра-, пента- и гексагидраты [261,78,159]. При нагревании высших гидратов при температуре 100°C образуется моногидрат. Полное обезвоживание сульфата скандия происходит при 250°C, выше 550°C сульфат частично разлагается с образованием оксисульфата $Sc_2O(SO_4)_2$.

На основании изучения электропроводности растворов сульфата скандия было установлено, что сульфат скандия в растворе находится в виде комплексного соединения - $Sc[Sc(SO_4)_3]$ [78,159].

Помимо этого соединения в сульфатном растворе при pH=2,7 образуются комплексы, в которых отношение скандия к сульфат-иону равно 1:1, 1:2 и 1:3 [287].

С сульфатами щелочных металлов скандий образует двойные соли, которые являются комплексными соединениями. Состав этих соединений, по данным Б.Н.Иванова-Эмина с сотрудниками [81], следующий: $Na_2Sc(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$, $K_2Sc(SO_4)_2$, $RbSc(SO_4)_2$, $CsSc(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Sc(SO_4)_2$, $NH_4Sc(SO_4)_2$. Соединения калия и аммония состава $Me_3Sc(SO_4)_2$ изоморфны, а соединения с натрием отличаются от них по сингонии. Существующий в растворе сульфат скандия, натрия и калия анион $Sc(SO_4)_3^{3-}$ является весьма устойчивым. Анион $Sc(SO_4)_2^{2-}$ менее устойчив, распад его происходит по схеме [81]:



Растворимость двойных сульфатов скандия с калием в воде

относительно невелика и значительно уменьшается в насыщенных растворах сульфата калия (по данным Крукса она равна 1,5 г/л по Sc_2O_3) [235,261]. Двойные сульфаты скандия с рубидием и цезием также мало растворимы в воде. Селенаты скандия по свойствам аналогичны сульфатам. Так же как двойные сульфаты со щелочными металлами, скандий образует двойные селенаты. По данным Иванова-Эмина с сотрудниками [62,62], они имеют следующий состав: $\text{Na}_2\text{Sc}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Sc}(\text{SeO}_4)_2$; $\text{RbSc}(\text{SeO}_4)_2$; $\text{CsSc}(\text{SeO}_4)_2$.

Нитраты скандия. Скандий образует нитраты и оксинитраты различного состава. Детальное изучение растворимости в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, изучение состава получающихся соединений и их строения проведено Л.Н. Комиссаровой с сотрудниками [87,86,187,186,211,88].

Растворимость окиси скандия в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 0° и 25°C представлена в таблице 4 и на рис.10.

Таблица 4

Растворимость в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 0° и 25°C

Состав раствора, вес. %		Состав осадка
Sc_2O_3	N_2O_5	
Температура $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$		
2,32-16,94	3,43-24,60	$\text{Sc}(\text{OH})_3$ с переменным количеством NO_3^-
17,80	26,38	$\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
18,67-18,78	26,50-43,82	$\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
19,01	48,86	$\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
18,82-7,04	44,20-71,22	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Температура $0 \pm 0,1^\circ\text{C}$		
14,86-16,61	24,52-37,67	$\text{Sc}(\text{OH}(\text{NO}_3)_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
17,82	40,67	$\text{Sc}(\text{OH}(\text{NO}_3)_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
18,68-4,79	39,79-66,21	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5,31	66,80	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3,65-3,13	68,31-75,30	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3,91	75,91	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3,02-5,42	76,88-80,42	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10,18-9,05	81,05-83,10	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Растворение $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в воде сопровождается заметным гидролизом. При нагревании гидролиз

нитрата скандия выше 100°C они разлагаются с образованием оксисолей. При температуре выше 300°C происходит полное разложение нитрата скандия с образованием Sc_2O_3 .

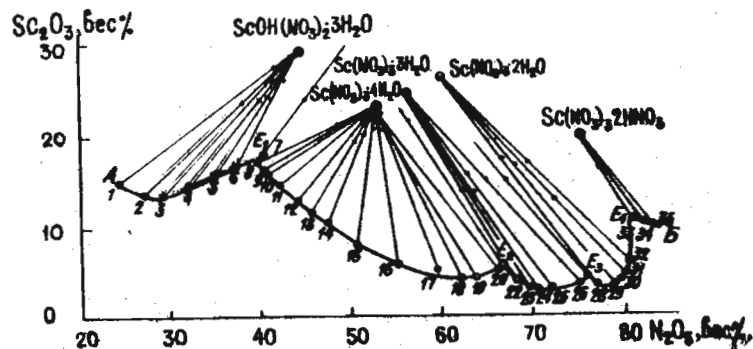


Рис.10. Изотерма растворимости в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 0° .

Карбонаты скандия. Скандий образует несколько соединений с угольной кислотой.

При сливании растворов солей скандия с растворами карбонатов щелочных металлов выделяются аморфные или кристаллические осадки, которые являются смесью основных и средних карбонатов. При нагревании гидролиз этих соединений усиливается [261].

С карбонатами щелочных металлов и аммония карбонат скандия образует двойные соли, растворимые в избытке карбоната щелочного металла или аммония.

Комплексный карбонат аммония-скандия $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{CO}_3)_2 \cdot 15-2\text{H}_2\text{O}$ устойчив на воздухе, практически нерастворим в воде, но незначительно растворяется в растворах карбонатов аммония [261,263,167].

Это соединение может быть получено кристаллизацией из концентрированного раствора карбоната аммония, содержащего гидроокись скандия. Оно не разлагается при нагревании в 5-20-процентном растворе карбоната аммония до температуры 85°C . Выше 85°C двойной карбонат аммония-скандия разрушается с образованием плохо растворимого основного карбоната скандия. На рис.11 показана растворимость скандия в растворах карбоната аммония различной концентрации при 0° и 25°C [167].

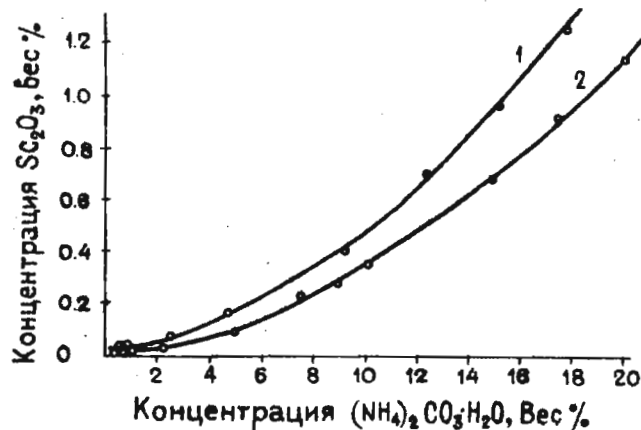


Рис.11. Изотерма растворимости гидроокиси скандия в растворах карбоната аммония при: 1 - 0°; 2 - 25°.

При изменении концентрации карбоната аммония состав донной фазы меняется от $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{CO}_3) \cdot \text{Sc}(\text{OH})_3$ (концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 0,5 %) до $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (при концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выше 1 %).

температура	0°	10°	25°	30°	50°
Содержание вес. %	1,24	1,22	0,84	0,47	0,00

В присутствии аммиака растворимость скандия в карбонате аммония повышается. При обработке солянокислого раствора скандия (рН = 3,4) при температуре кипения 1 Н раствором аммиака, содержащим различные концентрации карбоната аммония, Фишер и Бок [283] установили, что при концентрации карбоната аммония приблизительно равной 12 г/л потери окиси скандия с раствором составляют более 0,2 г/л. При концентрации карбоната аммония в водном растворе аммиака равной 1,2 г/л потери скандия с фильтратом при осаждении гидроокиси аммиака незначительны - 8 мг/л.

Гидроокись скандия в отличие от редкоземельных элементов растворяется также в растворах карбоната натрия с образованием двойного карбоната скандия-натрия $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [281, 102]. Штерба-Бам [284] выделил из раствора кристаллогидрат комплексного карбоната натрия-скандия состава $\text{Na}_4\text{Sc}(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(n = 2,11 и 18).

Растворимость гидроокиси скандия в растворах соды невелика: при 20°С она составляет 0,115 % Sc_2O_3 в 20-процентном растворе соды (табл.5). С увеличением концентрации соды и понижением температуры растворимость гидроокиси скандия повышается [89].

Таблица 5

Растворимость $\text{Sc}(\text{OH})_3$ в присутствии Na_2CO_3 при 0 и 25°С

Концентрация Na_2CO_3 вес. %	Температура, °С	Содержание Sc_2O_3 в растворе, вес. %	Концентрация Na_2CO_3 вес. %	Температура, °С	Содержание Sc_2O_3 в растворе, вес. %
0,5	0	0,007	5,0	25	0,008
1,0	0	0,008	10,0	25	0,055
3,0	0	0,020	15,0	25	0,140
5,0	0	0,060	20,0	25	0,115

Фосфорные соединения скандия относятся к числу малорастворимых соединений этого элемента, поэтому их часто используют для выделения скандия из раствора. При действии на скандийсодержащий раствор ортофосфорной кислоты был получен дигидрат ортофосфата скандия $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который дегидратируется при нагреве до температуры выше 300°С до ScPO_4 . При 924°С он приобретает структуру типа циркона [82].

Гипофосфит скандия $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$, полученный взаимодействием скандийсодержащего раствора с гипофосфатом калия, при нагревании до 1300°С превращается в ScPO_4 [8]. Растворимость гипофосфита скандия в воде при 25°С составляет $3,3 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Он нерастворим в растворах щелочей, но растворяется в растворах гипофосфита калия. В концентрированной соляной и азотной кислоте его растворимость составляет приблизительно 0,2 вес. %.

Пирофосфат скандия, получаемый при осаждении его из раствора пирофосфатом натрия, также является малорастворимым соединением. Он растворим в минеральных кислотах и слабо растворяется в избытке щелочного пирофосфата, а также фторида натрия. Свежеосажденный пирофосфат скандия при обработке щелочными растворами разлагается с образованием гидроокиси скандия. По данным Бека [225], пирофосфат имеет следующий состав: $\text{ScH}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, однако по более поздним данным

Петру, Гаека и Заворки [270, 244] при осаждении скандия из раствора кислым и средним пирофосфатом натрия образуется $Sc_4(P_2O_7)_3$.

Скандий образует труднорастворимое соединение также с фитиновой кислотой (инозитгексафосфорная кислота $C_6H_6O[OP(OH)_3]_6$). Фитат натрия осаждает скандий из растворов, содержащих его 30 мл/л [224]. Фитат скандия нерастворим в растворах соляной, азотной кислоты в царской водке. Он стоек по отношению к растворам щелочей и карбоната аммония. Для разрушения этого соединения с целью дальнейшего перевода скандия в раствор применяется сплавление со щелочью [38].

Оксалат скандия $-Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 3, 4, 5, 8$ и 18) образуется при действии шавелевой кислоты на нейтральные или слабощелочные растворы скандия.

При осаждении скандия из нагретого до 80° раствора избытком шавелевой кислоты осадок имеет состав $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ [253, 293], при продолжительном кипячении суспензии оксалата получается восемнадцативодная соль. Тригидрат оксалата скандия был приготовлен осаждением шавелевой кислотой при температуре $8^\circ C$. Безводный оксалат получается дегидрацией гидрата оксалата скандия при $150^\circ C$, он представляет собой бесцветное кристаллическое гигроскопичное соединение.

По данным Фишера и Бока [235], растворимость оксалата скандия составляет 81 мг Sc_2O_3 в 1 л воды при $25^\circ C$. Однако она значительно повышается в присутствии минеральных кислот, оксалата аммония и избытка шавелевой кислоты (табл. 6).

Таблица 6

Растворимость оксалата скандия в воде в минеральных кислотах [293]

Растворитель	Концентрация кислоты, %	Температура, $^\circ C$	Растворимость, г/л
Вода	-	25	0,060 (тригидрат)
			0,061 (18-гидрат)
HCl	1	25	0,413
	10	25	7,54
	20	25	13,87
	15	80	21,80
HNO ₃	10	25	8,17
	20	25	17,36
	10	80	32,8
H ₂ SO ₄	5	25	0,861
	15	25	9,73
	5	80	7,05

Данные Виккери [294] о том, что скандий не осаждается шавелевой кислотой даже из раствора, содержащего его 1,5 г/л, не подтверждаются более поздними исследованиями других авторов [212, 124].

В.М. Шацкий и др. [212] установили, что из растворов, содержащих скандий в концентрации 0,46 и 1 г/л (по Sc_2O_3), он выделяется в виде оксалата на 55 и 85 соответственно при продолжительности осаждения 20–30 мин. При увеличении продолжительности осаждения до 18–20 час. степень осаждения оксалата скандия из раствора, содержащего 1 г/л Sc_2O_3 повышается до 90%. Увеличение расхода осадителя в 2–4 раза больше теоретически необходимого уменьшает степень осаждения скандия с 89 до 71% при концентрации его 1 г/л (по Sc_2O_3) и практически не влияет на осаждение при концентрации 5 г/л.

Оксалат скандия растворяется в растворах оксалата аммония и щелочных металлов за счет образования комплексных соединений, включающих скандийсодержащий анион $-Sc(C_2O_4)_2^-$ или $Sc(C_2O_4)_3^{3-}$ [293, 80]. При малом отношении оксалат-иона к скандию в растворе скандий присутствует в виде комплексного катиона $Sc(C_2O_4)^+$. Константа нестойкости этого комплекса, определенная И.М. Коренманом и Н.В. Заглядиной [92], при концентрации скандия $3,7 \cdot 10^{-5}$ мол.л, равна $5,3 \pm 1,4 \cdot 10^{-9}$.

Повышение растворимости оксалата скандия в серной и соляной кислотах (в 5Н серной кислоте растворимость его примерно в 130 раз выше, чем в воде) объясняется образованием оксалато-сульфатных соединений. И.А. Федоровым и Т.А. Балакаевой [198] получены оксалатосульфатоскандиевая кислота $-HScC_2O_4SO_4 \cdot 3H_2O$ и ее натриевая и аммониевая соли. Оксалат скандия образует комплексные соединения и с карбонатами щелочных металлов типа $Me^+[Sc_2(C_2O_4)_3(CO_3)_4] \cdot nH_2O$ [198]. Гексагидрат оксалата скандия также представляет собой комплексное соединение $[Sc(H_2O)_6]_2(C_2O_4)_3$ в котором молекулы воды связаны со скандием координационно и могут замещаться на молекулы аммиака, образуя $[Sc(NH_4)_6]_2(C_2O_4)_3$ [293]. Аммонизированный оксалат скандия хорошо растворяется в холодной воде, при нагревании раствора или добавлении едкого натра он разрушается с образованием гексагидрата оксалата скандия. Взаимодействие скандия с оксалатами щелочных металлов и аммония в хлоридном растворе, содержащем скандия 0,02 мол.л, по данным В.Н. Иванова-Эмина и Р.К. Гридасовой, представлено на рис. 12 [59]. Состав твердой фазы при отношении $n = Me_2C_2O_4 : Sc_2O_3$ равном 0,76, соответствует оксооксалату скандия $Sc_2O(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ при отношении n , равном 1,5, в твердой фазе образуется гидрат нормального оксалата скандия. При отношении n , равном 2, образуются диоксалатоскандлаты щелочных металлов и аммо-

ния. Эти соединения с натрием и литием хорошо растворимы в воде. Двоксалатоскандиаты калия, рубидия, цезия и аммония являются малорастворимыми, но с повышением в растворе концентрации оксалата щелочного металла во всех случаях происходит образование хорошо растворимых триоксалатоскандиатов.

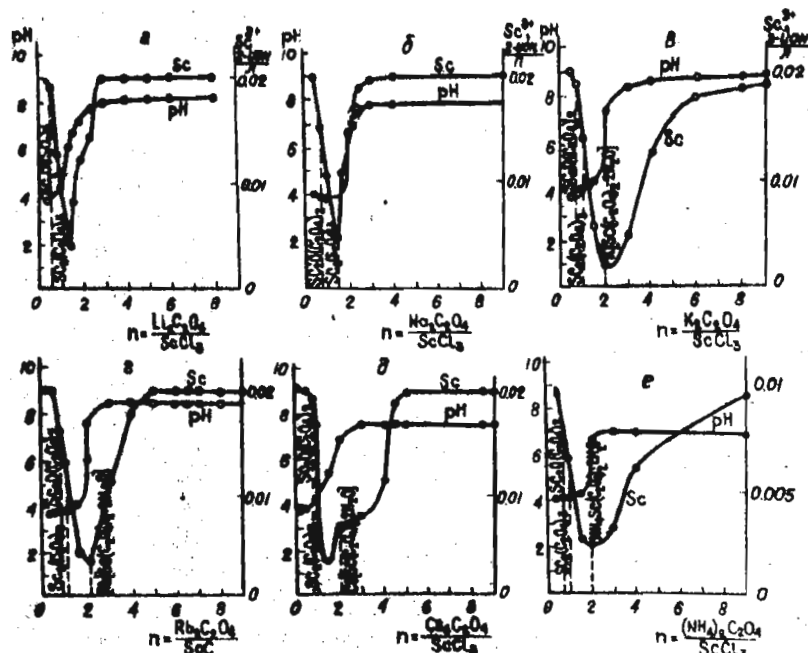


Рис.12. Растворимость в системах:

- а - $\text{ScCl}_3 - \text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ б - $\text{ScCl}_3 - \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 в - $\text{ScCl}_3 - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ г - $\text{ScCl}_3 - \text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 д - $\text{ScCl}_3 - \text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ е - $\text{ScCl}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Термическая диссоциация оксалатоскандиатов щелочных металлов происходит ступенчато: дегидратация, разложение на простые соли и затем образование оксид скандия и карбоната щелочного металла [148,47,88].

Температура, при которой оксалаты скандия переходят в оксид, зависит от состава исходного соединения и колеблется в пре-

делах 465–580°C.

Учитывая относительно большую растворимость оксалата скандия и особенно значительную в присутствии оксалатов щелочных металлов и аммония, а также некоторых элементов, образующих растворимые комплексные соединения со шавелевой кислотой (Fe, V и др.), многие авторы считают нецелесообразным применять выделение скандия в виде оксалата даже из концентрированных растворов [235,294,291].

Тем не менее, простота дальнейшей переработки оксалатного осадка и возможность отделения скандия от ряда примесей являются причиной того, что осаждение оксалатов широко используется в технологии скандия, причем для повышения степени его осаждения применяется осаждение с носителями.

Другие соединения скандия. Из многих соединений скандия с органическими кислотами и другими веществами следует отметить двойной тартрат аммония-скандия, впервые полученный Р.Мейером (цит. по [261]), в котором молекулярное отношение скандия к винной кислоте приблизительно равно единице. В 0,1 N растворе аммиака растворимость тартрата аммония-скандия составляет 0,25 мг/л (по Sc_2O_3). Растворимость скандия в сильной степени зависит от среды (она увеличивается, как в более щелочной области, так и в более кислой) и присутствия других элементов (Fe, Mn, Ti) [198]. Осаждение скандия в виде тартрата аммония-скандия может быть использовано для отделения его от тория. Фишер и Бок [235] при осаждении скандия тартратом аммония из растворов, содержащих 1,4 г/л Sc_2O_3 , 0,18 г/л ThO_2 и 0,18 г/л $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, получили окись скандия, содержащую 0,6–0,7% ThO_2 и 0,3–0,4% ZrO_2 .

Для отделения скандия от тория и циркония используется также свойство скандия образовывать с иодатом калия растворимые соединения в отличие от тория и циркония [162].

Основной тиосульфат скандия $\text{ScOH}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, представляющий собой малорастворимое соединение, выделяется из раствора при действии тиосульфата натрия [264]. Этим скандий отличается от элементов редких земель, которые при этом не образуют нерастворимых соединений.

Экстракция роданида скандия эфиром используется в аналитической химии скандия и в препаративных целях для отделения его от циркония, гафния, тория, марганца, двухвалентного железа и некоторых других элементов [89,235].

ПРИМЕНЕНИЕ СКАНДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Области применения скандия пока еще ограничены. В литературе имеются в основном сведения не о применении, а о возможных областях применения скандия. Для него, как и для некоторых других редких металлов, до сих пор существует своеобразный "заколдованный круг" [74]: отсутствие потребления (промышленного спроса) — ничтожные масштабы производства — высокие цены, а отсюда (в значительной мере) — и отсутствие потребления.

Несомненно, что исследования в области изучения свойств скандия и его соединений приведут к открытию высокоэффективных областей его применения, а изучение технологии извлечения из различного сырья создаст прочную сырьевую базу этого элемента и "заколдованный круг" будет разорван. Все основания для такого вывода есть. Скандий — широко распространенный в природе элемент, он сопутствует многим рудным минералам, и его производство может быть организовано в довольно больших масштабах. В настоящее время проводятся исследования по применению скандия в самых различных областях науки и техники: авиа- и ракетостроении, металлургии, ядерной технике, радиотехнике и радиоэлектронике, светотехнике, стекловом и керамическом производствах, химической промышленности, медицине и других областях. Однако практическое использование он получил, по существу, лишь в двух совершенно различных областях техники.

Чрезвычайно перспективным оказалось применение скандия в качестве добавки к ферритам на основе окисей магния, марганца и железа. Скандийсодержащие ферриты по сравнению с обычными имеют явные преимущества по величине магнитной индукции, скорости перемагничивания, линейности и наклону прямоугольной гистерезисной характеристики, величине саморазогрева при высокочастотном перемагничивании и амплитуде помех при передаче информации. Они нашли широкое применение в вычислительной технике [17, 18]. В качестве иллюстрации преимуществ скандийсодержащих ферритов можно привести тот факт, что приоритет Советского Союза по заявкам на скандийсодержащие ферриты зарегистрирован в ряде зарубежных стран [17].

Интересным и заслуживающим внимания оказалось также применение радиоактивного изотопа скандия Sc^{46} в качестве "мет-

ки" при проведении исследований различных химических [280, 290, 289] и металлургических [259] процессов, в океанографических и инженерно-геологических исследованиях [33, 134, 135, 168]. Этому способствовала достаточно большая величина проникающего γ -излучения (0,89 и 1,12 Мэв), позволяющая с большой точностью проводить контроль за поведением "метки" при использовании небольших ее количеств. Период полураспада радиоактивного изотопа скандия, равный 85 дням, позволил, с одной стороны, проводить достаточно длительные эксперименты, и в то же время он не настолько велик, чтобы надолго заражать оборудование и водоемы.

Исследованиями ряда советских ученых установлена возможность применения скандия в качестве компонента сплавов с титаном, а также в качестве добавки к железу и алюминию [149, 147, 157]. Установлено, что скандий является хорошим модификатором железа и алюминия. Небольшие добавки скандия значительно повышают их прочность. Практическое применение в металлургии может получить и карбид скандия, так как он резко повышает твердость карбидов титана [197].

Скандий, наряду с редкими землями, может быть широко использован в стекольной промышленности при получении оптических стекол с различными свойствами [48, 129, 213].

Фосфоресцентные свойства скандия обуславливают возможность применения его в светотехнике [132]. Установлено, что цинк-сульфидные фосфоры с добавкой скандия отличаются сильной чувствительностью к инфракрасным лучам [203].

Широкие исследования различных соединений скандия (Sc_2O_3 , Sc_2S_3 , Sc_2Se_3O , ScB_6 , $ScBi$, $ScPt_2$, $ScSb$, Pb_2ScNbO_6 и др.) в качестве новых материалов для радиотехники, радиоэлектроники и ядерной техники проводятся как в Советском Союзе, так и за рубежом. Однако эти исследования еще не дали ожидаемых практических результатов.

Ракетостроение и радиоэлектроника являются областями, где испытываются новейшие материалы. О возможности применения скандия в этих областях имеются немногочисленные и, в основном, косвенные сведения [1 стр. 51–55], характеризующие слабую изученность этого вопроса.

Также малочисленны данные по применению скандия в химической промышленности. Наиболее интересным является применение его в качестве добавки к медному катализатору при производстве хлора из хлористого водорода [230]. Окись скандия может также применяться в качестве катализатора процессов дегидрогенизации и дегидратации [90].

Из приведенного списка работ, связанных с изысканием возможности применения скандия, виден широкий диапазон областей,

в которых ведутся исследования.

Области поисков применения скандия хорошо иллюстрируются данными Б.И.Когана и В.А.Названовой, оформленными ими в виде таблицы [74].

Таблица 7

Сводные данные о направлениях поисков областей применения скандия и его соединений

Отрасли хозяйства	Виды применения
Авиа- и ракетостроение, снаряды и космические корабли.	Сплавы на основе скандия как возможные конструкционные материалы; сплавы скандия с магнием и танталом (титаном); компонент высокоэффективных химических топлив; радиоактивный изотоп Sc^{46} как источник энергии для космических полетов.
Квантово-механические усилители	Добавка к лазерам.
Металлургия.	Модифицирование железа: легирование жаропрочных сплавов, в том числе титановых; рафинирование алюминия, улучшение его механических свойств и понижение окисляемости; рафинирование магния, меди, никеля и других металлов; магнитные сплавы; добавка к высокотемпературным сплавам на основе вольфрама, хрома и алюминия; модифицирование перия; повышение твердости карбидов переходных металлов, в частности, карбида титана; металлокерамические сплавы для поршневых колец; научно-исследовательские работы с использованием радиоактивного изотопа Sc^{46} , в частности для определения шлаковых включений в стальных листах и плитах.
Ядерная техника	Специальные огнеупорные материалы; новые соединения для ядерных топливных элементов; присадка к плутониевым сплавам; материалы для

Продолжение таблицы 7

Отрасли хозяйства	Виды применения
	термоядных преобразователей ядерной энергии в электричестве; конструкционный материал для магнитно-гидравлического вихревого генератора энергии в ядерных космических энергетических установках; высокотемпературные нейтронные замедлители; портативные источники жесткой радиации; изучение радиационнохимических процессов в циркуляционном контуре ядерного реактора при помощи изотопа Sc^{46} ; γ -источники с Sc^{46} ; получение искусственных изотопов калия, кальция, титана.
Радиотехника и радиоэлектроника; вычислительная техника.	Новые полупроводниковые материалы; материалы для сверхпроводников и ферромагнетиков; термоэлектронные методы; активация оксидных катодов; диэлектрики; и сегнетоэлектрики; добавка в ферриты (гранаты) и ферриты с малой индукцией; для счетно-решающих устройств; добавка к лазерам (молекулярные усилители и генераторы).
Светотехника.	Основа кристаллофосфоров, активированных самарием; добавка к цинк-сульфидным фосфорам, активированным медью; активация MgO и люминофоров $MgO-ZnO$; добавка к электролюминофорам и другим люминесцентным составам.
Стеклозное, керамическое и огнеупорное производство.	Оптические стекла; силикатные и боросиликатные стекла (повышение показателя преломления); припой для спая стекла и керамики с металлами; красители керамических изделий; исследование потоков стекломассы при помощи изотопа Sc^{46} ; изменение структуры ZrO_2 и BeO .
Химическое производство.	Катализатор реакций гидрирования

Отрасли хозяйства	Виды применения
Хлебопашество.	пни и дегидратации спиртов, дегидрирования пропана, в производстве этилена из окиси углерода и водорода, в производстве хлора из отбросного хлористого водорода.
Нефтяная промышленность.	Радиоактивный изотоп Sc^{46} для мечення катализаторов в процессах крекинга нефти; наблюдения за перемещаемыми продуктами в нефтехродах; оконтуривания водонепроницаемых пластов в отработанных нефтяных скважинах, используемых для вторичного (дополнительного) извлечения нефти.
Гидротехнические работы.	Изучение процессов подводного перемещения осадков (ила, песка, гальки) в реках и морях при помощи изотопа Sc^{46} в связи с новым гидротехническим строительством и мероприятиями по борьбе с заилением устьев рек (особенно портовых), эрозией и абразией морских берегов.
Санитарная техника.	Измерение при помощи Sc^{46} гидродинамических характеристик проточных систем в санитарных сооружениях; прослеживание распространения промышленных сточных вод для предотвращения загрязнения водоемов.
Медицина.	Медикаменты с карбонатом скандия; Sc^{46} - для глубокой терапии и лечения раковых опухолей.
Аналитические и технологические исследования.	Sc^{46} в качестве меченого атома в процессах анализа редкоземельного сырья и его технологической переработки, в частности при изучении содержания скандия в отходах переработки урановых руд и извлечения его.

Отрасли хозяйства	Виды применения
Микроудобрения.	Использование воды, обогащенной микроэлементами (в том числе скандием) в результате ультразвуковой обработки углей, в качестве комплексного микроудобрения.

Не следует думать, что целесообразным может быть применение скандия только в тех областях, где потребление его будет незначительным. Сырьевые ресурсы скандия достаточно велики и организация относительно крупного производства его не представляет непреодолимых трудностей.

СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ СКАНДИЯ

Скандий является рассеянным элементом, и поэтому, несмотря на довольно значительное содержание его в земной коре (кларк скандия равен, по данным Виноградова, $6 \cdot 10^{-4} \%$), собственных месторождений он не образует.

Собственными минералами скандия являются тортвейтит и стереттит, а также их разновидности — бефанамит и кольбекит.

Тортвейтит — серо-зеленый твердый минерал, имеющий формулу $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, всегда содержит повышенные концентрации иттрия и циркония. При теоретическом содержании Sc_2O_3 равном 53,5%, тортвейтит содержит 35–40% Sc_2O_3 [20,88]. Этот минерал в значительных количествах обнаружен в пегматитах Норвегии и острова Мадагаскар.

Бефанамит является цирконийсодержащей разновидностью тортвейтита.

Стереттит — фосфат скандия $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — обнаружен в США (штат Юта). Разновидность его — кольбекит — имеет формулу $(\text{Sc}, \text{Be}, \text{Ca})(\text{Si}_4, \text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [20].

Значительно обогатены скандием (до 1% и иногда выше) такие минералы как бацит (скандийсодержащий берилл), вникит и некоторые другие.

Однако все эти минералы промышленного значения не имеют.

В небольших концентрациях скандий распространен в земной коре чрезвычайно широко. Заметное повышение его содержания (до десятых долей процента) отмечается в вольфрамитовых, берилловых, циркониевых и многих других минералах. Именно концентраты таких минералов, обогащенных скандием, и являются основным сырьем для его получения.

Вопросам геохимии скандия, распространенности его в различных горных породах и минералах посвящено большое число работ советских и зарубежных исследователей [20, 21, 24, 215, 68, 45, 275 и др.].

Скандий является типичным литофильным элементом. Скандийсодержащие минералы принадлежат к пяти классам: оксидам, вольфраматам, карбонатам, фосфатам и силикатам.

Основной формой вхождения скандия в различные минералы является изоморфное замещение.

Близость ионных радиусов скандия (0,83 Å), магния (0,78 Å)

и двухвалентного железа (0,83 Å) позволяет скандию замещать эти элементы в ферромагнезиальных минералах при кристаллизации ультраосновных и основных пород. Часть скандия из остаточного расплава накапливается в пегматитах. В гранитных пегматитах он накапливается вместе с редкими землями иттриевой группы и входит обычно в состав иттрийсодержащих титанотанталов-ниобатов (эвксенит, самарскит и др.) и силикатов редких земель (гадолинит).

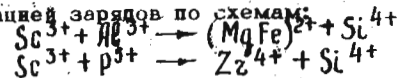
Благоприятны для концентрации скандия и пневматолитово-гидротермальные месторождения грейзенового типа с широко развитым топазом и флюоритом. В этих месторождениях скандий входит, главным образом, в минералы, содержащие магний, двухвалентное железо, марганец (вольфрамит).

В фосфатных образованиях скандий тесно ассоциирует с редкими землями.

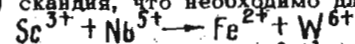
Скандий является более сильным основанием, чем алюминий, и поэтому в бокситах он присутствует в незначительных концентрациях, а входит в основном в состав лептохлоритового и хлоритового вещества бокситов.

Как уже отмечалось, при изучении форм вхождения элементов-примесей в минералы обычно рассматривается изоморфное (изовалентное или гетеровалентное) их вхождение.

Считают, что гетерогенный изоморфизм может быть двух родов [20]: $\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{X}^{2+}$ (характерен для минералов, где скандий замещает двухвалентное железо и др.) и $\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{Z}^{4+}$ (для цирконов) с компенсацией зарядов по схемам:



Детальное изучение форм вхождения скандия в вольфрамиты показало, что он может входить в них не только в виде ниобата (танталата) скандия, что необходимо для схемы:



но и в виде вольфрамата скандия [20], т.е. по-видимому за счет образования аномальных смешанных кристаллов.

Таким образом, при рассмотрении форм вхождения элементов-примесей в минерал следует принимать во внимание возможность образования не только изоморфных, но и аномальных смешанных кристаллов.

Обобщение данных о распространенности скандия и ориентировочная экономическая оценка возможных сырьевых ресурсов его произведена в работе Б.И. Когана и В.А. Названовой [74]. За период после выхода в свет этой работы существенных изменений в состоянии сырьевой базы скандия не произошло. Однако некоторые технологические исследования позволяют несколько точнее оценить значение тех или иных скандийсодержащих ми-

пералов в качестве сырьевой базы этого элемента.

Незначительное содержание скандия в рудах и концентратах других металлов (сотые, значительно реже десятые доли процента) делают в большинстве случаев нецелесообразным специальное извлечение его из этих продуктов.

Факторами, определяющими рациональность попутного извлечения скандия, являются не только содержание его в исходном сырье, и размер основного производства, что является, безусловно, важным, но и поведение скандия в процессе производства, степень его концентрирования в полупродуктах и отходах и характер этих отходов (шлаки, гидроокиси, отбросные растворы).

Делать выводы о поведении скандия при тех или иных процессах на основании свойств его соединения не всегда представляется возможным, так как, с одной стороны, свойства эти изучены недостаточно, а с другой — на поведение его существенное влияние оказывают другие элементы, присутствующие в сырье в значительных количествах.

В большинстве случаев данные о поведении скандия в тех или иных процессах получены при исследованиях в лабораторном масштабе, однако они позволяют с достаточной степенью точности определять поведение скандия в производстве.

Составление данных о содержании скандия в рудах и концентратах различных металлов с масштабами переработки этих концентратов и поведением скандия в основном производстве позволяет оценить роль этих концентратов в качестве источника сырья для производства скандия.

Содержание скандия в различных видах минерального сырья

Урановые руды. Скандий довольно часто встречается в различных радиоактивных минералах, где содержание его достигает иногда десятых долей процента. В таблице 8 приведено содержание окиси скандия в некоторых ураносодержащих минералах [20, 43, 70, 19].

Таблица 8

Содержание скандия в некоторых ураносодержащих минералах

Минерал	Откуда минерал	Содержание окиси скандия, %
Давидит	Галлум-Хилл (Австрия)	0,02

Продолжение таблицы 8

Минерал	Откуда минерал	Содержание окиси скандия, %
Обручевит	Алахуртты (СССР)	0,08-0,20
Экссенит	Арендаль (Норвегия)	0,075
Экссенит	Принадолье (СССР)	0,20-0,35
Фергусонит	Маби Бар (Австрия)	0,02
Браннерит	СССР	0,05
Ксенотим	Воржовочный ярк (СССР)	0,08-0,1

Д.Эйлерстен оценивает мировые запасы урановых руд (без СССР), содержащих скандий, цифрой 600 млн.т [233].

Высокие содержания скандия, приведенные в таблице 8, встречаются в единичных образцах, значительно более распространенные концентрации скандия в урановых месторождениях составят, по-видимому, 0,00п — 0,000п. Количество окиси скандия, ежегодно добываемой вместе с урановыми рудами, составляет, по ориентировочной оценке Б.И.Когана и В.А.Названовой, от 50 до 500 т [74].

Руды легких металлов. Содержание скандия в бокситах отмечено рядом исследователей [15, 37]. По данным К.Ф.Терентьевой [178], в 423 образцах бокситов главнейших месторождений СССР содержится окись скандия в пределах 0,001-0,01%. Содержание окиси скандия в бокситах и бокситовых глинах месторождений Арканзас колеблется в пределах 0,0004-0,001%, составляя в среднем 0,00068%. Установлено, что накопление скандия в бокситах связано не с собственно алюминиевыми минералами, а с лентохлоритами, хлоритами и сидеритом.

В нефелинах также установлено содержание скандия, но в концентрациях меньших, чем в бокситах [178].

Несмотря на относительно низкое содержание скандия в бокситах, они могут оказаться крупным сырьевым источником для извлечения скандия из-за больших масштабов переработки боксита, составивших в 1966 году более 30 млн.т. Возможное количество скандия в бокситах составит 150-800 т [74].

В титановом сырье (ильменитах, сфене, рутиле) также отмечено содержание скандия, однако данных об этом значительно меньше, чем по содержанию его в других видах сырья.

Содержание окиси скандия в ильменитах колеблется от 0 до 0,1%, в сфенах — от 0 до 0,30% [43, 74, 70, 38].

Мировое производство (без СССР) ильменитной двуокиси титана в 1966 г. составило 1,4 млн.т [288], т.е. было переработано

но химическим путем более 2 млн. т ильменита. Если условно принять содержание окиси скандия в ильменитах 0,001%, то его количество, поступающее в химическое производство с ильменитом, составит порядка 20 т в год.

Литневые концентраты, масштабы добычи которых также значительны и составляют около 100 тыс. т в год, на содержание скандия практически не изучены. Имеются лишь сведения, что в цинивальдите (из Рудных Гор) содержание скандия составляет 0,001—0,06% [20,74].

Руды редких металлов и олова. Вольфрамит и касситерит наиболее детально изучены с точки зрения содержания в них скандия. Иногда содержание скандия в этих минералах достигает 1% [37]. Однако далеко не все вольфрамиты и касситериты содержат значительные его концентрации. В таблицах 9 и 10 приводятся данные по содержанию скандия в некоторых вольфрамитах и касситеритах [20,22,23].

Таблица 9

Содержание окиси скандия в некоторых вольфрамитах

Месторождение	Содержание окиси скандия, %
Цинивальд (СССР)	0,1—1,0
Кара-Оба (СССР)	0,02
Акчатау (СССР)	0,008—0,12
Полярное (СССР)	0,07—0,16
Северный Коурад (СССР)	0,008—0,07
Вольфрамовая сопка (СССР)	Не обн.
Силезия (ПНР)	Следы
Комберленд (Англия)	0,01—0,06

Таблица 10

Содержание окиси скандия в некоторых касситеритах

Месторождение	Содержание окиси скандия, %
Рудные горы (СССР)	10 ⁻⁴ —10 ⁻¹
Цинивальд	0,02—0,22
Малайя	0,003
Полярное (СССР)	0,075

Как видно из приведенных данных, содержание скандия в вольфрамитах и касситеритах колеблется в широких пределах. Для оценки возможных количеств скандия, добываемых с вольфрамитами и касситеритовыми рудами Б.И.Коган и В.А.Названова [74] приняли цифру содержания скандия в концентратах, равную 0,01%. Максимальное количество окиси скандия в этих видах сырья не более 20 т в год [74].

По данным ряда авторов, цирконы и другие циркониевые минералы также содержат повышенные концентрации скандия — 0,001—0,08% [20,215,45,26,116]. А.С.Дудыкина приводит данные о содержании окиси скандия в цирконах в пределах 0,02—0,08 и до 0,1% [45]. Однако в некоторых американских, австралийских и норвежских цирконах содержание скандия значительно ниже — 0,001—0,006% [74]. Эллерстен приводит содержание скандия в цирконсодержащих песках, равное 0,003—0,01% [233].

Переработка цирконовых концентратов на химических предприятиях США в 1966 г. достигла 37 тыс. т в год, в 1968 г. — 50 тыс. т в год [282]. Если принять среднее содержание окиси скандия в цирконовых концентратах равным 0,01%, то количество окиси скандия, поступающее в химическую переработку с цирконовыми концентратами в США, составит около 8 т. В связи с развитием масштабов переработки циркониевых концентратов, следует считать их существенным сырьевым источником скандия.

В бериллах содержание скандия иногда достигает 0,1—0,2%, однако он может и вовсе отсутствовать [20,215]. Отмечено содержание скандия и в гелинах различных месторождений МНР [45]. В настоящее время берилловое сырье не рассматривается в качестве значительного источника для производства скандия.

Редкоземельные минералы также часто содержат скандий в повышенных количествах. Например, в гадолините отмечено содержание скандия равное 1,2% [69], в перортите — 1% [20]. Данные о содержании скандия в монаците и бастнезите малочисленны.

Л.Ф.Борисенко приводит данные о содержании от 0 до 0,02% скандия в различных пробах монацитов [20]. Высокие концентрации скандия (от 0,03 до 0,3%) обнаружены в монацитах из пегматитов Алакуртти и Приладожья [9]. Данных о содержании скандия в бастнезите очень мало [14].

Угли. Содержание скандия в углях меняется, по-видимому, крайне резко не только от бассейна к бассейну, но в пределах одного бассейна и даже в пределах одного пласта. Содержание скандия в золе углей достигает 0,02% [20]. Б.И.Коган и В.А.Названова обычно считают содержание окиси скандия в золах углей равное 0,01% [74]. Но, по-видимому, более распространенным следует считать содержание в золах до 0,03% окиси скан-

дия. Даже при таком содержании валовые запасы скандия в углях огромны.

Б.И.Коган и В.А.Названова рассматривают уголь, как серьезный потенциальный источник скандия. Но этот вопрос изучен очень слабо.

Железные руды. По данным А.С.Дудыкиной [45] содержание скандия в магнетитах различного происхождения (магматических, пегматитовых, гидротермальных, метаморфических, контактово-метасоматических) является маловероятным. Наиболее благоприятны условия для накопления его в железных рудах осадочного происхождения. В литературе немного сведений о содержании скандия в железных рудах. В бурых железняках некоторых месторождений на Украине установлено содержание скандия не более 0,0005% [26], в бурых железняках Вюртенберга - 0,01% [27]. Повышение концентрации скандия (0,001-0,005%) отмечается в некоторых магнетитовых железных рудах, содержащих редкие земли [74]. Во многих случаях скандий в железных рудах не был обнаружен. Несмотря на низкое содержание скандия в железных рудах, огромные масштабы добычи их предопределяют большие валовые количества скандия.

Фосфатное сырье. Многочисленные, хотя и явно недостаточные сведения имеются о содержании скандия в фосфоритах. Считается установленным, что в фосфатах эндогенного происхождения скандия практически нет, накопление его может происходить в фосфатах осадочного происхождения [20, 48]. Однако в ряде случаев скандий обнаруживается в апатитах [74]. Обычно отмечаемые содержания окиси скандия в фосфоритах - тысячные доли процента. Наряду со скандием в фосфоритах отмечается содержание и редких земель, причем концентрация их примерно в сто раз выше. Поэтому фосфориты скорее можно рассматривать как источник редких земель с попутным извлечением скандия. Извлечение этих элементов из фосфоритов практически не изучено. Известно, что некоторые фосфатные руды содержат уран в количествах, позволяющих попутное его извлечение [73]. При условии содержания в таких рудах и редких земель со скандием, возможность попутного извлечения из них скандия повысится.

Нерудное сырье. Наибольший интерес представляет содержание скандия в слюдах и некоторых видах глины.

Слюды представляют интерес своим иногда высоким содержанием скандия. На одном из месторождений скарнового типа в ферримусковите установлено в среднем 0,1% Sc_2O_3 [20]. Встречаются мусковиты с содержанием 0,2-0,4% Sc_2O_3 , которые могут быть сырьем для самостоятельного извлечения скандия. [215]

Скандийность глины может представить интерес в случае

адсорбционного характера накопления в них скандия. Характер основной переработки этих материалов исключает возможность попутного извлечения из них скандия. Самостоятельное извлечение скандия из глины может оказаться возможным только при условии легкого и селективного перевода его в раствор.

Поведение скандия в основном производстве при переработке скандийсодержащих руд и концентратов

Для организации производства скандия, как и других рассеянных элементов, большое значение имеет распределение его по продуктам основного производства. В случае значительного концентрирования скандия в отходах производства создаются благоприятные условия для попутного его извлечения без нарушения основной технологии.

Поведение скандия при гидрометаллургической переработке вольфрамитовых концентратов

Гидрометаллургическая переработка вольфрамитовых концентратов применяется для получения чистых соединений вольфрама и заключается в сплавлении концентрата с содой, водном выщелачивании спека и осаждении из содового раствора соединений вольфрама [103].

На основании имеющихся данных о свойствах карбонатов скандия (см. стр. 23) можно было бы ожидать, что, по крайней мере, часть скандия перейдет вместе с вольфрамом в содовый раствор. Из практики работы предприятий, перерабатывающих вольфрамитовые концентраты гидрометаллургическим путем, следует, что окись скандия практически полностью остается в кекках от выщелачивания содового спека. Концентрация его в кекке повышается примерно в 2,5 раза по сравнению с содержанием в исходном вольфрамите, т.е. пропорционально выходу кекка [181]. Содержание окиси скандия в этих кекках составляет от сотых и десятых долей процента [89]. Отходы от гидрометаллургической переработки вольфрамитовых концентратов являются одним из первых видов сырья, для которых была разработана технология извлечения скандия [281].

Поведение скандия при пирометаллургической переработке вольфрамитовых концентратов

Значительная часть вольфрамитовых концентратов перерабатывается пирометаллургическим путем с получением ферровольфрама [73]. В СССР выплавка ферровольфрама осуществляется

ся восстановлением в дуговой печи вольфрамитового концентрата коксом с добавкой ферросилиция при температуре 1650-1700°C [49].

При этих условиях окись скандия не может быть восстановлена до металла кремнием и углеродом (табл.11 и 12).

Таблица 11
Данные для расчета изобарных потенциалов реакций восстановления скандия [31,169]

Соединение	Sc	Si	C	Sc ₂ O ₃	SiO ₂	CO
S ₂₉₈ кал/град.	8,0	4,50	1,38	24,8	10,08	47,30
ΔH ккал/мол.	0	0	0	- 411	- 210	- 28,4

Таблица 12
Приближенные значения изобарного потенциала для реакций восстановления скандия при различных температурах ($\Delta F = \Delta H - T \Delta S$)

Реакция	ΔF кал. на реакцию		
	1600°C	1800°C	2000°C
Sc ₂ O ₃ + 3C = 2Sc + 3CO	+ 87000	+ 81000	+ 35000
2Sc ₂ O ₃ + 3Si = 4Sc + 3SiO ₂	+ 186000	+ 186000	+ 185000

При температуре 1800°C и выше скандий при взаимодействии с углеродом может образовать карбид, однако при плавке вольфрамитового концентрата с недостатком углерода и довосстановлении окислов вольфрама ферросилицием образование карбидов скандия маловероятно.

Таким образом, при выплавке ферровольфрама скандий должен перейти в шлак, что и подтверждается результатами балансовых плавов, приведенными в таблице 13 [181,187]

Таблица 13
Распределение скандия по продуктам плавки вольфрамовых концентратов на ферровольфрам

Наименование продукта	Вес, кг	Содержание окиси скандия, %	Количество окиси скандия, кг	Распределение скандия, %
Шихта	42500	0,017	7,22	100,0
Металл	28501	Не обн.	-	0,0
Шлак	15400	0,048	7,08	98,1
Невязка (по разности)	-	-	0,14	1,9

Выход шлака составляет примерно 1/3 от веса исходной шихты, поэтому наблюдается обогащение шлака по скандию примерно в 3 раза.

Ранее указывалось, что не все вольфрамиты содержат скандий, поэтому при выплавке ферровольфрама происходит, как правило, разубоживание и усреднение шлака по содержанию скандия.

Поведение скандия при переработке цирконовых концентратов

Цирконовые концентраты в зависимости от их качества и назначения перерабатываются несколькими методами:

сульфатизацией, для получения обезжелезненного циркона; спеканием с содой или известью и последующим кислотным выщелачиванием, для получения двуокиси циркония;

хлорированием для получения хлорида циркония, который может идти как на получение металлического циркония, так и его окиси;

спеканием с кремнефторидом калия с последующим выщелачиванием, для получения фторцирконата калия [103,29,30,204,108].

Ниже приводятся данные о поведении скандия при переработке цирконовых концентратов этими методами, полученные в лабораторном масштабе.

Сульфатизация цирконового компонента. Обработка цирконового концентрата серной кислотой проводится при температуре 180-200°C в течение 1 часа, при расходе серной кислоты 1 кг на 1 кг концентрата. Для полноты удаления примесей к серной кислоте добавляют сульфат натрия [29]. Полученный шлам выщелачивают водой, при этом примеси цирконового концентрата переходят в раствор, а циркон остается практически неизменным.

В таблице приводятся данные о поведении скандия при сульфатизации цирконовых концентратов различных месторождений, содержащих окись скандия 0,029% (проба № 1) и 0,023% (проба № 2) [188].

В процессе сульфатизации цирконового концентрата большая часть скандия переходит в растворимое состояние и при выщелачивании сульфатной массы водой переходит в раствор вместе с железом, алюминием, титаном и другими примесями. Степень извлечения скандия из цирконовых концентратов разных месторождений различна. Так, при сульфатизации цирконового концентрата № 1 извлечение скандия в раствор составляет около 76%, а для концентрата № 2 - около 85%.

Таблица 14

Поведение скандия при сульфатизации цирконового концентрата

Температура про- цесса	Продолжительность: сульфатизации, мин.	Извлечение скандия в раствор после сульфа- тизации, %
---------------------------	---	---

Проба цирконового концентрата № 1

180	30	62,1
180	60	64,4
180	120	68,2
220	30	76,4
220	60	76,9
220	120	75,9

Проба цирконового концентрата № 2

180	30	51,2
180	60	55,4
220	90	55,4

Такое различие в повышении скандия при сульфатизации цирконовых концентратов может быть объяснено различной формой вхождения скандия в цирконы. В.А.Нарсеев [116] считает, что присутствии части скандия, а также редких земель и других элементов в цирконах обусловлено хемосорбцией с образованием гидроокисей элементов на поверхности сорбции, благодаря чему они легко выщелачиваются кислотами без разрушения самого циркона. Часть скандия может находиться в цирконах и в другой форме. По мнению Г.Я.Горного, скандий входит в циркон изоморфно в виде ортофосфата [38,39]. Не исключена возможность вхождения скандия в цирконы в виде силиката с образованием аномальных смешанных кристаллов.

По-видимому, при сульфатизации цирконовых концентратов в раствор проходит лишь та часть скандия, которая находится на поверхности циркона.

Гидроокись, осажденная из раствора после сульфатизации циркона, обогащается по содержанию скандия в 6-7 раз по сравнению с содержанием в исходном концентрате (табл.15).

Таблица 15

Состав гидратных продуктов, полученных при сульфатизации цирконовых концентратов

Цирконо- вый кон- центрат	Содержание компонентов в гидроокиси, %							
	ZrO_2	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Al_2O_3	Sc_2O_3	Sc_2O_3
№ 1	12,9	4,0	6,1	42,6	1,1	4,8	0,8	0,13
№ 2	16,9	4,2	7,1	40,4	0,6	5,4	0,6	0,15

Спекание цирконового концентрата с известью. При спекании цирконового концентрата с известью и хлористым кальцием при температуре 1100-1200°C происходит его разложение [103, 30]. Полученный спек выщелачивается вначале слабой соляной кислотой для перевода в раствор основной массы силиката кальция, а затем 18%-ной соляной кислотой для выщелачивания циркония. Как видно из данных, приведенных в таблице 16, скандий на 85-89% переходит в раствор вместе с цирконием при выщелачивании спека крепкой соляной кислотой [188].

Таблица 16

Баланс распределения скандия при выщелачивании спека соляной кислотой

Продукт	Выход про- дукта, %	Содержание Sc_2O_3 , %	Извлечение, %
Спек	100	0,010	100,0
Получено:			
Гидроокись из раствора первого выщелачивания	8	0,007	3,5
Гидроокись из раствора второго выщелачивания	19	0,048	85,5
Остаток от второго выщелачивания	10,5	0,004	4,0
Невязка	-	-	7,0

Для выделения циркония из раствора существует несколько методов. Наиболее распространенным является метод гидротического осаждения основных сульфатов циркония [103]. Метод заключается в следующем. Солянокислый раствор, в который до-

бавлено определенное количество сульфата натрия, нейтрализуют содой до pH=2, разбавляют водой и кипятят. При этом происходит осаждение циркония в виде малорастворимых основных сульфатов, после прокалки которых при температуре 850–900°C получают двуокись циркония.

В таблице 17 приведен баланс распределения скандия по продуктам при гидролитическом выделении циркония [188].

Таблица 17

Баланс распределения скандия при выделении циркония из солянокислого раствора

Продукт	Выход продукта	Содержание Sc_2O_3 % или мг/л	Извлечение, %
Солянокислый раствор циркония	100	8,6	100
Получено:			
Двуокись циркония	3,0	0,004	14
Гидроокись из фильтра-та после выделения циркония	0,12	0,59	82
Невязка	-	-	4

При выделении циркония из раствора кислотность его повышается, поэтому скандий остается в растворе. Гидроокись, осаждаемая из этого раствора, содержит 0,59% Sc_2O_3 , т.е. обогащается по содержанию скандия приблизительно в 20 раз по сравнению с содержанием в исходном концентрате (0,029% Sc_2O_3).

На рис. 13 приведено распределение скандия по продуктам при переработке цирконового концентрата спеканием с известью.

Хлорирование цирконового концентрата. Переработка цирконовых концентратов методом хлорирования приобретает в последнее время широкое распространение. Известно несколько вариантов этого метода: хлорирование цирконового концентрата в смеси с восстановителем и хлорирование карбонитридов циркония [103,106].

Хлорирование цирконового концентрата с восстановителем проводится при температуре 850–950°C. Предварительно шихту, состоящую из цирконового концентрата, угля и связующего, гранулируют (или брикетируют) и затем коксуют при температуре 750–800°C.

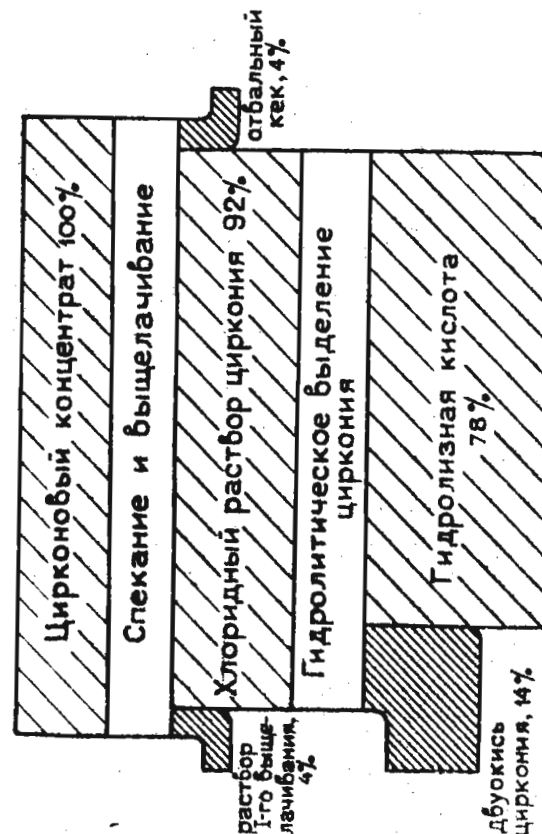


Рис.13. Распределение скандия по продуктам при переработке цирконового концентрата методом спекания с известью.

При хлорировании цирконовых концентратов скандий хлорируется несколько хуже цирконий. В таблице приведены данные по влиянию температуры и длительности процесса на степень хлорирования скандия и циркония [189]. При температуре 870°C в течение трех часов скандий хлорируется на 78%, а цирконий на 86%.

Таблица 18

Влияние температуры и продолжительности процесса на степень хлорирования скандия и циркония

Температура, °C	Продолжительность процесса, мин.	Степень хлорирования, %	
		скандия	циркония
800	120	44,5	83,3
800	150	62,1	76,6
800	180	71,2	76,8
850	120	70,8	82,0
850	150	74,6	84,8
870	90	69,1	-
870	105	72,2	-
870	120	75,6	83,6
870	180	78,0	86,4

Температура кипения хлорида скандия равна 967°C, поэтому при хлорировании скандийсодержащих цирконовых концентратов (850-980°C) значительная часть скандия переходит в возгон (табл.18).

Таблица 19

Поведение скандия при хлорировании цирконовых концентратов

Температура, °C	Продолжительность хлорирования, мин.	Степень хлорирования скандия, %	Степень возгонки скандия, %
800	120	44,5	7,0
870	120	76,0	38,7
870	180	78,1	37,7
900	180	74,0	41,7

Хлориды скандия, оставшиеся в огарке, легко выпариваются

ются водой. Гидроокись, осажденная из этого раствора содержит 1-1,3% Sc_2O_3 при содержании в исходном цирконовом концентрате 0,028% т.е. обогащается по содержанию скандия в 40-50 раз. Та часть скандия, которая перешла в возгон вместе с хлоридом циркония, может быть легко отделена от него при очистке хлорида циркония дистилляцией при температуре 650°C [103]. Хлорид скандия останется при этом вместе с другими примесями в нелетучем остатке.

При использовании для очистки хлоридов циркония солевого фильтра хлорид скандия останется в солевом расплаве.

Хлорирование предварительно карбидизированной шихты. Преимуществом этого процесса является возможность проведения хлорирования при температуре 450-500°C. Получение хлорида циркония состоит из двух стадий - восстановительной плавки с углем для получения карбида циркония и самого процесса хлорирования карбида.

При восстановительной плавке с углем при температуре 2000-2200°C происходит образование карбида циркония и монооксида кремния, которая на 85-96% удаляется из печи. При такой температуре образуется и карбид скандия [249].

При хлорировании карбидизированной шихты происходит четкое разделение циркония и скандия, хлорид которого при температуре 450-500°C обладает незначительным давлением пара и остается в остатке от хлорирования. При выпаривании этого остатка водой и осаждении гидроокисей аммиаком можно получить обогащенный скандием продукт. В таблице 20 приведены данные по распределению скандия при хлорировании карбидизированных гранул цирконового концентрата. Карбидизацию шихты проводили при температуре 2000-2200°C в течение 30 мин. [189].

Таблица 20

Поведение скандия при хлорировании карбидного продукта

Температура, °C	Продолжительность хлорирования, мин.	Степень хлорирования скандия, %	Содержание скандия в гидратном продукте, %
450	240	80	0,69
500	180	76	0,59
500	300	82	0,62

При увеличении времени карбидизации с 30 мин. до 45 мин.

степень хлорирования скандия за 3 часа при температуре 500°C увеличилась с 78 до 88%.

При хлорировании предварительно карбидизированной шихты скандий на 80–90% может быть выделен в отдельный продукт. Повышение содержания его в этом продукте по сравнению с исходным концентратом происходит примерно в 20 раз.

Спекание с кремнефторидом калия. При этом методе переработки цирконий, вступая во взаимодействие с кремнефторидом калия, образует фторцирконат калия, который переходит в раствор при последующем выщелачивании спека.

Скандий, содержащийся в цирконовом концентрате, при спекании с кремнефторидом натрия образует простые или сложные фториды, которые обладают малой растворимостью в воде. Поэтому можно ожидать, что при выщелачивании спека скандий в основном останется в нерастворимом кеке.

Как было установлено, при спекании цирконового концентрата, содержащего 0,03% Sc_2O_3 , с кремнефторидом калия и хлористым калием при температуре 700°C и последующем выщелачивании спека 1%-ной соляной кислотой при отношении Ж:Т = 7:1 скандий перешел в раствор на 25–30%, концентрация его составила 0,01 г/л. Существенного концентрирования скандия в кеке не происходит из-за большого его выхода. Кроме того, скандий в этом продукте содержится в виде фторида, трудно разлагаемого кислотами.

Метод спекания с кремнефторидом калия является наименее благоприятным с точки зрения концентрирования скандия в отходах производства. При переработке цирконовых концентратов другими методами содержания скандия в отходах повышается до 20 раз, причем он присутствует в этих продуктах в виде соединений, растворяющихся в воде или слабых кислотах.

Поведение скандия при переработке берилловых концентратов

Известно несколько методов переработки берилловых концентратов, применяющихся в промышленности. В литературе имеются данные по поведению скандия только при известково-сульфатном методе [188].

При известково-сульфатном методе переработки берилловых концентратов первой операцией является спекание тонкоизмельченной шихты из берилла и окиси кальция при температуре около 1000°C или сплавление в электродуговых печах при температуре $1500\text{--}1800^{\circ}\text{C}$ [181, 182]. Затем полученный спек или сплав измельчают, сульфатизируют крепкой серной кислотой и выщелачивают водой. При этом скандий вместе с бериллием переходит

в раствор [186]. Из раствора, полученного после сульфатизации сплава, алюминий выделяется в виде алюмо-аммиачных квасцов. Потери скандия с квасцами не превышают 5% [183]. После выделения бериллия из раствора в виде сульфата скандий остается вместе с железом в растворе. При гидролитической очистке растворов от железа скандий переходит в железистый кек. Выход этого кека небольшой, поэтому обогащение его по скандию происходит примерно в 40–50 раз. При переработке берилла, содержащего 0,04% Sc_2O_3 был получен кек с содержанием окиси скандия 1,8%.

Данных о поведении скандия при переработке берилловых концентратов методом спекания с кремнефторидом натрия, широко применяющимся в промышленности, не имеется. Однако в этом случае, так же как и при спекании цирконовых концентратов с кремнефторидом калия, можно считать, что скандий в основном останется в нерастворимом остатке после выщелачивания бериллия из спека.

Поведение скандия при переработке бокситов

Переработка бокситов на глинозем осуществляется по двум вариантам щелочного метода [14]. По одному из них для перевода окиси алюминия в раствор бокситы выщелачивают раствором едкого натра в автоклаве (метод Байера), по другому – бокситы спекают с окисью кальция и затем спек выщелачивают обратным щелочным раствором (метод спекания). Весьма перспективным методом переработки высококремнистых бокситов и других материалов является гидрохимический метод, заключающийся в выщелачивании боксита раствором едкого натра концентрации 400 г/л при температуре 300°C в присутствии окиси кальция [127]. При переработке бокситов на глинозем щелочными методами скандий может перейти в раствор, так как растворимость его окиси составляет по данным различных исследователей от 70 до 100 мг/л при концентрации NaOH – 120–180 г/л и до 1 г/л при концентрации NaOH – 400 г/л (см. стр. 10).

Однако баланс распределения скандия при переработке бокситов по методу Байера и методу спекания показал, что скандий в щелочной раствор если и переходит, то в незначительном количестве (табл. 21). Об этом можно судить по низкому содержанию окиси скандия в глиноземе, а также по повышению его содержания в красном шламе [1].

Таблица 21

Распределение скандия по продуктам глиноземного производства

Продукт	Выход,	Содержание окиси скандия	
	%	%	% от исходного
Схема Байера			
Боксит	100	0,01	100
Красный шлам	50	0,020	100
Глинозем	50	0,001	5
Схема со спеканием			
Боксит	100	0,01	100
Белый шлам	-	0,001	-
Красный шлам	70	0,017	119
Глинозем	27	0,001	3

Если в исходном боксите содержание окиси скандия составляет 0,01%, то в красном шламе, полученном при переработке по методу Байера, Sc_2O_3 0,02%, а в красном шламе, полученном при переработке по методу спекания - 0,017%. Повышение содержания окиси скандия в красном шламе по сравнению с содержанием в исходном боксите происходит за счет меньшего выхода этого продукта. Некоторое различие в концентрации окиси скандия в красных шламах, полученных при переработке боксита по двум схемам, объясняется различным выходом этого продукта. При переработке боксита по схеме Байера выход красного шлама составляет 50%, по схеме со спеканием - 70%, соответственно этому изменяется и содержание окиси скандия в них от 0,02 до 0,017%. Та часть окиси скандия, которая перешла в глинозем при получении металлического алюминия электролизом, также, вероятно, восстанавливается и переходит в металл. Об этом свидетельствуют данные о содержании скандия в металлическом алюминии [228].

Красные шламы могут служить источником для дополнительного извлечения алюминия, титана и редких элементов, щелочей, железа.

Для переработки этих продуктов разрабатывается ряд технологических схем, включающих выплавку чугуна для извлечения железа, составляющего почти 50% в шламе, с последующей пе-

реработкой глиноземистого шлака для извлечения глинозема [44, 128, 46, 107, 28, 32, 51]. Извлечение глинозема из шлака осуществляется или гидрохимическим методом [128, 51], или методом спекания [46, 107, 28].

При извлечении глинозема щелочными методами скандий остается в нерастворимом остатке - шламе (табл. 22(1)), который помимо скандия, концентрирует в себе и титан [128, 46, 51]. Содержание окиси скандия в этом продукте повышается по сравнению с содержанием в боксите и зависит от содержания в исходном боксите не только скандия, но и окислов железа, кремния, а также от метода переработки шламов.

Таблица 22

Содержание скандия в продуктах при переработке красных шламов

Продукт	Выход	Содержание окиси скандия	
	продукта, %	%	% от исходного
Агломерат	100	0,015	100
Глиноземистый шлак	52	0,023	80
Чугун	39	Не обн.	-
Глинозем	15	Не обн.	-
Белитовый шлам	51	0,025	85

Так как при переработке бокситов и красных шламов щелочными методами скандий практически в раствор не переходит, а концентрируется в шламах, то содержание его повышается в соответствии с выходом этих продуктов по отношению к исходному бокситу.

Поведение скандия при переработке урановых руд

Урановые руды в зависимости от характера рудных минералов и вмещающих пород перерабатываются кислотными или содовыми методами [54]. Первые из них имеют преобладающее значение.

Содовыми растворами обрабатываются руды, содержащие уран в шестивалентной форме. Данных о поведении скандия при содовой обработке урановых руд в литературе не имеется, однако на основании данных о его поведении при гидрометаллургической переработке вольфрамитовых руд можно предполагать, что скандий в раствор не перейдет и останется в кексах от вы-

щелачивания.

Кислотное вскрытие урановых минералов производится серной или азотной кислотами, при котором возможен более или менее полный перевод в раствор и скандия.

В литературе приводятся данные о попутном извлечении скандия при переработке некоторых типов скандийсодержащих урановых руд [258, 228]. Установлено, что при кислотной переработке руды на заводе в Солт-Лейн-Сити, содержащей наряду с ураном микропримесь скандия, он переходит в раствор, где концентрация его составляет 0,001 г/л. Уран из раствора выделяется экстракцией додецилфосфатной кислотой, при этом скандий также переходит в органическую фазу. Уран реэкстрагируется раствором 10 н соляной кислоты, однако скандий остается вместе с торием и некоторыми другими примесями в экстрагенте, отравляя его при значительном накоплении.

Для регенерации додецилфосфорной кислоты производится обработка ее плавиковой кислотой, при этом титан и другие элементы переходят в водную фазу, а скандий и редкие земли (иттрий) образуют осадок и также выводятся из органической фазы. Этот осадок содержит до 10% Sc_2O_3 , 20% ThO_2 , т.е. является богатым скандиевым концентратом, полученным попутно [258].

Эйлерстен [233] приводит средние цифры содержания скандия в отходах органофосфатных реагентов уранообрабатывающих заводов, равные 0,01–0,18%.

При сернокислотном выщелачивании даунитовых скандийсодержащих концентратов (Австралия) [228], скандий также переходит в раствор, в котором, помимо урана, содержатся следующие компоненты (в г/л):

ThO_2 - 0,05; Sc_2O_3 - 0,02; TiO_2 - 0,2; Al_2O_3 - 8,0; Fe_2O_3 - 5,0;
 FeO - 15; Y_2O_3 - 0,4; Cr_2O_3 - 0,25; CaO - 0,7; MgO - 2,5; Y_2O_3 - 0,22;
 La_2O_3 - 0,05; CeO_2 - 0,3

При выделении урана из растворов методом ионного обмена скандий, так же как и редкие земли, остается в растворе. Гидроокись, осажденная из этого раствора, содержит (по расчету) около 0,06% Sc_2O_3 и 4% суммы редких земель.

Поведение скандия при переработке железных руд

При восстановительной плавке железных руд или материалов, содержащих повышенное количество окиси железа, скандий полностью переходит в шлак. Об этом свидетельствуют как термодинамические расчеты изобарных потенциалов реакций восстановления окиси скандия (см. стр. 44), так и данные по поведению скандия при плавке различных материалов с получением чугуна [1, 79].

Содержание скандия в шлаке повышается вследствие меньшего его выхода по сравнению с исходным материалом. В некоторых случаях содержание окиси скандия в шлаках от выплавки чугуна составляет 0,06% [89]. Однако в большинстве железных руд содержание скандия не поднимается выше тысячной доли процента.

Большие масштабы железорудного производства не позволяют перерабатывать отдельно железные руды небольших месторождений, обогащенных скандием. Содержание скандия в шлаках будет снижаться за счет концентратов, не содержащих этого элемента. Поэтому высокая концентрация скандия в локальных небольших месторождениях железных руд, отмеченная некоторыми авторами, не может быть основанием для радужных прогнозов в отношении целесообразности попутного его извлечения.

Поведение скандия при переработке титанового сырья

Сведений о поведении скандия при переработке титанового сырья в литературе не имеется, однако на основании свойств соединений скандия и данных о методах переработки ильменитовых концентратов можно сделать следующие заключения.

Ильменитовые и другие титановые концентраты перерабатываются в основном двумя методами – сернокислотным с получением двуокиси титана и хлорированием с получением четыреххлористого титана, который может быть использован как для получения металлического титана, так и для двуокиси титана [103, 200, 188, 12]. Перед хлорированием, а в ряде случаев и перед сульфатизацией, ильменитовые концентраты подвергаются восстановительной плавке с получением чугуна и титанистого шлака, содержащего 70–80% TiO_2 [20, 188, 138].

При плавке концентратов на титанистый шлак скандий также перейдет в шлак.

При сернокислотном методе переработки титанового сырья с гидролитическим выделением титана из раствора скандий останется в гидролизной кислоте, так как концентрация серной кислоты в конце процесса гидролиза составляет около 18% [200]. Подтверждением этому является поведение скандия при гидролитическом выделении циркония из растворов.

При переработке титановых продуктов хлорированием скандий хлорируется (так и в случае хлорирования циркониевых концентратов [189]).

При хлорировании шламов глиноземного производства, содержащих титан и скандий (0,0031% Sc_2O_3), последний прохлори-

ревался примерно на 88% [51].

При хлорировании шлаков, имеющих следующий состав (в %): SiO_2 - 32,0; Al_2O_3 - 24,8; CaF_2 - 28,8; MgO - 2,3; FeO - 2,3; BeO - 0,82; Sc_2O_3 - 0,12 при температуре 1000°C в течение 5 часов скандий прохлорировался на 92% [102].

Значительная разница в температуре кипения хлоридов титана (188,5°C) и скандия (987°C) является фактором, обуславливающим концентрирование их в различных продуктах процесса хлорирования. Как известно, хлорирование титановых концентратов может осуществляться в нескольких вариантах - хлорирование брикетов в шахтных электропечах, в кипящем слое или в расплаве хлоридов магния, кальция, натрия [188,58].

При хлорировании в шахтных электропечах и кипящем слое образующийся хлорид скандия в значительной степени должен перейти в газовую фазу (температура в электропечах достигает 1200°C) и сконцентрироваться вместе с высококипящими твердыми хлоридами (хлориды магния, железа, марганца).

При хлорировании титанового сырья в расплаве скандий за счет малой его концентрации останется в нем вместе с хлоридами кальция, магния, двухвалентного железа и др.

Из всех продуктов хлорирования скандий может быть переведен в раствор простым водным выщелачиванием этих продуктов. Степень концентрации скандия в хлоридных продуктах орентировочно можно принять пропорционально выходу их по отношению к исходному концентрату.

Благоприятным моментом, способствующим извлечению скандия из титановых продуктов, является переход его в отбросный раствор гидролизной кислоты при сернокислотном методе переработки ильменитов или в продукты, откуда он может быть выщелочен водой при переработке титанового сырья хлорированием.

Поведение скандия при переработке руд редких земель

Основными промышленными редкоземельными минералами являются монацит и бастнезит. Содержание скандия в них на несколько порядков ниже содержания редких земель [20,70]. Однако благодаря близости свойств скандия и редких земель, а также процессам соосаждения следует ожидать, что при переработке редкоземельного сырья (хлорирование, осаждение оксалатов, фторидов, двойных сульфатов и т.д.) скандий будет сопутствовать редким землям. Его можно, по-видимому, выделить в отдельный продукт при получении индивидуальных редких земель.

Поведение скандия при сжигании углей

При сжигании углей скандий, как не образующий при этом летучих соединений, остается в золе. Фактором, благоприятствующим извлечению скандия из углей, является, помимо наличия месторождений с высоким содержанием скандия, содержание в золе других ценных компонентов, при извлечении которых может оказаться целесообразным получение и скандия.

Обобщая приведенные данные можно оценить количество скандия, которое ежегодно добывается с различными видами сырья и концентрируется в отходах производства (табл.28).

Таблица 28

Количество окиси скандия, добываемой вместе с различными видами сырья (без СССР)

Вид минерального сырья	Масштаб переработки сырья, тыс. т в год	Условно принятое содержание скандия, %	Количество окиси скандия, т в год
Бокситы	30000	0,001-0,002	300-600
Урановые руды	50000	0,0001-0,001	50-500
Ильмениты	2000	0,001-0,002	20-40
Вольфрамиты и касситериты	200	0,01	20
Цирконы	100	0,005-0,01	5-10

Хотя извлечение скандия не из всех обогащенных им руд может оказаться целесообразным, приведенные данные свидетельствуют о больших сырьевых ресурсах скандия, которые могут обеспечить значительное его производство.

РАЗЛОЖЕНИЕ СКАНДИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ВЫДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРА

В качестве исходного сырья для извлечения скандия можно использовать как отходы различных производств, так и некоторые обогащенные им минералы.

Как видно из предыдущего изложения, при переработке различных концентратов получение скандия в основном должно базироваться на скандийсодержащих отходах таких производств как урановое, циркониевое, титановое, глиноземное и др.

Содержание скандия в этих продуктах, как правило, не превышает сотых, реже десятых долей процента. Поэтому в большинстве случаев вначале из исходного сырья получают богатые скандиевые концентраты, из которых затем получают чистые соединения скандия.

Характер отходов может быть самым различным — растворы, гидроокиси, хлориды, шламы, шлаки, фторидные продукты. Поэтому и перевод скандия в раствор из этих продуктов для дальнейшего его извлечения осуществляется различными методами.

Для выщелачивания скандия из гидроокисей шламов и шлаков преимущественно используется соляная кислота, сернокислотное разложение продуктов применяется реже. Широкое использование соляной кислоты обусловлено тем, что солянокислая среда является наиболее подходящей при последующем осаждении скандия в виде фторида, фтатата, оксалата и других соединений, а также при экстракции трибутилфосфатом. Кроме того, при разложении таких силикатных продуктов, как шлаки, содержащих значительные количества окиси кальция, достигается наиболее полный перевод скандия в раствор и обеспечивается хорошая фильтруемость кремневого остатка.

Для извлечения скандия в раствор из шлака требуется тонкое его измельчение (80% — 0,074 мм). Эта операция, с одной стороны, достаточно трудоемкая, а с другой, — приводит к ухудшению фильтрации полученного после выщелачивания мелкого шлама и трудности его промывки. Степень извлечения скандия в раствор из шлаков обычно не превышает 85–90%.

В.А. Козлова [75], проводя минералогическое изучение скандийсодержащего шлака оловянного производства, установила, что для более высокого извлечения скандия в раствор следует получать шлаки, при кристаллизации которых образуются раство-

римые в соляной кислоте минералы — геленит, псевдоволластонит, стекло. Для этого соотношение $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$ в шлаке должно быть равным 0,9 при содержании CaO в пределах 38–40%.

Для перевода скандия в раствор из фторидных продуктов применяют обработку их концентрированной серной кислотой при 180–250°C (сульфатизация) или раствором едкого натра концентрации 15–30% при температуре 80–90°C, при которой фторид скандия переходит в сульфат или гидроокись. Существенных потерь скандия со щелочными растворами при обработке фторидных продуктов едким натром не наблюдается, несмотря на то, что растворимость окиси скандия в таких растворах составляет заметную величину (см. стр. 10). Образующаяся окись (гидроокись) скандия задерживается гидроокисями других металлов (железа, кальция) и не переходит в раствор. Поэтому же, вероятно, не удается перевести скандий в раствор из гидратных продуктов при непосредственном выщелачивании их растворами соды, хотя скандий образует растворимые комплексы с содой.

Для разложения некоторых скандийсодержащих продуктов могут представлять интерес методы карбидизации и хлорирования. Метод карбидизации разработан применительно к торфевититу. Карбидизация проводилась путем нагрева смеси его с древесным углем в соотношении 1:1,2 при температуре 1800–2000°C в течение 30 минут [249, 250]. При этом скандий, иттрий, цирконий и некоторые другие элементы образуют соответствующие карбиды, а кремнезем, более или менее полно отгоняется в виде легколетучей при этих условиях монокиси кремния, как это происходит, например, при карбидизации циркониевого концентрата [108]. Полученные карбиды скандия и редких земель при выщелачивании соляной кислотой переходят в раствор.

Однако применение метода карбидизации к бедному скандийсодержащему сырью будет, по-видимому, малоэффективным, вследствие способности скандия образовывать с другими элементами смешанные карбиды [157], не растворимые в кислоте.

При хлорировании различного сырья в присутствии восстановителя при температуре 750°C и выше скандий также хлорируется и в зависимости от температуры процессов может оставаться в огарке от хлорирования или возогнаться ($t_{\text{кип}} \text{ScCl}_3 = 987^\circ\text{C}$) [169, 160].

Метод хлорирования газообразным хлором применялся для разложения шлаков, содержащих 0,12% Sc_2O_3 и 0,82% BeO [80]. Хлорированию подвергались гранулы, приготовленные из измельченного до 85% — 200 меш. шлама с восстановителем и связующим. Степень хлорирования скандия при 1000°C и продолжительности процесса 5 часов составила 92%.

Хлорирование торфевитита проводилось в кварцевой трубке

диаметром 35 мм и длиной 460 мм, куда помещались гранулы, криготовленные из измельченного материала с углем и связующим. При температуре 800–850°C, скорости подачи хлора 150–250 мл/час в течение четырех часов степень хлорирования скандия составила 98,3%. Для перевода скандия в раствор остаток от хлорирования, в котором находился хлорид скандия, выщелачивали 1%-ной соляной кислотой [291].

Для выделения скандия из раствора может быть использовано несколько принципиально различных методов: осаждение в виде малорастворимых соединений, экстракция органическими растворителями, а также ионообменные методы.

Осадительные методы

Выбор эффективных осадителей, позволяющих выделить скандий из раствора, представляет существенные трудности. В таблице 24 приведены данные Виккери [294] по осаждению скандия различными реагентами, полученные с использованием радиоактивного Sc^{48} .

Таблица 24

Влияние концентрации скандия на степень его осаждения (в %)

Осадитель	Концентрация окиси скандия, г/л					
	1	5	10	50	75	100
NaOH	80	90	—	98	98	—
KOH	80	—	100	—	—	—
NH ₄ OH	80	89	—	82	—	86
Na ₂ CO ₃	Не осаж.	—	10	—	—	16
K ₂ CO ₃	50	—	72	—	86	—
H ₂ C ₂ O ₄	Не осаж.	12,5	27	—	37	52
Na ₂ C ₂ O ₄	Не осаж.	—	—	26	—	61
HF	90,5	—	85	84	—	98
NaF	36	42	—	86	—	72
KF	88	—	—	80	92	92
NaH ₂ PO ₄	90	90	—	86	—	97
Na ₂ HPO ₄	99	—	100	100	—	100
Na ₃ PO ₄	53	—	76	—	82	84
K ₂ H ₂ P ₂ O ₇	95	—	97	—	99	—
Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	98	—	—	98	—	98
K ₂ Cr ₂ O ₇	Не осаж.	—	—	—	—	Не осаж.
Фитин	99	100	—	100	—	100

Продолжение таблицы 24

Осадитель	Концентрация окиси скандия, в г/л					
	1	5	10	50	75	100
Тартрат аммония	81	92	—	98	98	—
Na ₂ B ₄ O ₇	98	—	—	99	—	99
Таннин	85	—	86	—	80	—
Ализарин	89	91	99	—	—	100

✓ Степень осаждения скандия, полученная Виккери, является почти во всех случаях ниже значений, полученных другими авторами. По-видимому, причиной получения им более низких данных является применение радиоактивного изотопа Sc^{48} . Ранее уже отмечалось, что радиоактивное излучение оказывает существенное влияние на физико-химические свойства твердой фазы, усиливая коллоидообразование или даже изменяя величину растворимости [184,185].

При выделении малых количеств вещества из загрязненных растворов часто приходится сталкиваться со значительным уменьшением полноты осаждения по сравнению с осаждением из чистых растворов. Так, И.П.Алимарин и Ф.И.Павлюккая установили, что в присутствии трехвалентного железа и четырехвалентного ванадия осадить оксалаты церия или иттрия (элементов, близких по свойствам скандию) из растворов, содержащих их около 0,67 мг/мл возможно только при молярном отношении РЗЭ: Ме = 3:1, в присутствии церкония и алюминия это отношение равно 2:1 [5].

Присутствие большого количества примесей может резко изменить поведение основного компонента. Это часто встречающееся явление привело к появлению термина "потеря химической индивидуальности".

При изучении некоторых процессов, в которых наблюдается "потеря химической индивидуальности" было установлено, что причиной этого является образование растворимых комплексных соединений. Так, И.П.Алимарин и Ф.И.Павлюккая объясняют уменьшение полноты осаждения оксалатов редких земель в присутствии некоторых примесей образованием малодиссоциированных соединений, соответствующих двойным солям типа $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot Fe_2(C_2O_4)_3$. Осадок, выделенный из раствора, содержащего оксалаты церия и железа, по составу соответствовал именно такому соединению [5].

Скандий образует большое число комплексных соединений,

стабильность которых связана, главным образом, с ионным и монопольным протяжением. Для него характерна склонность к образованию комплексных соединений с кислородсодержащими лигандами, со фтором, а также комплексов типа двойных солей [38,160].

При осаждении скандия в виде оксалата, фторида и других соединений при избытке осадителя, а также в присутствии элементов, образующих растворимые комплексные соединения с осадителем, наблюдается уменьшение полноты его выделения [291, 294, 235, 190, 191].

По данным Фишера и Бока [235] при осаждении скандия из чистых растворов в виде аммоний-тартрата потери скандия составляют 0,4 мг/л (по окиси скандия). В присутствии же циркония, алюминия, титана и тория наблюдаются значительные потери скандия с раствором [205]. При осаждении основного тиосульфата скандия с целью отделения его от иттрия в присутствии избытка, превышающего содержание скандия в 9 раз, также наблюдаются значительные потери скандия (до 35 относительных %) с раствором [235, 182].

На рис. 14 показано влияние алюминия, железа, титана и циркония на полноту осаждения скандия кислым фторидом калия из хлоридных растворов, содержащих $3,6 \cdot 10^{-3}$ и $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л скандия [190, 191]. По силе влияния на степень осаждения фторида скандия указанные элементы располагаются в ряд: $Zr > Ti > Al > Fe$. В такой же последовательности находится прочность их комплексных фторидных соединений [27, 220]. При концентрации скандия в растворе, равной $3,62 \cdot 10^{-3}$ моль/л (0,150 г/л), степень осаждения скандия из чистых растворов составляет 80 %, в присутствии же циркония, превышающем содержание скандия в 10 и 100 раз, степень осаждения скандия равна соответственно 49,8 и 14,8 % [190]. Влияние примесей на поведение скандия обычно объясняют образованием сложных комплексов.

Для изучения взаимодействия компонентов в растворе наиболее часто применяют спектрофотометрический метод [38, 11, 77, 131, 219]. Он был использован для исследования комплексобразования в системах $K_3ScF_6 - K_3AlF_6 - H_2O$; $K_3ScF_6 - K_2ZrF_6 - H_2O$ [190, 191].

Солянокислые растворы ($0,2$ и HCl), содержащие один из фторидных комплексов — ScF_6^{3-} , AlF_6^{3-} или ZrF_6^{2-} , поглощают в ультрафиолетовой области спектра (максимумы поглощения их лежат в области 212–218 нм) и в пределах концентраций $0,4 - 2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л они подчиняются закону Бугера-Бэра (рис. 15).

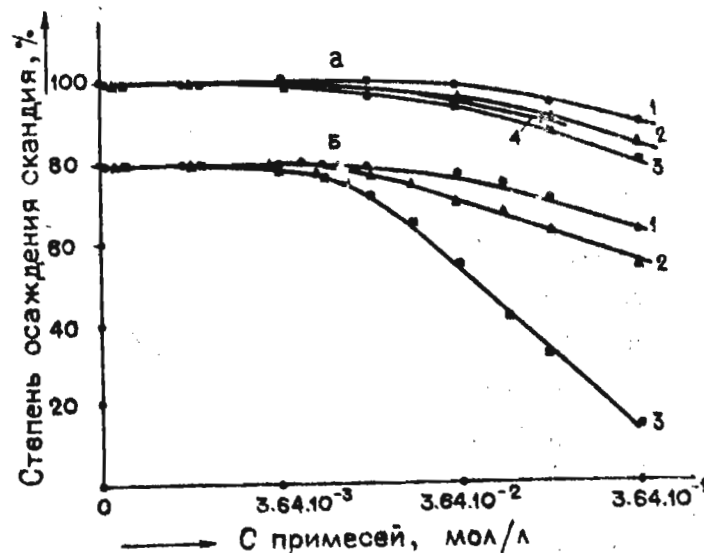


Рис. 14. Влияние концентрации различных примесей на осаждение фторида скандия:

а — концентрация Sc — $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
б — концентрация Sc — $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
1 — железо; 2 — алюминий; 3 — цирконий;
4 — титан.

Взаимодействие фторскандиата калия с фторцирконатом и фторалюминатом калия с образованием комплексных соединений проявляется в том, что прибавка ZrF_6^{2-} или AlF_6^{3-} к раствору ScF_6^{3-} не приводит к аддитивному изменению оптической плотности растворов (рис. 16, 17). Оптические плотности изомольярных серий растворов фторидных комплексов скандия-алюминия, скандия-циркония в 0,2 М соляной и хлорной кислоте при концентрации элементов, равной $0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, свидетельствуют об образовании в этих системах комплексных соединений, в которых отношение $Sc:Al$ и $Sc:Zr$ равно 1:1 (рис. 18, 19) [23].

Приблизительная степень диссоциации этих соединений α в 0,2 М хлорной кислоте, вычисленная по формуле (11):

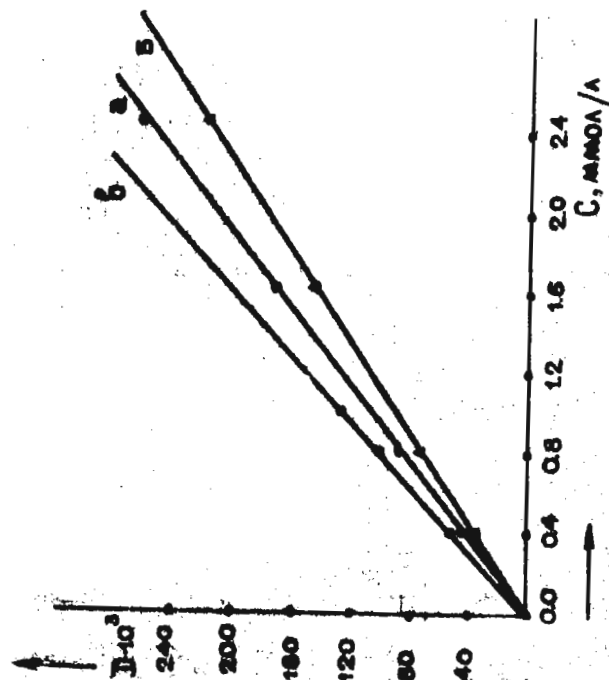


Рис.15. Изменение оптической плотности фторидных растворов в зависимости от концентрации:

1 - алюминия; 2 - циркония; 3 - скандия; $\lambda = 220$ нм;

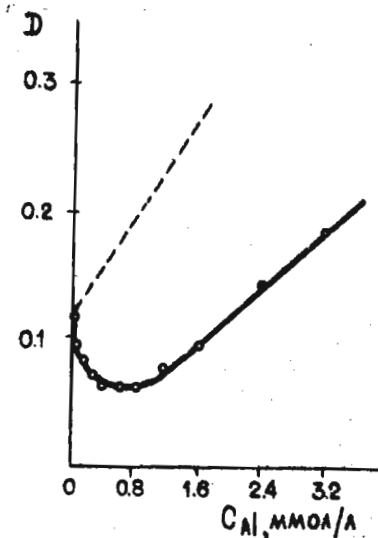


Рис.16. Изменение оптической плотности фторидных растворов при постоянной концентрации $Sc = 0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и переменной алюминия ($\lambda = 220$ нм, $l = 10$ см):

1 - при условии аддитивного изменения; 2 - экспериментальные данные.

$$\alpha = \frac{D - D_0}{D_1}$$

где D_1 - экспериментально определяемая величина оптической плотности комплексного соединения;

D_0 - графически определяемая оптическая плотность при условии отсутствия диссоциации комплекса; для соединения Sc с Al равна 0,7 и для соединения Sc с Zr - 0,4.

Меньшая степень диссоциации сложного комплекса скандия с цирконием, чем с алюминием, является, по-видимому, причиной того, что присутствие циркония оказывает большее влияние на степень осаждения фторида скандия, чем присутствие алюминия.

Для того, чтобы увеличить степень осаждения скандия (или другого компонента) из разбавленного раствора, часто пользуются осаждением его с носителем. Соосаждение может проис-

ходить за счет адсорбции и образования смешанных кристаллов (истинных или аномальных) [201,91,214,172]. Истинные (изоморфные) смешанные кристаллы образуются при любом разведении микрокомпонента, при образовании же аномальных смешанных кристаллов имеются пределы смешиваемости [202,117].

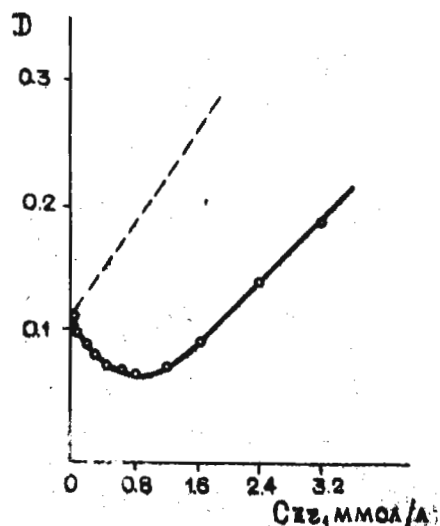


Рис.17. Изменение оптической плотности фторидных растворов при постоянной концентрации $Sc = 0,8 \cdot 10^{-3}$ мол/л и переменной концентрации ($\lambda = 220$ нм, $l = 10$ см):

1 - при условии аддитивного изменения; 2 - экспериментальные данные.

При выделении редких земель и скандия в виде фторидов в качестве носителя можно использовать соли кальция.

При изучении соосаждения фторида иттрия со фторидом кальция установлено, что при этом образуются аномальные смешанные кристаллы с максимальным содержанием фторида иттрия, равным 56% (молярных) [298]. Образование аномальных смешанных кристаллов в системе $CaF_2 - YF_3$ объясняется замещением

двухвалентных ионов кальция на трехвалентные ионы натрия, имеющие близкий по размеру радиус, с одновременным внедрением ионов F в промежутки между узлами кристаллической решетки.

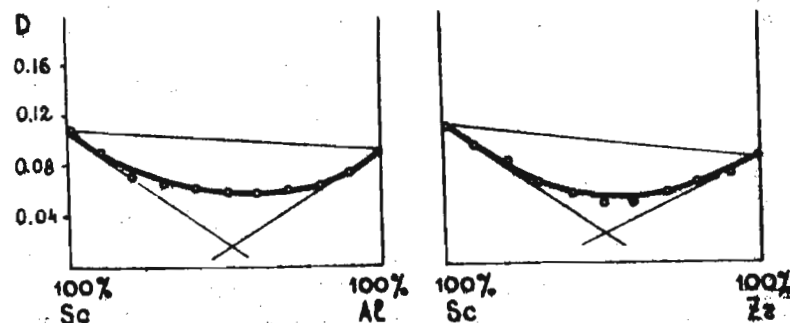


Рис.18. Оптическая плотность изомолярных растворов в 0,2 мол $HClO_4$ ($\lambda = 220$ нм, $l = 10$ см):

а - система $K_3ScF_6 - K_3AlF_6$; б - $K_3ScF_6 - K_2ZrF_6$.

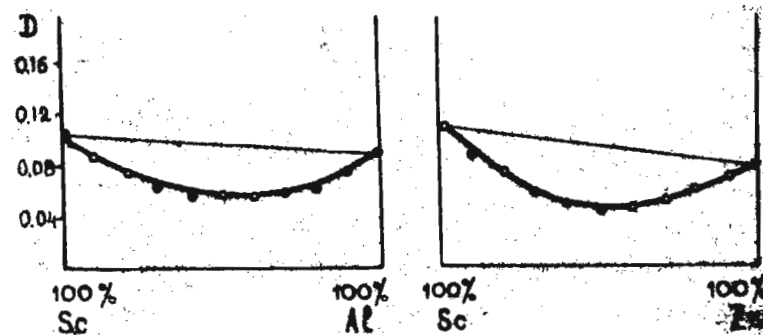


Рис.18. Оптическая плотность изомолярных растворов в 0,2 мол $HClO_4$ ($\lambda = 220$ нм, $l = 10$ см):

а - система $K_3ScF_6 - K_3AlF_6$; б - система $K_3ScF_6 - K_2ZrF_6$.

Соосаждение фторида скандия со фторидом кальция при использовании в качестве осадителя кремнефторида натрия также протекает с образованием аномальных смешанных кристаллов $\text{CaF}_2 - \text{ScF}_3$, в которых весовое отношение кальция и скандия составляет 1:0,104 [119].

Смешанные кристаллы фторидов кальция и скандия, содержащие 10 вес % ScF_3 без заметного изменения кристаллической структуры по сравнению с чистым фторидом кальция, были получены также при кипячении в течение четырех часов суспензии фторида кальция в хлоридном растворе, содержащем 300 мг/л кальция и 32,5 мг/л скандия. Верхний предел содержания фторида скандия во фториде кальция (10 % весовых или 8 % молярных) значительно ниже, чем предел содержания фторида иттрия во фториде кальция (33,5 % молярных). Это, видимо, объясняется тем, что ионные радиусы иттрия и кальция ближе между собой ($0,97 \text{ \AA}$ и $1,04 \text{ \AA}$), чем скандия и кальция ($0,83 \text{ \AA}$ и $1,04 \text{ \AA}$).

Оптимальными условиями осаждения скандия со фторидом кальция являются: продолжительность осаждения 2-3 часа, температура $80-100^\circ\text{C}$ весовое отношение Ca к Sc в растворе 10:1 и больше.

При выделении скандия из раствора кремнефторидом натрия соосадителем его может быть и алюминий, образующий в этом случае криолит [150,120]. Скандий соосаждается с выделяющимся криолитом за счет адсорбции. Степень соосаждения скандия с криолитом заметно уменьшается при увеличении кислотности растворов с $\text{pH} = 1,5$ до 10-15 г/л, что, по-видимому, связано с тем, что степень осаждения криолита при этом также уменьшается.

Соосаждение скандия с криолитом при больших концентрациях алюминия в растворе, хотя и позволяет выделить скандий в осадок, однако осадок этот получается очень бедным по скандию, так как для достижения полноты осаждения скандия соотношение его к алюминию в растворе должно быть не менее 1:50 (табл.25) [120].

Таблица 25

Влияние концентрации алюминия в растворе на соосаждение скандия с криолитом (концентрация скандия 32 мг/л, $\text{pH}=1,3$, температура 85°C , продолжительность 2 часа, осадитель - кремнефторид натрия)

Концентрация алюминия в растворе, г/л	Степень соосаждения скандия, %
0,5	30,8

Продолжение таблицы 25

Концентрация алюминия в растворе, г/л	Степень соосаждения скандия, %
0,7	44,4
1,0	57,3
1,5	77,1
2,5	87,6

При осаждении скандия в виде оксалата в качестве носителя используются соли кальция.

Данные Виккери [294] о том, что в присутствии солей кальция степень осаждения оксалата скандия уменьшается, не подтверждается другими исследователями.

Данные, полученные автором (табл.26), свидетельствуют о том, что при выделении скандия в виде оксалата соли кальция являются более эффективными соосаждителями, чем лантан, хотя следует ожидать, что оксалат скандия и лантана могут образовывать изоморфные кристаллы так же как оксалат скандия с оксалатом иттрия [145].

Таблица 26

Соосаждение скандия с оксалатами кальция и лантана (концентрация скандия - $3,2 \cdot 10^{-3}$ мол/л (90 мг/л), pH начала осаждения 3, температура 80°C , расход шавелевой кислоты - 108 % от теоретического, необходимого на оба компонента)

Концентрация: Молярное соотношение осадителя, мол/л	Вес осадка, мг	Содержание в растворе после осаждения, мг/л	Степень осаждения скандия, %
---	----------------	---	------------------------------

Соосаждитель: кальций

1 10^{-3}	1:0,5	1,2	140	0,0
3 10^{-3}	1:1,5	1,2	120	14,3
5 10^{-3}	1:2,5	19,6	30	78,5

Концентрация соосадителя, мол/л	Молярное отношение	Вес осад- ка, мг	Содержание в растворе после осаж- дения, мг/л	Степень осаждения скандия, %
1 10^{-2}	1:5	32,0	10	92
2,5 10^{-2}	1:12,5	70,1	10	>92
5 10^{-2}	1:25	137,2	10	>92
Соосадитель лантан				
1 10^{-3}	1:0,5	10,2	130	7,0
3 10^{-3}	1:1,5	49,2	100	28,8
5 10^{-3}	1:2,5	82,0	90	35,8
1 10^{-2}	1:5	152,3	70	50,0
2,5 10^{-2}	1:12,5	408,2	30	78,5
5 10^{-2}	1:25	811,1	20	85,6

Изучение процесса соосаждения скандия с оксалатом кальция показало наличие верхней границы смешиваемости в аномальных смешанных кристаллах, образующихся в системах $Sc_2(C_2O_4)_3 - CaC_2O_4$ [278].

Оптимальными условиями для соосаждения скандия с оксалатом кальция являются температура $80^\circ C$, $pH = 2-3$, время осаждения 2-3 часа.

При осаждении скандия в виде оксалата и фторида не только из сложных по составу растворов, но и из растворов, содержащих один скандий, также наблюдается явление соосаждения его с выделяющимся осадком. Это проявляется в том, что концентрация скандия в фильтрате после осаждения не является постоянной, она тем ниже (до определенного предела), чем выше концентрация скандия в исходном растворе (табл. 27 и 28).

По-видимому, скандий, который может присутствовать в растворе в виде комплексных соединений $Sc(C_2O_4)_2^{2+}$, ScF_2^{2+} и других [258, 80], захватывается выделяющимся осадком оксалата или фторида скандия.

Таким образом, при осаждении скандия необходимо учитывать как возможность потерь его с раствором в виде сложных комплексных соединений, так и увеличение полноты выделения при соосаждении с осадком.

Ниже приводятся данные по осаждению скандия из растворов различного состава.

Таблица 27

Влияние концентрации скандия на степень
осаждения его в виде фторида

(Расход осадителя 108 % от теоретически необходимого для образования ScF_3 , температура $80^\circ C$, $pH = 2$)

Осадитель кремне-фторид натрия		Степень осажде-ния, %	Осадитель кремне-фторид калия		Степень осажде-ния, %
концентрация скандия в растворе, мг/л			концентрация скандия в растворе, мг/л		
до осажде-ния	после осажде-ния		до осажде-ния	после осажде-ния	
33	33	0	28	21	19
49	42	15	52	38	30
85	49	24	104	24	77
82	49	40	208	8	86
98	47	52	312	N/o	100
130	35	75			
312	12	96			

Таблица 28

Влияние концентрации скандия на степень осаждения его в виде оксалата
(Расход шавелевой кислоты 110% от теоретически необходимого на образование оксалата скандия, температура 80°C, pH = 3-4, осадки отстаивались 18-20 часов)

Исходное содержание скандия, мг/л	Степень осаждения скандия, %	Содержание скандия в растворе после осаждения, мг/л
13	8	12
27	18	22
40	52	19
53	82	12
66	90	7
80	90	8
94	93	6
106	95	5
120	95	6
133	96	5
200	96	7

Осаждение фторида скандия. Осаждением скандия в виде фторида можно отделить его от элементов, образующих растворимые комплексные соединения с фторидом, таких как железо, марганец, цирконий, титан и др. Для выделения скандия из бедных растворов в качестве осадителя применяются фториды и кремнефториды натрия и калия, плавиковая и кремнефтористая кислоты.

В таблице 29 приведены данные по осаждению скандия кремнефторидом натрия из хлоридного раствора состава (в г/л): Al - 2,5; Fe - 5; Ca - 12,5; Mn - 21; Sc - 0,036 [185].

Для практически полного осаждения скандия необходим большой избыток осадителя, идущий не только на образование фторида кальция, но и частично на образование криолита, который также является соосадителем для фторида скандия. Продукт, полученный после сульфатизации фторидного осадка, растворенный в воде и осаждения гидратов аммиаком, содержал около 1,4% Sc₂O₃ и 90% Al₂O₃.

При осаждении скандия кремнефтористоводородной кислотой или кремнефторидом натрия из более концентрированного раствора осадки получают более богатыми по скандию. Например, Петру, Гаек и Прохазка [271] получили продукт, содержащий око-

ло 40% окиси скандия (по-видимому, после щелочной обработки), при осаждении его кремнефтористоводородной кислотой из раствора от разложения богатых по скандию вольфрамитовых кеков.

Таблица 29

Влияние расхода кремнефторида натрия на осаждение скандия из марганцевистого раствора
(pH исходного раствора 2, температура 80°C, продолжительность осаждения - 2 часа)

Расход кремнефторида натрия в г на 1 г скандия:	Извлечение скандия, % по отношению к теоретическому расходу на кальций:
42	4,9
78	10,5
200	83,4
300	99,8
400	99,8

Для осаждения скандия из растворов, содержащих цирконий, целесообразно применять кремнефторид или фторид калия, так как образующийся при этом фторцирконат калия имеет растворимость в воде около 25% при 100°C [262] и поэтому отделяется от скандия (табл.30).

Таблица 30

Влияние расхода кремнефторида калия на осаждение скандия
(состав раствора в г/л: - Fe₂O₃ - 5,1; Al₂O₃ - 2,8; ZnO₂ - 2,2; З.р.з. - 9,7; Sc₂O₃ - 0,42)

Расход кремнефторида калия в г на 1 г скандия:	Извлечение скандия, % к теоретически необходимому на образование фторидных соединений со всеми компонентами раствора:
85	69,3
98	71,4
110	74,2
122	80,3
134	88,2
148	89,9
158	90,1
170	90,5
183	90,0

Из раствора, содержащего 2,2 г/л ZrO_2 и 0,4 г/л Sc_2O_3 (приблизительно 10% ZrO_2 и 1,8% Sc_2O_3 в расчете на сухой продукт), осаждением кремнефторидом калия получен осадок, который после обработки раствором едкого натра, содержал 0,2% ZrO_2 и 3,4% Sc_2O_3 . Ниже приведен состав этого осадка (в%)

ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Sc_2O_3	$\Sigma P.S.$
0,2	9,8	0,31	8,4	84,0

При осаждении скандия в виде фторида большую роль играет кислотность раствора. Из сильно кислого раствора, содержащего большое количество примесей, нельзя достаточно полно осадить скандий.

По данным Г.А. Лахтия, Н.И. Решетникова и В.Е. Полякова [100], из раствора, содержащего Са - 33 г/л; Al - 8,4 г/л; Fe - 3 г/л; Ti - 1 г/л; Sc - 0,08 г/л; HCl - 44 г/л, осадить скандий кремнефторидом натрия более, чем на 40% не удалось.

Осаждение скандия фторсодержащими осадителями из раствора, содержащего высокие концентрации алюминия, как уже говорилось, нецелесообразно, так как приводит к получению бедных осадков за счет образования большого количества криолита.

Недостатком фторидного осаждения скандия являются определенные трудности, связанные с переводом осадка в растворимое состояние. Для этого необходима обработка его крепкой серной кислотой при температуре 180-250°C (сульфатизация) или раствором едкого натра концентрации 20-30% при температуре 80-80°C в течение 2-3 часов.

При сульфатизации фторидного продукта, содержащего значительные количества кальция, всегда возможны потери скандия с нерастворимым остатком гипса за счет образования двойных сульфатов с кальцием.

При обработке фторидного продукта щелочными растворами необходима тщательная отмывка его от образующегося сравнительно малорастворимого фторида натрия (растворимость NaF в воде при 20°C составляет 4,28 г/100 г [17]), так как присутствие его в гидратном продукте при последующем растворении в кислоте приводит к осаждению фторида скандия.

Осаждение скандия фосфорсодержащими реагентами, фосфат пиррофосфат, фитат скандия являются малорастворимыми его соединениями, поэтому они рекомендуются рядом авторов для выделения скандия из растворов.

А.Я. Горный [48] разработал для аналитических целей фитатный метод выделения скандия из растворов с соосаждителями цирконием или торием. Г.А. Лахтия, Н.И. Решетников и В.Е. Поля-

ков [100] применили осаждение скандия фитином (смесь магневых и кальциевых солей инозитгексафосфорной кислоты) из раствора, полученного при солянокислом разложении шлака, содержащего 0,04% скандия, 49% оксида кремния, 18% оксида алюминия, 26% оксида кальция, 2% оксида железа.

Для улучшения фильтруемости осадка в раствор добавляли 0,5%-ный раствор полиакриламида. Фитатный осадок после промывки содержал около 2% оксида скандия при извлечении 98%. Недостатком этого метода является не только очень большой расход дорогого осадителя (4000% от стехиометрического расчета на скандий), но и трудность перевода его в растворимое состояние (необходимость сплавления фитатного осадка со щелочью или перекисью натрия).

Для осаждения скандия из этого же раствора применяли также нирофосфат натрия [100]. Расход его составил 2000% от стехиометрического расчета на скандий. Полученный осадок содержал 0,8% скандия при извлечении 98%. Отмечена плохая фильтруемость осадка. Для дальнейшей обработки фосфатного осадка его кипятили в растворе концентрированного едкого натра.

Осаждение скандия в виде фосфатных соединений преимуществ перед осаждением его в виде фторида практически не имеет. Обогащение осадков по скандию в том и в другом случае примерно одинаково, дальнейшая переработка их заключается в кипячении с крепким раствором едкого натра. Вместе с тем при осаждении скандия в виде фторида возможно отделение его от значительной части циркония, который является одной из трудноотделимых от скандия примесей. При осаждении фосфата скандия цирконий осаждается вместе с ним.

Осаждение скандия щавелевой кислотой. Полноте выделения скандия в виде оксалата способствует соосаждение его с оксалатом кальция. Практически полное осаждение скандия щавелевой кислотой из растворов, содержащих его 50 мг/л возможно в присутствии 2,8 г/л кальция, при расходе осадителя на все количество кальция, присутствующее в растворе [124].

Осаждение скандия в присутствии значительного количества примесей, образующих растворимые комплексы с щавелевой кислотой, также может быть практически полным, если в растворе имеется достаточное количество кальция.

А.И. Питерский, Р.Г. Бокова, А.Д. Романова [124] осаждали скандий щавелевой кислотой из раствора состава (в г/л): Al - 2,5; Mn - 21; CaO - 12,5; Ti - 1,8; Fe - 4,6-5; Sc_2O_3 - 0,04-0,05. Расход осадителя составил 100% от теоретически необходимого на образование оксалата кальция, повышение этого расхода в три раза не уменьшило степень осаждения скандия (табл. 31).

Таблица 31

Влияние расхода шавелевой кислоты на степень осаднения скандия
(рН осаднения 2-2,5, температура 90°C, продолжительность 12 часов)

Расход шавелевой кислоты в : % от необходимого на осаж- дение оксалата кальция :	Степень осаднения скандия, %
100	97,6
100	100,0
160	100,2
160	99,6
315	98,7

Осаждение скандия шавелевой кислотой в этом случае позволило отделить большое количество примесей. Содержание окиси скандия в оксалате, в котором основным компонентом был кальций, составило 0,3-0,4%.

При соосаждении оксалата скандия с оксалатом кальция оказалось возможным осадить скандий на 86% из раствора, полученного при растворении в соляной кислоте продукта состава (в %): SiO_2 - 2,1; FeO - 75,0; TiO_2 - 5,13; MnO - 2,8; CaO - 0,4; MgO - 14,4; Sc_2O_3 - 1,9. Для этого необходимо было добавить в раствор до 100 г CaO , на 1 г Sc_2O_3 . Полученный продукт содержал 38% Sc_2O_3 [табл.32] [184].

Таблица 32

Влияние количества соосадителя на осаждение скандия шавелевой кислотой
(рН осаднения 2,5-3, температура 70°C, расход шавелевой кислоты от стехиометрического расхода на кальций и скандий - 120%)

Добавлено хлористого кальция, г	Черновая окись скандия : Содержание, %	Извлечение, %	Примечание
0	22,4	9,1	Оксалатный осадок прокачивали при 700°C
0,2	47,9	36,5	в течение 1 часа, затем растворяли в соляной кислоте, из полученного раствора осаждали гидроокиси, которые после прокалки анализировали на скандий.
1,0	53,7	60,4	
2,0	38,0	86,0	
6,0	41,4	73,4	

Большой расход шавелевой кислоты, в десятки раз превышающий стехиометрический расход на скандий при выделении его из бедных растворов, является одним из недостатков осадителя. Шавелевую кислоту часто применяют на последних этапах получения окиси скандия для очистки продукта от железа, алюминия, урана и некоторых других примесей.

Оптимальными условиями процесса считаются: рН осаднения 2-3, температура 90°C, продолжительность не менее 4 часов, количество соосадителя и расход шавелевой кислоты определяются экспериментально в зависимости от состава раствора.

Осаждение гидроокиси скандия. При нейтрализации кислых растворов аммиаком или щелочью скандий начинает осаждаться из 0,1 мол.растворов при рН=4,8-4,9 вначале в виде основной соли, а затем с повышением рН раствора в виде гидроокиси [2, 4, 64].

Значительные потери скандия с фильтратом наблюдаются при осаждении его аммиаком из растворов, содержащих карбонат или фторид аммония [294]. Осаждение гидроокиси скандия аммиаком из растворов, содержащих значительное количество железа, происходит количественно, причем гидроокись скандия начинает осаждаться из раствора вместе с гидроокисью железа при рН более низком, чем из чистого раствора, что отчетливо видно из данных, приведенных на рис. 20 [183].

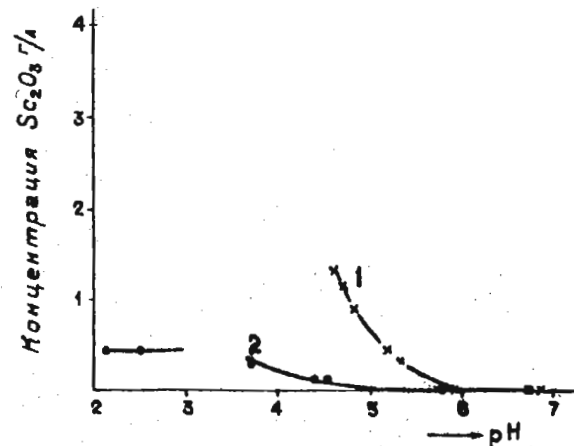


Рис.20. Зависимость растворимости гидроокиси скандия от рН раствора:

1 - в растворе присутствует только скандий; 2 - в растворе присутствует скандий (0,45 г/л) и железо (10 г/л Fe_2O_3)

Степень соосаждения гидроокиси скандия с гидроокисью железа возрастает при увеличении концентрации обоих элементов (табл.33).

Таблица 33

Зависимости степени осаждения гидроокиси скандия от концентрации железа и скандия в растворе

Концентрация в исходном растворе, г/л		pH осаж- дения	Концентрация окиси скан- дия в рас- творе после осаждения, г/л	Степень осаждения скандия, %
Fe_2O_3	Sc_2O_3			
5,7	1,0	4,1	0,8	40
10,0	1,0	3,7	0,88	82
20,0	1,0	3,8	0,28	75
10,0	0,1	3,5	0,08	10
10,0	0,45	3,7	0,20	55
10,0	1,0	3,7	0,38	82

Механизм сорбции скандия на осадке гидроокиси железа двоякий [40]. В области более высоких pH раствора, где наблюдается максимальная и необратимая сорбция, механизм захвата обусловлен, по-видимому, химическим взаимодействием гидроксильных ионов поверхностных молекул мицеллы $Fe(OH)_3$ с гидролизованной формой $Sc(OH)_2^+$. При низких pH раствора имеет место обратимая сорбция и в этом случае преобладает обменный характер захвата, причем обмениваться могут как ионы Sc^{3+} , так и ионы $Sc(OH)^{2+}$ с водородными ионами гидроксильных групп $Fe(OH)_3$.

Гидроокись скандия обладает некоторой растворимостью в растворах едкого натра, зависящей от концентрации едкого натра. Казалось возможным отделить скандий от ряда элементов растворением его в концентрированных растворах едкого натра. Однако окись скандия переходит в щелочной раствор в значительных количествах только в том случае, если сопутствующий ей элемент тоже растворяется в щелочи. Так, например, при растворении в щелочном растворе концентрации 300 г/л гидроокиси, содержащей около 50% $Fe(OH)_3$, около 50% $Al(OH)_3$ и 0,1% $Sc(OH)_3$, скандий полностью переходит в щелочной раствор вместе с бериллием и алюминием. При содержании в гидроокиси значительного количества железа переход скандия в раствор резко уменьшается. При обработке щелочным раствором

(300 г/л $NaOH$) гидроокиси, содержащей железо (~50%), бериллий (~50%) и скандий (~0,1%) в щелочной раствор переходит от 7 до 15 относительных процента скандия [183].

Щелочная обработка продуктов, содержащих наряду со скандием большое количество примесей, не растворяющихся в щелочных растворах, позволяет отделить значительные количества таких элементов как алюминий, практически без потерь скандия со щелочным раствором.

Л.Н.Комиссарова и другие [89] проводили отделение алюминия следующим образом. Сернокислый раствор состава (в г/л): 45% Al_2O_3 , по 1-4 Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , 1,5 BaO , 0,12 Sc_2O_3 , нейтрализовали раствором едкого натра до pH=1-3, затем нагревали до кипения и при постоянном перемешивании медленно вливали в равный объем горячего раствора едкого натра концентрации 10% $NaOH$. Полученную смесь нагревали до кипения, затем осадок гидроокиси отделяли фильтрацией, промывали и прокачивали. Продукт по скандию обогатился в 8 раз, потеря скандия со щелочным раствором не наблюдалось.

Отделение скандия растворами соды. Для отделения скандия от ряда примесей (марганца, железа, алюминия, кальция) пользуются свойством гидроокиси скандия растворяться в растворах карбоната алюминия и натрия. Для более полного растворения скандия рекомендуется исходный раствор с концентрацией окислов 15-25 г/л нейтрализовать твердой содой или аммиаком до pH 2, затем его постепенно при перемешивании вливать в равный объем 20%-ного раствора карбоната аммония или натрия. Карбонатный раствор после отделения осадка подкисливают соляной кислотой, затем кипятят для удаления CO_2 и из него аммиаком осаждают гидроокись. Процесс растворения проводят в течение 2 часов при комнатной температуре, так как при 40°C из скандийсодержащего раствора карбоната аммония за счет гидролиза непрерывно осаждается скандий (табл.34) [89].

Таблица 34

Изменение концентрации окиси скандия в карбонатных кеках в зависимости от времени выщелачивания

Выщелачива- ющий агент	Темпера- тура об- работки, °C	Количество Sc_2O_3 в карбонатном ке- ке % (вс) после обработки в течение				
		5 мин.	10 мин.	20 мин.	1 час	2 часов
с конечной концентра- цией 100 г/л						
1	2	3	4	5	6	7
Na_2CO_3	20	0,08	0,05	0,05	0,04	0,04

Продолжение таблицы 34

1	2	3	4	5	6	7
	50	0,04	0,08	0,17	0,11	0,04
	20	0,01	0,03	0,04	0,06	0,05
	40	-	-	0,08	0,09	0,10

Содовой обработкой можно удалить большие количества железа, марганца, кальция, алюминия. В качестве основных примесей в полученном продукте присутствуют торий, цирконий, редкоземельные элементы, титан, бериллий, а также частично алюминий. Л.Н.Комиссарова и другие при содовой обработке продукта, содержащего 1-1,5% Sc_2O_3 , получили 40-70%-ную окись скандия (5), а при обработке продукта, содержащего 0,016% Sc_2O_3 , скандиевый концентрат содержал 4-7% Sc_2O_3 [78].

Для осуществления этого процесса требуются большие объемы раствора, вследствие относительно малой растворимости окиси скандия в растворах соды, а также для уменьшения осаждения гидроокиси скандия с осадком. При этом получают объемистые, плохо фильтрующиеся осадки, с которыми возможны значительные потери скандия.

Экстракционные методы

В настоящее время экстракционные методы широко применяются как для разделения близких по свойствам элементов, так и для извлечения их из разбавленных растворов. Широкое распространение экстракционных методов объясняется рядом свойственных им преимуществ, таких как высокие кинетические характеристики процесса, легкость разделения двух жидких фаз, большая селективность многих экстрагентов, возможность сравнительно полной их регенерации.

Экстракционные процессы в зависимости от природы применяемого экстрагента могут разделяться на несколько групп [189, 58].

1. Экстракция нейтральными экстрагентами, которые не претерпевают химического изменения, а в органическую фазу переходит соль, находящаяся в водном растворе или ее комплексное производное. В большинстве случаев при экстракции нейтральными экстрагентами происходит образование сольватов.

2. Экстракция реагентами кислотного характера. К этой группе относятся экстракция алкилфосфорными и карбоновыми кислотами, при которой в органическую фазу извлекается соль катиона из водной фазы с анионом соответствующей кислоты, а также экстракция внутрикомплексных соединений.

3. Экстракция, связанная с образованием и растворением в неполярном растворителе солей с органическим катионом и комплексным анионом, в состав которого входит экстрагируемый металл.

По характеру взаимодействия органического растворителя с экстрагируемым элементом экстракционные процессы можно разделить на три категории [95, 217, 218].

1. Экстракция, в которой кислород - или азотсодержащий экстрагент фигурирует как адденд. При этом молекулы экстрагента могут присоединиться к протону экстрагируемой кислоты, образуя ониевые катионы, или непосредственно к катионам элементов. Сложное соединение, образующееся в результате этого взаимодействия, переходит в органическую фазу.

2. Экстракция элементов в виде нерастворимых в воде внутрикомплексных или нормальных солей, имеющих органический катион или анион.

3. Экстракция неионизированных соединений, при которой происходит физическое распределение экстрагируемого соединения между фазами без химического взаимодействия с органическим растворителем.

Для экстракции скандия из растворов в технологических целях обычно применяют нейтральные экстрагенты (трибутилфосфат - ТБФ, диалкильные эфиры алкилфосфорной кислоты - ДААФ) и алкилфосфорные кислоты (ди-2-этилгексилфосфорная кислота - Д-2-ЭГФК, диоктилфосфорная кислота - ОКФ и др.) [125, 108, 114 и др.].

Из сернокислых растворов, в которых скандий присутствует в анионной форме [298], его можно экстрагировать первичными аминами, например *primene* УМ-Т, представляющим собой смесь гомологов с 18-20 атомами углерода в алкильном разветвленном радикале [98, 276].

Экстракция скандия нейтральными экстрагентами возможна только из сильно кислых растворов соляной, азотной, хлорной кислот или из концентрированных солевых растворов $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ и др. При экстракции происходит образование сольватов за счет взаимодействия с экстрагентами через фосфорильный кислород [114, 140, 141, 104, 151]. Соединение, образующееся при экстракции скандия ТБФ из 8 мол. раствора хлорида лития, имеет состав ТБФ· $ScCl_2$ [140, 141]. При растворении хлорида скандия в безводном трибутилфосфате весь ТБФ был связан в комплекс $ScCl_2 \cdot 3ТБФ$ [13-11]. Моррис и Суттон [207] полагают, что состав комплекса, образующегося при экстракции скандия ТБФ из хлоридного раствора, может изменяться. Экстрагируя хлорид скандия из раствора соляной кислоты и хлорида лития, они получали комплексы $ScCl_2 \cdot xТБФ$, в которых x изме-

нялся от 2 до 3.

По данным ряда авторов [126,151], из азотнокислой среды скандий экстрагируется в виде сольвата с тремя молекулами ТБФ. По данным А.П.Самодолова, скандий из солянокислой среды экстрагируется ТБФ в виде комплекса $ScCl_3 \cdot 3HCl$ [154]. Однако более поздними исследованиями с применением ИК-спектроскопии установлено, что в состав соединения, в виде которого скандий экстрагируется трибутилфосфатом, соляная кислота не входит [141]. Это было определено анализом на хлор и скандий органической фазы после экстракции ТБФ из водных растворов одинаковой кислотности, содержащих и не содержащих скандий. Отношение скандия к хлору в органической фазе оказалось равным 1:3, независимо от концентрации соляной кислоты в водной фазе. Кроме того, инфракрасные спектры органической фазы после экстракции скандия и соляной кислоты существенно отличаются друг от друга (рис.21).

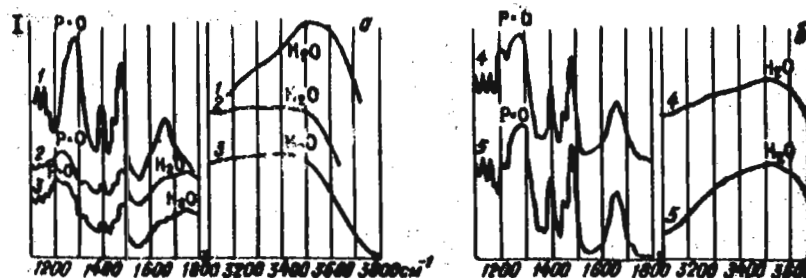


Рис.21. ИК-спектры органической фазы:

- а) 1 - чистый ТБФ; 2 - экстракт, содержащий соляную кислоту; 3 - экстракт, содержащий соляную кислоту и скандий;
б) 4 - ТБФ после растворения в нем твердого хлорида скандия; 5 - ТБФ после экстракции скандия из водных растворов хлористого кальция.

Максимум поглощения на ИК-спектрах с частотой 1210 см^{-1} , соответствующий на спектрах органической фазы после экстракции скандия из солянокислой среды, более отчетливо выделен на ИК-спектрах органической фазы после экстракции скандия из водных

растворов хлористого кальция или при непосредственном растворении хлорида скандия в ТБФ.

По данным М.Л.Навтановича и других при экстракции скандия ДААФ в органической фазе образуются соединения $4R(R'O)PO \cdot ScCl_3 \cdot 2HCl$ [114,210]. Вхождение соляной кислоты в это соединение вызывает некоторое сомнение, так как при экстракции скандия как ТБФ, так и ДААФ механизм экстракции должен быть одним и тем же.

Роль соляной или другой кислоты при экстракции скандия из сильноокислых растворов ТБФ и, по-видимому, ДААФ заключается в ее высаливающем действии.

Добавление высаливателей может играть различную роль [42]. Они могут образовывать новые экстрагирующиеся формы или изменять природу водной фазы в связи с изменением активности воды. Исследованием ИК-спектров экстрактов, полученных при экстракции скандия ТБФ из солянокислых растворов растворов хлористого кальция установлено, что в этих случаях экстрагируется одно и то же соединение скандия [141]. Роль хлористого кальция, как и соляной кислоты заключается в понижении активности воды. Это подтверждено изучением экстракции скандия в присутствии различных высаливателей, влияние которых на активность воды в исходных растворах оценивалось по изменению температуры кипения этих растворов [184]. По увеличению температуры кипения растворов хлориды можно расположить в ряд: $Li > Mg > Ca$. В такой же последовательности находится и их высаливающее действие при экстракции скандия ТБФ, что видно из таблицы 85, где приведена степень экстракции скандия в присутствии этих элементов.

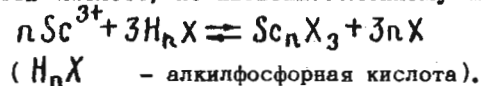
Таблица 85
Зависимость степени извлечения скандия в ТБФ от вида и концентрации высаливателя

Концентрация высаливателя Γ -экв/л	Высаливатели		
	$ZnCl_2$	$MgCl_2$	$CaCl_2$
4,0	10,0	9,8	4,0
6,0	88,8	40,0	12,4
8,0	92,0	88,4	68,1
10,0	98,5	96,6	91,8

Реэкстракция скандия из ТБФ производится водой или растворами кислот концентрация не выше 4N.

Экстракция скандия алкилфосфорными кислотами (ДАФК, Д-2-ЭГФК) происходит, как из кислых, так и из нейтральных

растворов. Экстракция из нейтральных растворов происходит за счет образования соли скандия с органической кислотой, растворимой в той кислоте, по катионнообменному механизму [114, 113, 153]:



При увеличении кислотности водного раствора диссоциация алкилфосфорной кислоты уменьшается и реакция сдвигается влево, т.е. экстракция уменьшается.

При значительном повышении кислотности среды экстракция вновь возрастает, но уже за счет образования молекулярных соединений, координированных через кислород фосфильной группы, т.е. при экстракции из сильноокислых сред меняется механизм экстракции [55, 72, 57, 101, 192].

Для скандия в отличие от многих других элементов характерно образование прочных соединений с фосфорорганическими кислотами. Поэтому, несмотря на наблюдающееся падение коэффициента распределения скандия между водной фазой и Д-2-ЭГФК с повышением кислотности водной фазы, он остается достаточно большим. За счет этого имеется возможность проводить кислотную промывку органической фазы для дополнительного отделения скандия от ряда экстрагировавшихся элементов.

Реэкстракция скандия из алкилфосфорных кислот возможна только растворами едкого натра или плавиковой кислотой.

Скандий экстрагируется Д-2-ЭГФК из растворов серной кислоты, в той области концентраций (12Н и выше), где экстракция происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия сульфата скандия с фосфорным кислородом экстрагента.

По-видимому скандий из сернокислой среды может экстрагироваться и ТБФ. Так как ряд элементов (Zn, Fe и др.) из сернокислой среды экстрагируются хуже, поэтому экстракция скандия из концентрированных растворов серной кислоты должна быть более селективной, чем из соляной кислоты.

Ниже приводятся данные по применению экстракционных методов для выделения скандия из различных по составу растворов.

Экстракция скандия алкилфосфорными кислотами. Эти экстрагенты позволяют экстрагировать скандий из растворов различного состава, поэтому несмотря на трудность реэкстракции их применение весьма перспективно, особенно для концентрирования скандия при выделении его из бедных растворов.

Скандий экстрагируется додецилфосфорной кислотой вместе с ураном, торием, титаном и некоторыми другими элементами из растворов, содержащих его 0,001 г/л. При реэкстракции урана раствором 10н соляной кислоты скандий остается в органической фазе и при многократном обороте накапливается в ней.

Для реэкстракции скандия и тория органическую фазу обрабатывают плавиковой кислотой. Скандий и торий переходят во фторидный осадок, содержащий 10% Sc₂O₃ и 20% ThO₂ [267, 258].

М.Л.Навтанович и А.С.Черняк и другие [113, 208] исследовали экстракцию скандия алкилфосфорными кислотами (кислыми эфирами фосфорной кислоты) с целью извлечения его из остатков от разложения вольфрамитовых концентратов, содержащих 0,3-0,4% Sc, шлаков оловянной плавки, содержащих от 0,05 до 0,6% Sc, а также черновой окиси скандия. Экстракцию проводили из хлоридных, сульфатных и хлориднооксалатных растворов. В качестве экстрагента использовали октилфосфорную кислоту (0,85 М раствор в керосине) и смесь алкилфосфорных кислот — экстрагент ЭИФ-2.

Экстракция алкилфосфорными кислотами позволяет практически полностью перевести скандий в органическую фазу в одну стадию при соотношении объемов водной и органической фаз, равном 10:1, и времени контакта 2-5 мин. Концентрация кислот в растворе практически не влияет на результаты экстракции. После экстракции органическую фазу промывают соляной и серной кислотами для выделения большинства примесей.

Для реэкстракции использовали концентрированную плавиковую кислоту. Образовавшийся фторид скандия может частично реагировать с избытком кислоты с образованием H₃ScF₆ и оставаться в водной фазе. По данным М.Л.Навтановича, А.С.Черняка и Ю.Е.Сутырина [113, 207], во фторидный осадок извлекается от 80 до 97% скандия от исходного количества.

Экстракция алкилфосфорными кислотами с дополнительной промывкой экстракта соляной и серной кислотами, позволяет из водных растворов сложного состава, содержащих скандия от 0,02 до 1 г/л, извлечь его во фторидный продукт, концентрация скандия в котором повышается в 100 и более раз. При этом происходит очистка от различных примесей, что видно из данных, приведенных ниже в таблицах [36, 37].

Таблица 36

Состав исходных продуктов

Исходное сырье	Содержание примесей, %	
	проценты	десятичные доли процента
Кеки от гидрометаллургической переработки вольфрамитов (0,3-0,4% Sc)	Sn, W, Fe Na > 1 Bi, Mn ~ 1	Si, Pb Zn, K

1	2	3
Шлаки оловянной плавки 0,3-0,6 % Sc	Ca, Ti, Fe > 3 Sn, Na, Pb, Nb < 3	Si, W, Ta Zr, Al
0,05-0,1 % Sc	Ca, Si, Al > 10 Mg, Fe, Ti, Sn < 10	W, Na, Mn, Zr

Таблица 37

Содержание примесей во фториде и первичной окиси скандия полученных экстракцией алкилфосфорными кислотами

Исходное сырье	Полученный продукт	Содержание скандия, %	Содержание основных примесей (по количественный анализ)
Вольфрамитовые кеки 0,3-0,4 % Sc	фторид	44,0	Th, Fe - x-0,1 %
	окись	65,0	Th, Fe - x-0,1 %
Шлаки оловянной плавки 0,05-0,1 % Sc	фторид	9,1 (экстракция ЗИР-2)	Ca, Fe (Ti, Zr) 1 % Si, Mg, Ti, Zr, Sn, Na - x-0,1 %
		16,5 (экстракция ОФК)	
	окись	28,8 (экстракция ЗИР-2)	Ca > 10 % Zr, Ba - x-1 % Th, Ti - x-0,1 %
		61,2 (экстракция ОФК)	Ca - x-1 % Fe, Ti - x-0,1 %

При переработке кеков от гидрометаллургической переработки вольфрамитов, содержащих 0,3-0,4 % скандия, получен фторидный продукт, содержащий его до 44 %, т.е. представляющий собой практически чистый фонд скандия (теоретическое содержание скандия в ScF_3 равно 44,1 %). При переработке более бедных шлаков оловянной плавки фторидный продукт содержит

9,1-16,5 % скандия.

При экстракции скандия алкилфосфорными кислотами установлено, что моноалкилфосфорные кислоты менее эффективны для экстракции скандия, чем диалкилфосфорные кислоты [110,153].

Для извлечения скандия из сернокислых растворов уранового производства состава (в г/л): ThO_2 - 0,08; Sc_2O_3 - 0,02; TiO_2 - 0,2; Al_2O_3 - 8,0; FeO - 15,0; Fe_2O_3 - 5; V_2O_5 - 0,4; MgO - 2,5; Cr_2O_3 - 0,25; $\Sigma \text{p.з.}$ - 1,3 - разработан метод экстракции ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (0,1 М раствор в керосине) с добавкой 4 % моноводяного спирта [228]. Экстракция проводится трехкратно при отношении органической и водной фаз, равном 1:5 в течение 30 сек. При этом извлечение скандия и тория достигает 100 %, титана около 75 %, вольфрама и зirconия - 50 %. Для реэкстракции редкоземельных и других металлов (за исключением скандия) органическая фаза обрабатывается 8 Н серной кислотой при отношении водной и органической фаз равном 1:3, в течение 5 мин. Реэкстракция скандия проводится 2,5 Н раствором едкого натра с последующим центрифугированием гидратного осадка. Содержание окиси скандия в этом осадке составляет 90 %.

Из ди-2-ЭГФК скандий можно экстрагировать 0,25 Н, раствором едкого натра. Для более полного извлечения скандия необходима реэкстракция в три стадии [222].

При реэкстракции скандия раствором едкого натра, так же как и при реэкстракции плавиковой кислотой, возможен потери скандия со щелочными растворами. Кроме того, при этом наблюдаются существенные потери ди-2-этилгексилфосфорной кислоты за счет растворимости в водной фазе ее натриевых солей.

При экстракции скандия алкилфосфорными кислотами из растворов, содержащих железо, рекомендуется предварительно восстанавливать его до двухвалентного состояния, в котором оно практически не экстрагируется в органическую фазу.

Таким образом, экстракция алкилфосфорными кислотами является эффективным методом, позволяющим достаточно селективно и полно извлекать скандий из бедных, загрязненных примесями растворов. Некоторым затруднением в применении этого метода является необходимость применения плавиковой кислоты или едкого натра, для реэкстракции скандия с получением осадка ScF_3 или $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Осадок получается мелкий, отделить его от раствора можно только центрифугированием.

Экстракция скандия трибутилфосфатом и диалкильными эфирами алкилфосфорной кислоты (ДААФ). Экстракция скандия этими экстрагентами обычно производится из сильноокислой среды [125,110,114,154,139] (табл.38, рис.22), что затрудняет применение их для извлечения скандия из растворов от разложения бедных продуктов.

Таблица 38

Влияние концентрации соляной кислоты на экстракцию скандия (перед экстракцией трибутилфосфат насыщен кислотой исследуемой концентрации, концентрация окиси скандия в исходном растворе 1,86 г/л)

Концентрация HCl в исходном растворе, мол/л	Содержание элемента в % от исходного		Коэффициент распределения
	водная фаза	органическая фаза	
2,8	92,1	7,9	0,08
3,3	89,4	10,6	0,10
5,0	77,6	22,4	0,80
6,6	8,1	91,9	11,0
8,8	0,7	99,7	142,0

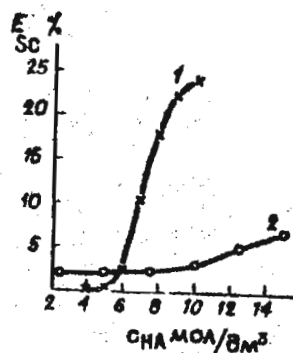


Рис. 22. Зависимость степени извлечения скандия от исходной концентрации кислоты в водном растворе. Экстракция 0,1 мол. дибутилфосфинитом (ДБОФ) из 0,1 мол. хлорида скандия:

1 - ScCl_3 ; 2 - $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$.

По данным М.Л. Навтяновича, Л.С. Черняка, ДААФ - экстрагент имеет преимущества перед ТБФ, так как их относительная эффективность при экстракции скандия больше, чем у ТБФ в 2,2 раза [114]. Кроме того, возможен их синтез из дешевого

промышленного сырья.

Экстракцию скандия ТБФ и ДААФ из бедных растворов целесообразно проводить в присутствии высаливателей. Высаливателями могут быть не только хлориды кальция, магния, лития, но и железа, часто присутствующие в производственных растворах (табл. 39) [192, 193].

Таблица 39

Влияние концентрации двух- и трехвалентного железа на степень экстракции скандия ТБФ (концентрация скандия 100 мг/л)

Концентрация FeCl_3 , г-экв/л	Степень экстракции скандия, %	Концентрация FeCl_2 , г-экв/л	Степень экстракции скандия, %
3	40	3	57
4	74	4	80
5	93	5	93
6	>93	6	>93
7	>93	7	>93
8	>93	8	>93

Экстракция скандия ТБФ была применена для извлечения его из раствора состава (в г/л): MgCl_2 - 280-300; FeCl_2 - 90-110; $\text{KCl} + \text{NaCl}$ - 100; TiCl_4 - 20; Sc_2O_3 - 0,18-0,20; HCl - 30

Экстракцию проводили 70 % раствором ТБФ в херосине при отношении органической и водной фаз, равном 1:3 в течение 2-3 мин. Степень извлечения скандия в органическую фазу составила 98-99 % в одну ступень. Реэкстракцию проводили 2н соляной кислотой. Основными примесями гидратного продукта, полученного из реэкстракта, являлись железо и алюминий, концентрация окиси скандия в нем составляла 5-6 % при содержании в исходном продукте 0,02 %.

Для получения богатого продукта проводили вторую экстракцию скандия из первого реэкстракта, после насыщения его хлористым магнием. Реэкстракцию также проводили 2н соляной кислотой. Гидроокись, осажденная из второго реэкстракта аммиаком, содержала до 50 % Sc_2O_3 . Основной примесью этого продукта являлась окись магния.

Железо и алюминий можно отделить также двухкратной промывкой первого экстракта 6-8 Н раствором хлорида магния. Скандий при этом остается в органической фазе, а двухвалентное железо и алюминий переходят большей частью в водную фазу, так как степень экстракции их не зависит от концентрации

хлоридов и составляет 3-6%.

При экстракции скандия ТБФ из азотнокислых растворов, содержащих (в г/л) Sc_2O_3 - 0,04, Fe_2O_3 - 7, Al_2O_3 - 18, SiO_2 - 9,8 и HNO_3 - 60-120, вместе с ним экстрагируется большая часть железа [258]. Для его отделения органическую фазу пять раз промывают раствором нитрата магния концентрации 800 г/л при отношении водной фазы к органической, равной 1:5, а затем скандий реактригируют водой. После дополнительной очистки экстракцией его роданидов эфиром полученная окись скандия содержит 0,1% окиси железа.

Экстракция скандия аминами

Для экстракции скандия из сернокислых растворов с целью концентрирования эффективным оказалось применение раствора первичного алкиламина УМ-Т в керосине [276]. Экстракцию проводили из раствора, содержащего (в г/л): Sc - 0,31; Th - 0,32; U - 43,1; Fe - 79,0; Ti - 0,88, в котором железо предварительно восстанавливали до 2-х валентного. При экстракции в 2 стадии и отношении органической фазы к водной (О:В), равном 1:2,7, извлечение скандия и тория в органическую фазу составило около 87%, титана 55%, урана 7% и железа 2%. Реэкстракцию элементов проводили раствором 2 мол. соляной кислоты в 1 стадии при отношении О:В = 4:1. Полученный при этом раствор содержал (в г/л): Sc - 3; Th - 3; Ti - 2,9; U - 28,1 и Fe - 0,7. В этом растворе отношение скандия к примесям составило 1:10, но сравнению с 1:410 в исходном растворе, т.е. обогащение произошло в 40 раз. Полученный обогащенный раствор направлялся на очистку и получение чистой окиси скандия.

Ионообменные методы

Ионообменные методы широко применяются в технологии редких металлов как для выделения их из малоконцентрированных растворов, так и для очистки от примесей [98,128].

Однако применение их к концентрированным сложным растворам тормозится из-за сложности аппаратурного оформления, отравления ионитов, снижение их емкости, неполноты десорбции металлов, а также меньшей скорости процесса по сравнению с экстракцией [96].

Исследования по сорбции скандия на катионитах Лауэкс-50 и амберлите JR - 100 Н в анионитах проведены с целью разработки метода отделения его главным образом от редких земель. В этих работах использованы чистая окись скандия, смесь оки-

си скандия с окислами редких земель или богатый скандиево-редкоземельный продукт, полученный из тортвейтита или вольфрамитовых кеков после неоднократных операций очистки [251, 274]. Поэтому полученные результаты не могут быть распространены на выделение скандия из бедных первичных растворов, содержащих большое количество различных примесей.

Рядом исследователей изучена сорбция скандия фосфорнокислыми ионитами [258,104]. Выбор экстрагентов объясняется повышенным сродством скандия к фосфат-иону, что давало основание ожидать повышенную емкость фосфорнокислых ионитов.

А.П.Самодоловым и Г.Т.Пихлером [158] исследована сорбция скандия из растворов фосфорнокислыми ионитами, полученными фосфорилированием поливинилового спирта (I), фенол-формальдегидных смол (II) и хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола (Ш).

При сорбции скандия ионитом I из растворов различных кислот и ионитом II из растворов азотной кислоты коэффициент распределения с увеличением кислотности среды от 0,1 Н до 2 Н падает. Однако при дальнейшем увеличении кислотности до 10 Н наблюдается аномальное повышение коэффициента распределения скандия, что объясняется сольватационным характером сорбции алкилфосфатными группами ионитов (рис.23).

Проводя сорбцию скандия из сильнокислых растворов указанными ионитами можно отделить его от железа, алюминия двух- и четырехвалентного олова, так как эти элементы при кислотности раствора выше 2-4 Н не сорбируются (рис.24).

П.П.Мельниковым, Д.А.Предводителевым, Н.А.Черновым и Л.Н.Комиссаровой исследована сорбция скандия на сорбентах, содержащих эфиры целлюлозы с фенилфосфоновой и фенилфосфиновой кислотами [103]. Установлено, что повышенной сорбционной способностью обладает первый из этих сорбентов. Наилучшими условиями для сорбции скандия без соосаждения трехвалентного железа следует считать концентрацию скандия 0,35-0,45 мг/мл Sc_2O_3 , вес сорбента 0,1 г на 50 г раствора при минимальной кислотности. Количество сорбирующегося трехвалентного железа, при этих условиях не превышает ошибки аналитического определения.

В работах [104,158] не решен вопрос десорбции скандия с фосфорнокислых ионитов. Повышенное сродство скандия к фосфат-иону и связанная с этим повышенная сорбционная емкость этих ионитов, безусловно, затрудняет десорбцию скандия.

Исследование возможности сорбции скандия на катионитах из сернокислых растворов уранового производства, содержащих Sc_2O_3 - 0,02 г/л; Al_2O_3 - 8,0 г/л; Fe_2O_3 - 5 г/л; FeO - 15 г/л и другие примеси, не дало положительных результатов.

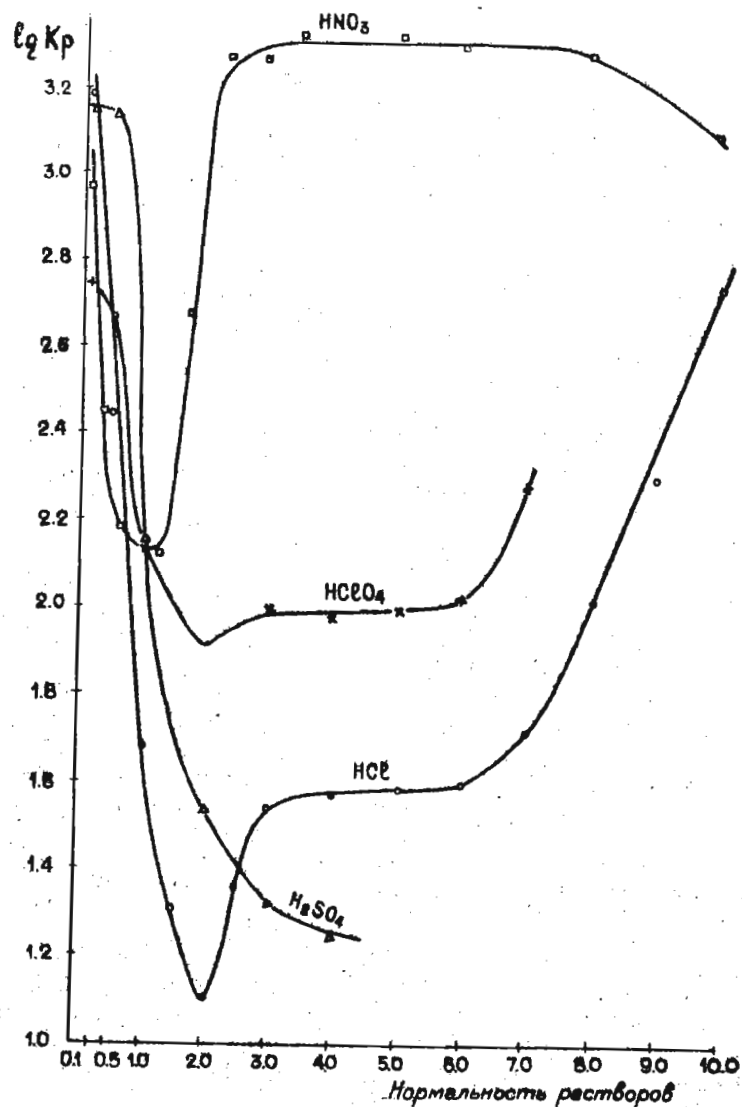


Рис.23. Зависимость $\lg K_p$ скандия для нонита 1 от кислотности раствора.

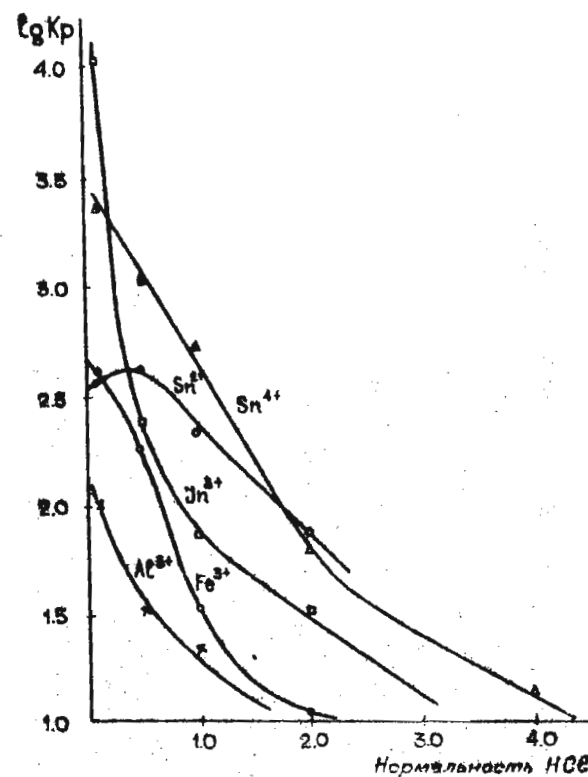


Рис.24. Зависимость $\lg K_p$ некоторых элементов для нонита 1 от кислотности раствора.

При высоких отношениях $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Sc}_2\text{O}_3$ оказалось невозможным отделять алюминий [228].

Таким образом, метод ионного обмена в настоящее время не рассматривается как перспективный для выделения скандия из бедных и загрязненных примесями растворов, однако он может быть использован для отделения некоторых элементов при получении чистой окиси скандия.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОЙ ОКИСИ СКАНДИЯ

Первичный скандиевый концентрат содержит различные примеси в зависимости от вида исходного сырья и методов, применяемых для выделения из него скандия.

При выделении скандия из растворов осаждением его в виде оксалата, фторида, фосфата и других соединений редкоземельные элементы, сопутствующие скандию в сырье и обладающие близкими химическими свойствами, переходят вместе с ним в один продукт.

В большинстве случаев сопутствуют скандию также торий и цирконий. Кроме того, в первичном концентрате присутствуют в тех или иных концентрациях алюминий, железо, титан, щелочно-земельные элементы и др.

Для получения чистой окиси скандия (Sc_2O_3 - 99%) обычно используют комбинацию ряда методов, некоторые из них описаны ранее в применении к выделению скандия из бедных растворов.

В предыдущем разделе методы выделения скандия из относительно бедных растворов (методы концентрирования) рассматривались главным образом, с точки зрения полноты его выделения. При получении чистой окиси скандия большое значение имеет селективность действия того или иного реагента. Выделение скандия в этом случае производится из относительно концентрированных растворов, поэтому использование многих осадителей, таких как, например, шавелевая кислота, редко применяемых для осаждения скандия из бедных растворов, оказывается очень эффективным.

В связи с этим методы очистки окиси скандия рассматриваются отдельно от методов выделения его из бедных растворов.

Методы отделения скандия от сопутствующих ему элементов можно сгруппировать, как описано выше (см. стр. 62) следующим образом: осадительные, экстракционные, ионнообменные и, кроме того, возгоночные.

Осадительные методы

Методы осаждения скандия или элементов-примесей в присутствии скандия широко применяют для получения чистой окиси скандия. Однако, так как при этом большую роль могут играть явления соосаждения или образования растворимых комплексов

(см. стр. 63, 67), то часто соотношение примесей и скандия в сырье ограничивает использование тех или иных реагентов.

В таблице 40 приводится ориентировочная оценка различных реакций разделения скандия, составленная Фишером и Боком [235].

Более детальная характеристика некоторых осадительных методов приводится ниже.

Гидролитический метод очистки окиси скандия. Как уже говорилось (см. стр. 9), при действии аммиака или едких щелочей на растворы солей скандия при $\text{pH} = 4,8-4,9$ начинает выпадать осадок, который до $\text{pH} = 6,3$ состоит из основных солей скандия. В отличие от скандия гидроокиси редкоземельных элементов начинают осаждаться при $\text{pH} = 6,3$ и ниже. Гидроокиси титана, циркония и четырехвалентного церия осаждаются при pH ниже 3.

Э.А.Остроумов [123] исследовал возможность отделения скандия от редкоземельных элементов на основе различной величины pH выделения их гидроокисей с тонким регулированием pH среды буферным раствором, содержащим пиридин и его соль.

Э.А.Остроумов применил буферный раствор, содержащий на 1 эквивалент азотной кислоты 4 эквивалента пиридина, и получил среду с устойчивой величиной pH , равной 5,7. В присутствии азотнокислого аммония, способствующего коагуляции осадка при нагревании величина pH устанавливалась 5,4. Отношение скандия к редким землям в растворе менялось от 1:1 до 1:14. Во всех случаях извлечение скандия в осадок составляло около 100%, содержание примесей после двукратного осаждения - сотые доли процента. Однако этот метод разделения может быть использован только к разбавленным по скандию и редким землям растворам. При работе с концентрированными растворами неизбежны захват выпадающей гидроокисью скандия редких земель. Применение пиридина, к тому же в больших количествах, сводит возможность применения этого метода только для аналитической практики.

Фракционное осаждение гидроокисей по методу Тромба в отличие от метода Э.А.Остроумова, основано на фракционном осаждении гидроокисей при пропускании через раствор аммиака, разбавленного воздухом. Воздушно-аммиачную смесь при соотношении аммиака и воздуха, равном 1:200, барботируют через обрабатываемый раствор, содержащий перхлораты скандия и редкоземельных элементов. Благодаря возможности довольно тонкого регулирования pH и отсутствия явлений местного пересыщения раствора аммиаком можно достичь фракционного осаждения гидроокисей [249]. Однако метод этот довольно громоздок (применение разбавленных концентраций аммиака) и для кон-

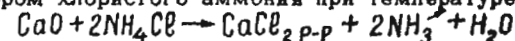
центрированных растворов четного разделения достичь трудно из-за явлений соосаждения. В присутствии других примесей, таких как, например, железо, фракционное осаждение гидроокисей еще более осложняется.

Гидролитический метод можно применять для грубой очистки окиси скандия от больших количеств циркония и титана с оставлением скандия в растворе и выделением в осадок соединений титана и циркония [248,258].

При осаждении гидроокиси скандия аммиаком или щелочью происходит также отделение его от щелочных и щелочноземельных элементов. Если в продукте содержится много кальция и особенно магния, операцию осаждения гидроокисей нужно проводить несколько раз.

Для отделения окиси скандия от кальция и магния можно использовать различие в pH осаждения их гидроокисей не только в процессе осаждения, но и при выщелачивании гидроокиси, содержащей эти элементы, слабыми растворами кислот.

М.Л.Навтанович и А.С.Черняк [112] разработали метод отделения окислов кальция и магния выщелачиванием их 20%-ным раствором хлористого аммония при температуре кипения:



Метод дает хорошие результаты для отделения как больших количеств кальция и магния, так и малых.

Осаждение фторидов. Для отделения скандия от редких земель и тория некоторые авторы рекомендуют метод осаждения фторидом аммония, используя свойство фторида скандия давать растворимые комплексные соединения с фторидом аммония (см. стр. 18) [281,108].

Однако применимость этого метода ограничена, с одной стороны, тем, что фториды редкоземельных элементов иттриевой подгруппы и торий также частично растворяются в концентрированных растворах фторида аммония, а с другой стороны, большими потерями скандия с осадком фторидов. Фишер и Вок, обрабатывая раствор, содержащий скандий, редкие земли и торий, избытком фторида аммония, установили, что потери скандия с фторидным осадком достигают 30% при содержании редких земель и тория в исходном продукте 20% [235].

Потери скандия с осадком фторидов зависят не только от соотношения компонентов, но и от их концентрации в растворе. Для более концентрированных растворов наблюдаются большие потери скандия (рис.25) [182]. Особенно большое влияние на потери скандия с осадком оказывает присутствие кальция, фториды которого являются хорошим соосаждателем для скандия (табл.41).

Сравнение реакций разделения скандия
Таблица 40

Способ	Поведение		Потери		Поведение элементов									
	скандия	циркония	титана	ванадия	La	Y	Zr	Hf	Th	U	Pa	Mo	Fe ³⁺	Mn
Осаждение аммиаком	Осаждается	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(-)
Осаждение надкислотой	Осаждается	0,08	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(-)
Осаждение HF или Na ₂ SF ₆	Осаждается	Земельные	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(-)
Осаждение титосульфатом натрия на силикатного раствора	0,4	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(-)
Осаждение насыщенным сульфатом калия	1,5	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Обработка избыточным раствором фтористого аммония	Остается в растворе	Остается в растворе	большое	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(-)
Осаждение аммиаком-гидратом калия	Осаждается	(-)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(-)
Осаждение гидратом аммония и аммиаком	0,0005	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Осаждение на кипящем растворе соды	0,4	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Осаждение коллоидом калия из азотнокислого раствора	Остается в растворе	+	+	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Осаждение арсенатом натрия	Небольшое	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

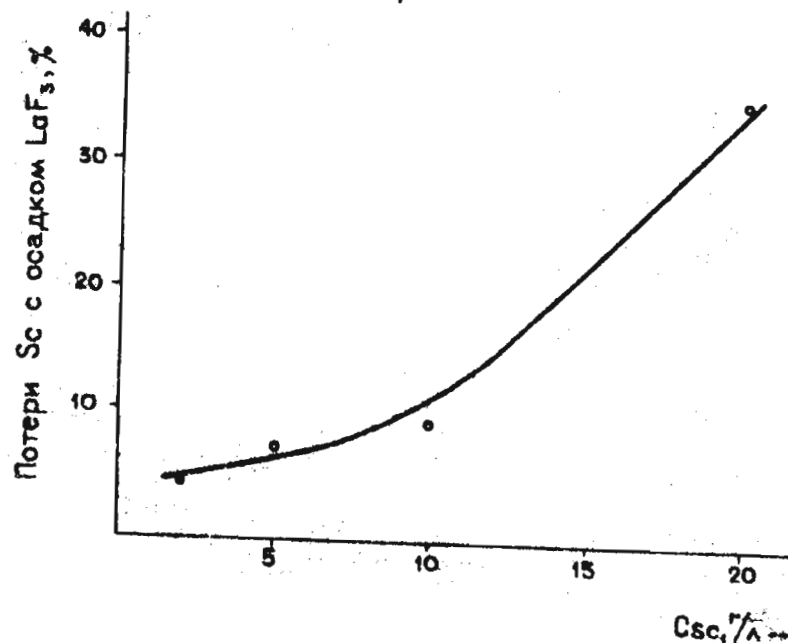
Примечание: Знак + означает соответствует стандартной или в стандартной степени; Знак - означает отклоняется от стандартной степени; Знак (-) означает отклоняется от стандартной степени.

Таблица 41

Влияние лантана и кальция на соосаждение скандия с осадком фторидов

Соотношение лан- тана (кальция) к скандию	Потери скандия с осадком, %	
	в присутствии лан- та	в присутствии кальция
0,5:1	1,4	1,2
1:1	3,6	3,1
5:1	28,0	44,2
10:1	-	85,7
50:1	48,0	-

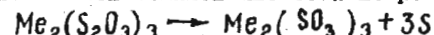
Примечание: Концентрация скандия в исходном растворе составила 2 г/л.

Рис. 23. Влияние концентрации скандия в растворе на потери его с осадком фторида лантана при осаждении фторидом аммония (отношение в исходном растворе $Sc_2O_3:La_2O_3 = 1:1$).

Таким образом, метод отделения скандия от редких земель и тория при осаждении фторидом аммония является малоперспективным. То же можно сказать и о методе отделения редких земель от скандия при осаждении кремнефторидом натрия. По данным Мейера и Винтера (цит. по [260]), при осаждении кремнефторидом натрия скандий образует нерастворимый фторид, а редкие земли остаются в основном в растворе в виде $Ln_2(SiF_6)_3$. Однако добиться значительного разделения скандия и редких земель этим методом невозможно. Более того, Е.П. Чалова и С.В. Блешинский [206, 18] успешно использовали кремнефторид натрия для выделения редких земель из раствора в присутствии железа и алюминия.

Более целесообразно применять фторидный метод для отделения скандия в виде малорастворимого фторида от элементов, образующих растворимые фториды, таких как титан и цирконий.

Тиосульфатный метод. Применение тиосульфатного метода для отделения скандия от редких земель основано на том, что тиосульфаты редкоземельных элементов хорошо растворяются в воде, подкисленной соляной кислотой по реакции:



в то время как тиосульфат скандия при кипячении раствора разлагается и выпадает из раствора в виде хорошо фильтруемого осадка $ScOH(S_2O_3)_2$.

По данным Фишера и Бока [235], осаждение тиосульфатом натрия позволяет почти полностью отделить элементы иттриевой группы, но приводит к значительным потерям скандия. Потери скандия уменьшаются при понижении концентрации кислоты в растворе, но осадок, получаемый из нейтрального раствора, плохо фильтруется, и ухудшается отделение иттриевых земель.

На степень разделения скандия и редких земель тиосульфатным методом большое влияние оказывает также соотношение скандия и редких земель, что видно из данных, приведенных в таблице 42 [182]. При отношении в исходном растворе иттрия к скандию 8:1 до 35% скандия остается в растворе, в то же время значительное количество иттрия переходит в осадок.

При тиосульфатном методе разделения скандию сопутствуют титан, цирконий, гафний, торий и алюминий.

Осаждение хлоридов по методу Фишера с софраниками. Осаждение скандия от редкоземельных элементов и алюминия возможно путем осаждения хлоридов [240]. Этот метод предложен Фишером, Вернетом и Цумбуш-Пфистерером, основан на том, что растворимость хлоридов некоторых металлов в воде сильно понижается при введении в раствор хлористого водорода. В то время как растворимость других металлов изменяется при этом незначительно.

Таблица 42

Влияние соотношения иттрия и скандия на их разделение при осаждении тиосульфатом натрия (содержание скандия в исходном растворе 15-20 г/л)

Отношение скандия к иттрию	Количество скандия в фильтрате, в % к исходному	Содержание иттрия в осадке, %
100:1	4,8	0,1
9:1	4,4	0,3
1:1	4,3	0,3
1:5	8,8	10
1:9	35,0	10

Растворимость хлорида скандия в эфирноводном растворе, насыщенном хлористым водородом, составляет 40 г/л (по окиси скандия). Она приблизительно в 3000 раз больше растворимости хлорида иттрия и в 10 000 раз больше растворимости хлорида алюминия. Этим методом можно отделить от скандия также большие количества циркония, хлориды которого значительно менее растворимы, чем скандия.

Разделение можно проводить не только в эфирноводном растворе, но и в водном. Авторы рекомендуют этот метод для препаративных целей.

Осаждение тартратов. По данным Мейера (цит. по [261]), скандий и элементы иттриевой подгруппы образуют плохо растворимые двойные аммониевые тартраты. Элементы цериевой подгруппы, а также алюминий, железо, титан, цирконий и гафний винной кислотой не осаждаются. Осаждение скандия в виде основного тартрата или двойного тартрата аммония скандия $C_4H_4O_6NH_4Sc(OH)_2 \cdot nH_2O$ производится аммиаком из виннокислых растворов при кипячении. Метод позволяет отделить торий и цирконий от скандия до сотых или десятых долей процента (табл. 43) [235].

Однако применение метода осаждения скандий-аммоний-тартрата к продуктам, содержащим значительные количества тория, титана, циркония и алюминия связано со значительными потерями скандия, что видно из данных, приведенных в таблице 44 [208].

Осаждение оксалатов. Этот метод применяется для отделения скандия от железа, алюминия, частично титана и циркония.

При осаждении скандия в виде оксалата из концентрированных растворов влияние примесей на полноту его выделения ста-

новится относительно небольшим. Кроме того, уменьшение потерь скандия при оксалатном осаждении может быть достигнуто добавкой солей кальция в качестве соосаждителей.

Таблица 43

Содержание примесей в окиси скандия, полученной в результате тартратного осаждения

Продукт	Содержание, в %	
	двуокись тория	двуокись циркония
Исходная окись скандия	10	7 - 8
Осадок I (после первого осаждения)	0,8 - 0,7	0,3 - 0,4
Осадок II (после второго осаждения)	0,2	0,1
Осадок III (после третьего осаждения)	0,1	0,05 0,06 (предел чувствительности)

Таблица 44

Осаждение скандий-аммоний-тартрата в присутствии посторонних элементов

Элемент	Взято скандия, мг	Отношение скандия к постороннему элементу	Степень осаждения скандия, %
Торий	19,2	1:1,3	57,3
	19,2	4:1	85,3
	19,2	8:1	90,1
Цирконий	18,9	1:1,3	49,2
	18,9	4:1	86,2
	18,9	8,6:1	91,8
Титан	19,2	1:1,5	91,4
	19,2	3,2:1	94,8
	19,2	6,4:1	94,8
Алюминий	16	1:10	0
	16	1:7	4,4
	16	1:1	53,1
	32	2:1	86,4
	48	3:1	77,7
	24	10:1	95,8
	24	20:1	98,5

Отделение тория и циркония осаднением нодатов. Метод основан на том, что при действии нодата калия торий и цирконий образуют малорастворимые нодаты, в то время как скандий остается в растворе [235, 261, 111]. Применение этого метода для очистки окиси скандия от тория и циркония лимитируется их соотношением в продукте.

Из черновой окиси скандия, в которой отношение скандия к торию (цирконию) составляет от 8 до 200, нодатной очисткой можно получить окись скандия, в которой содержание тория составляет менее 0,1%, а циркония, гафния и титана — менее 0,05% [111].

При более высоком содержании тория в черновой окиси наблюдаются большие потери скандия с нодатным осадком. Осаждение проводится из азотнокислых растворов, содержащих не более 6 г-экв. кислоты. Расход осадителя зависит от содержания примесей. При содержании их 10% достаточен стехиометрический расход нодата калия, при содержании 1% — необходимо вводить 9-12-ти кратный избыток осадителя.

Экстракционные методы

Методы экстракции органическими растворителями с успехом могут применяться не только для выделения скандия из бедных растворов, но и для получения чистой окиси скандия. Большим преимуществом их перед осадительными методами является отсутствие явлений соосаждения, которые ограничивают применение некоторых осадительных методов для очистки черновой окиси скандия.

В качестве экстрагентов при получении чистой окиси скандия используют ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (ди-2-ЭГФК), трибутилфосфат (ТБФ), эфир и некоторые другие.

При выборе экстрагента, пригодного для промышленного применения, учитываются не только такие характеристики, как высокие коэффициенты распределения и разделения и легкость регенерации экстрагента, но и его токсичность, летучесть паров, легкость воспламенения. Поэтому применение некоторых высокоэффективных экстрагентов для скандия, таких как эфир, ограничивается только лабораторными масштабами.

Экстракция роданидов скандия эфиром. Фишер и Бок [235] установили, что для отделения скандия от многих элементов может быть использована экстракция его из водных растворов ScCl_3 - NH_4CNS - HCl этиловым эфиром. Скандий при этом экстрагируется в виде роданида, который хорошо растворяется не только в воде (86,06 вес. %), но и во многих органических растворителях [80].

На экстракцию роданидов скандия эфиром большое влияние оказывает кислотность среды. При понижении кислотности до $\text{pH}=2-3$ и повышении до 2 н. коэффициент распределения скандия падает с 17 (при оптимальных условиях) до 7 и ниже. Концентрация скандия в растворе в пределах от 0,2 до 17 г/л не влияет на результаты экстракции. Экстракцию роданидов скандия можно проводить из солянокислых и азотнокислых растворов. Присутствие сульфат-ионов и фосфат-ионов значительно ухудшает показатели экстракции вследствие образования комплексных соединений. При экстракции роданидов скандия эфиром преобладают очистка от тория, циркония, титана, лантана, иттриевых земель, алюминия и некоторых других (табл. 45) [235].

Таблица 45

Распределение элементов между водным раствором роданида аммония и эфиром

Элемент	Нормальность раствора роданида аммония	Концентрация окиси элемента в исходном растворе, в г/л	Коэффициент распределения
Скандий	0,5	1,84	18
Алюминий	0,5	1,87	0,98
Кальций	0,5	44,2	0,0004
Иттриевые земли	0,5	14,2	0,0007
Лантан	0,5	97,0	0,000017
Титан	0,3-1,0	8,9	0,025
Цирконий	0,5	61,8	0,00034
Торий	0,5	18,4	0,0013
Уран шестивалентный	0,5	3,1	0,048
Марганец двухвалентный	0,5	31,3	0,0017
Железо трехвалентное	0,5	1,9	1,07

Применение эфирно-роданидной экстракции для очистки черновой окиси скандия, содержащей 75-80% Sc_2O_3 , и также примесей, как редкоземельные элементы иттриевой подгруппы, цирконий, гафний, торий, титан и железо, позволило Фишеру и Боку получить за одну экстракцию из солянокислого раствора при $\text{pH}=3$ окись скандия, содержащую каждой примеси 0,1% и менее

при 90%-ном извлечении скандия.

Кроме этилового эфира, экстрагировать роданид скандия могут изоамиловый спирт, бутилацетат, ацетофен, метилизобутилкетон.

В результате экстракционной очистки окиси скандия, содержащей 2,85% ThO₂, 1,77 ZrO₂, 0,38 U₂O₃ с применением в качестве экстрагента изоамилового спирта был получен преарат окиси скандия чистотой 99,95% с выходом 95% [89].

Для очистки скандия от тория и частично титана Росс и Шап [276] проводили экстракцию тиоцианатных комплексов скандия метилизобутилкетона. Исходный раствор содержал (в г/л): Sc - 19; Th - 19; Ti - 18; NH₄CNS - 500. При одноступенчатой экстракции скандия метилизобутилкетонам извлечение его в органическую фазу составляло 98%. Реэкстракцию скандия из метилизобутилкетона, содержащего его 19 г/л, проводили 1 мол. раствором азотной кислоты. После 2-х кратной реэкстракции полученный раствор содержал (в г/л): Sc - 16; Th ≤ 0,01; Ti - 5.

Экстракция скандия трибутилфосфатом. Как уже отмечалось (см. стр. 84), экстракция скандия ТБФ проводится из сильно-кислой среды или в присутствии высаливателей.

Экстракцией ТБФ скандий можно отделить от редкоземельных элементов, тория, циркония, алюминия. Коэффициент разделения скандия и элементов примесей (равный отношению коэффициента распределения скандия при данных условиях и коэффициенту распределения примеси при тех же условиях) можно увеличивать или уменьшать, изменяя кислотность водного раствора, вид кислоты, концентрацию и вид высаливателя, концентрацию экстрагента в органической фазе.

Для отделения скандия от редкоземельных элементов нужно проводить экстракцию скандия ТБФ из солянокислой среды, в которой коэффициент их разделения значительно больше, чем в азотнохислых растворах (табл. 48) [125].

Таблица 48

Коэффициент распределения и разделения скандия, титана и протия при экстракции трибутилфосфатом из солянокислой среды

Концентрация соляной кислоты, мол/л	Коэффициент распределения			Коэффициент разделения	
	Sc	Y	Pm	Sc и Y	Sc и Pm
3,0	0,04	0,001	0,001	-	-
8,4	32	0,001	0,001	32000	32000
3,0	50	0,01	0,01	1000	5000

При экстракции скандия ТБФ происходит отделение его от алюминия, коэффициент распределения которого при экстракции из солянокислой среды составляет 0,03-0,08 независимо от концентрации кислоты в водной фазе [235,189].

Коэффициент распределения кальция также не зависит от концентрации кислоты, но по величине больше, чем алюминия (0,1) и поэтому при экстракции ТБФ из растворов, содержащих высокие концентрации кальция, он в значительной мере переходит в органическую фазу. Для отделения его требуется промывка органической фазы концентрированной кислотой.

Для отделения скандия от тория рекомендуется проводить экстракцию ТБФ из раствора 2 н азотной кислоты, из которого в органическую фазу извлекается только торий, а скандий остается в водном растворе [272]. Для повышения степени экстракции тория в органическую фазу можно применять в качестве высаливателя нитрат аммония, который по отношению к скандию характеризуется малым высаливающим эффектом.

Отделение скандия от циркония производится при экстракции ТБФ из солянокислого раствора концентрации 3-4 н, насыщенного хлористым аммонием, скандий при этом остается в водной фазе.

На рис. 28 представлена технологическая схема получения чистой окиси скандия экстракцией ТБФ из продукта состава (в %): Th - 3,6; Zr - 21,5; Y и Yb - 2,8; Ca и Mg - 1,5; Sc - 98 [152].

Экстракция скандия алкилфосфорными кислотами. Эти экстрагенты применяются, в основном для выделения скандия из бедных растворов (стр. 87), но их, безусловно, можно использовать и при очистке черновой окиси скандия от примесей.

Высокая прочность соединений, образуемых скандием с этими кислотами, позволяет проводить многократную промывку органической фазы серной и соляной кислотами для удаления примесей. При реэкстракции скандия плавиковой кислотой производится дополнительная очистка от титана и циркония.

Экстракцию скандия алкилфосфорными кислотами целесообразно проводить, если в качестве конечного продукта нужно получать фторид скандия.

Ионообменные методы

Отделение скандия от примесей ионообменными методами исследовано в основном при сорбции на катионитах, хотя известно, что в качестве сорбентов для скандия применяются и аниониты, так как в 12 мол. солянокислом растворе скандий присутствует частично в виде аниона [254,245].

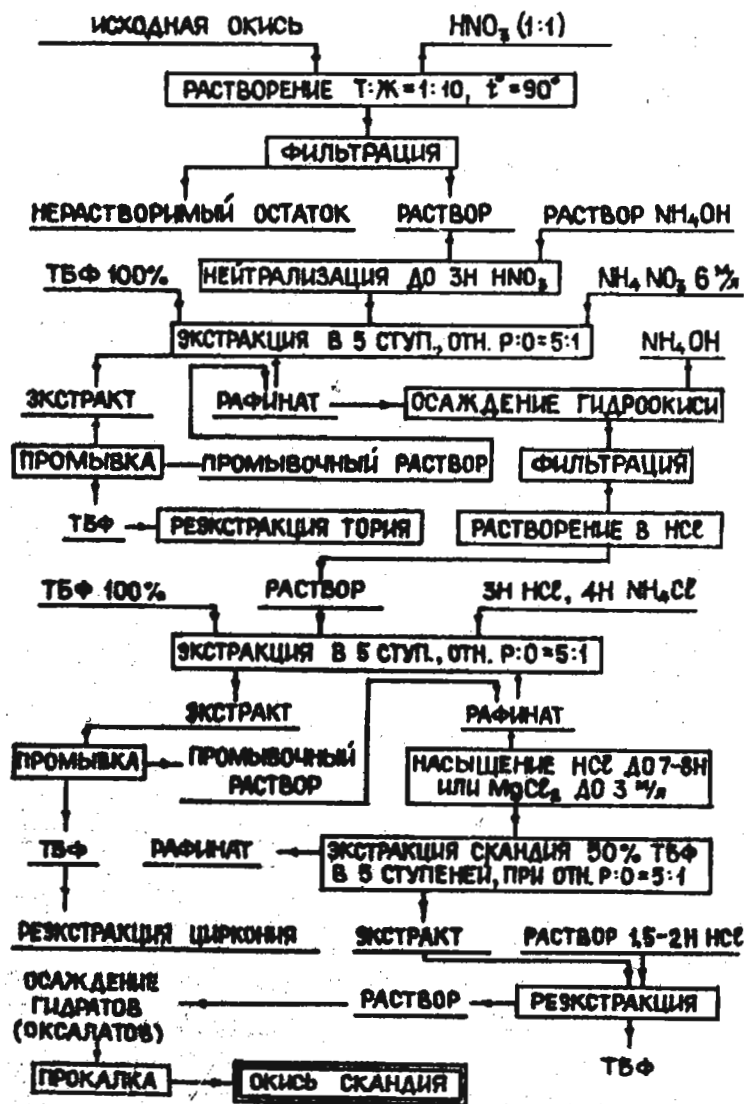


Рис. 2. Технологическая схема очистки скандия от тория, циркония и редких земель.

Смесь элементов сорбируется на катионите в Н-форме и разделяется при избирательном вымывании растворами, образующими комплексные соединения с этими элементами.

Айя [249] проводил очистку окиси скандия, содержащей 7 % редкоземельных элементов, на катионите Даякс-50. Сорбция происходила из солянокислого раствора при pH=1,8. В качестве десорбента он использовал 5%-ный водный раствор лимонной кислоты, pH которого прибавлением аммиака был доведен до 2,7-3. Полученная окись скандия содержала менее 0,5 % Σ р.з. Для получения более концентрированных растворов скандия удобнее использовать в качестве десорбента растворы комплексосов-аминполиуксусных кислот, таких как нитрилотриуксусная кислота (трилон), этилендиаминтетрауксусная кислота [251,250].

Разделение скандия от иттрия и лантана можно проводить и на катионите амберлите JR - 100 Н. [274].

Для отделения скандия от редкоземельных элементов, циркония, железа, титана, алюминия, кальция предложено проводить сорбцию на катионите Дайон SK в Н-форме с последующим избирательным извлечением скандия солянокислым раствором роданида аммония, в котором он образует комплекс $Sc(CNS)_2Cl$. Последовательность десорбции элементов 1 мол. раствором роданида аммония в 0,5 мол. растворе соляной кислоты следующая: алюминий, титан, цирконий, скандий. Оставшиеся на колонке редкоземельные элементы и торий извлекают 2 мол. раствором роданида аммония в 0,5 мол. соляной кислоте [248].

В качестве десорбента при использовании катионита Бю-Раг AG 80W x 8 применяют растворы серной кислоты [288,286].

Отделение скандия от тория и урана может быть произведено и на анионитах за счет того, что коэффициент распределения тория и урана выше, чем скандия. Сорбцию проводят из 2-3 мол. раствора нитрата магния на сильноосновном анионите Даякс-1-х8. Десорбцию скандия проводят раствором нитрата магния, а уран и торий вымывают 2,4 мол. раствором соляной кислоты [248].

Отделение урана и железа от скандия проводили также из солянокислых растворов, содержащих 7 мол. HCl сорбцией их на сильно основном анионите IRA - 400 после предварительной обработки его 7 мол. раствором соляной кислоты. При этом наблюдалась полная сорбция урана и железа, а торий и скандий оставались в растворе. [276].

Путем подбора кюнита и десорбента можно произвести тонкую очистку окиси скандия от многих примесей. Общим недостатком ионообменных методов является их небольшая производительность по сравнению с другими методами, большой объем водных растворов и значительный расход реактивов.

Возгоночные методы

Скандий образует мало легколетучих соединений, поэтому возгоночные методы в технологии скандия применяются редко.

Рядом авторов проверена возможность очистки скандия возгонкой ацетилацетонатов [235, 266, 227]. Ацетилацетонат скандия получается при осаждении из водных растворов аммиачным раствором ацетилацетоната. Температура плавления этого соединения 18°C , сублимация его в вакууме наблюдается при более низкой температуре. Ацетилацетонат скандия не разлагается даже при 360°C , в отличие от редкоземельных элементов, циркония и гафния [273].

Метод очистки скандия возгонкой ацетилацетонатов был проверен на продукте состава (в %): $\text{Sc}_2\text{O}_3 \sim 70$; $\text{ZrO}_2 \sim 8$, $\text{ThO}_2 \sim 9$; $\text{Y}_2\text{O}_3 \sim 2$; $\text{Yb}_2\text{O}_3 \sim 7$; [235]. Ацетилацетонат, полученный из раствора, высушивали и сублимировали при температуре 170°C в вакууме, создаваемом ртутным насосом. В результате был получен продукт, содержащий 0,2–0,3% окиси иттрия, содержание других примесей было ниже чувствительности анализа (0,1% окиси). Извлечение скандия в возгон составило $\sim 70\%$.

При этом методе, железо, алюминий и бериллий полностью сопутствуют скандию.

Сублимацию ацетилацетонатов скандия следует рассматривать как процесс, который можно использовать в основном в лабораторных масштабах.

Возгонка хлоридов скандия, по-видимому, более перспективна с точки зрения промышленного применения, особенно в связи с широким развитием в настоящее время процессов хлорирования различного сырья.

При этом методе очистка скандия от многих элементов может оказаться эффективной. Отделение примесей может происходить как при хлорировании (возгонке), так и при конденсации, за счет разницы в температурах кипения хлоридов скандия и элементов примесей (табл. 47) [169, 160].

Таблица 47

Температура кипения хлоридов некоторых элементов

Соединение	TiCl_4	ZrCl_4	Fe_2Cl_6	Al_2Cl_6	MnCl_2	ThCl_4	ScCl_3	LaCl_3	YCl_3	FeCl_2
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	188,1	331	320	176,1	1231	920	967	1750	1503	1012

Как видно из данных таблицы 47, скандий можно четко отделить от титана, циркония, редкоземельных элементов, кальция, магния. Пользуясь значительной разницей в давлении паров хлоридов скандия и тория (рис. 27), Мейер [263] применил фракционную сублимацию хлоридов для разделения этих элементов.

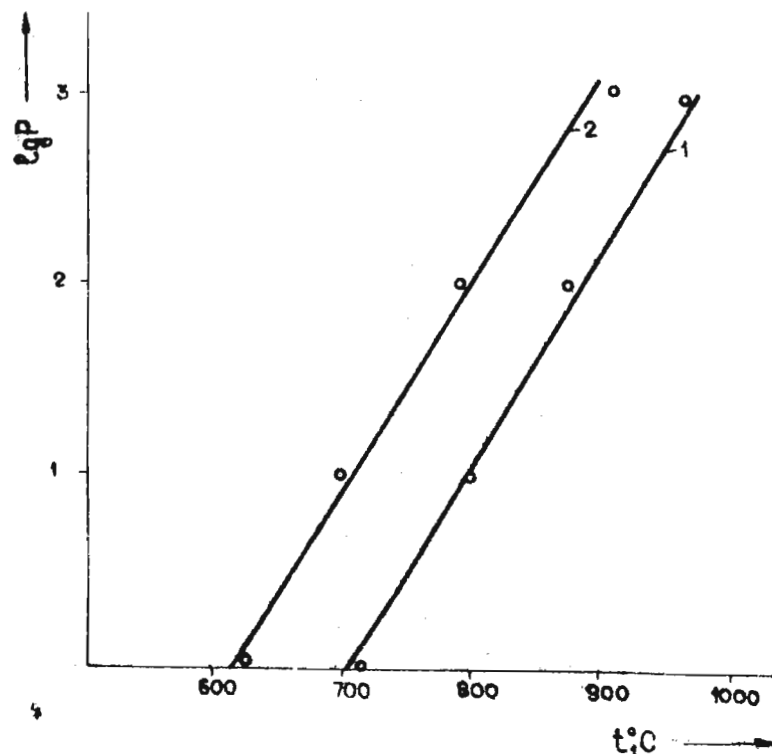


Рис. 27. Давление паров хлоридов скандия и тория.

Фишер и Бок [238] применили метод хлорирования хлором и хлористой серой в присутствии восстановителя для очистки черновой окиси скандия, содержащей окись циркония (8–9%) и сумму редких земель ($\sim 12\%$), и при фракционной конденсации получили рентгеноспектрографически чистый хлорид скандия.

Петру, Гаек и Прохазка [271] хлорировали черновую скандиевую концентрат, представлявший из себя технический фтористый

скандий, в котором содержалось много кремния, около 27 % скандия, около 1 % алюминия, вольфрама, олова и незначительные концентрации железа, марганца, магния, кальция и других элементов. Скандиевый концентрат прокаливали при температуре 600–700°C и смешивали с очищенным углем. Хлорирование проводили хлором при температуре до 1100°C. Сконденсировавшийся хлорид скандия растворяли в воде и осаждали оксалат. Окись скандия, полученная при прокалке оксалата, содержала 10–2 % кальция, 10–2 % железа и следы других элементов.

Для получения соединений скандия чистотой 99,99 % также используется комбинация описанных выше методов, причем некоторые из них повторяются несколько раз.

Так, Массоне [280] получил окись скандия чистотой 99,99 %, проводя следующие операции: двухкратное осаждение тартрата аммония-скандия, четырехкратная экстракция роданида скандия диэтиловым эфиром, осаждение гидрооксида, очистка солянокислого скандиевого раствора селективным осаждением хлоридов редкоземельных элементов и алюминия и в заключение очистка от примесей на анкионите.

М.Л.Навтанович с сотрудниками [115] для очистки окиси скандия чистотой 99 % применили последовательно одностадийную экстракцию циркония 2,5 %-ным трибутилфосфатом из 8 н соляной кислоты, затем осаждение скандия тиосульфатом натрия и, наконец, оксалатную очистку. В результате они получили окись скандия чистотой более 99,99 %, в которой содержались следующие примеси (в %):

Si – 0,0020, Ca – 0,0030, Mg – 0,0030, Al – 0,0030, Fe – 0,0020
Ti – 0,0050, Zr – 0,0050, Yb – 0,0002, Sm – 0,001.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТОВ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СКАНДИЯ

В предыдущих разделах рассматривались химические свойства скандия и поведение его соединений при отдельных технологических операциях.

При извлечении скандия из различных видов сырья используют те или иные из ранее описанных операций.

В качестве примера приводится несколько технологических схем, разработанных применительно к извлечению скандия из отходов уранового производства, шлаков от выплавки олова и ферровольфрама и скандийсодержащих шлаков при производстве чугуна.

Получение окиси скандия из отходов от производства урана

При кислотном выщелачивании урановых руд на заводе в Солт-Лейк-Сити [257,258] содержащейся в них скандий переходит в раствор, где концентрация его составляет 0,001 г/л (по окиси). При экстракции урана 0,1 М раствором подцилфосфорной кислоты в керосине скандий переходит в органическую фазу и накапливается в ней до 0,1 г/л. Вместе с ним в органической фазе концентрируются титан и тантал. Реэкстракцию этих компонентов проводят из органической фазы к водной, раствором 10 н. Полученный фторидный кек содержит 6,6 % скандия и 1,9 % тория. Часть скандия вместе с титаном переходит в водный раствор фторидов, из которого аммиаком осаждают гидроксиды. Технологическая схема переработки скандиево-ториевых руд показана на рис.28.

Основными операциями в этой схеме являются гидролитическая очистка от тория, тантала, ниобия, осаждение оксалатов скандия и экстракционная очистка окиси скандия, полученной в результате оксалатного осаждения. Разработанная технология позволяет получить окись скандия чистотой 99,99 %.

Для извлечения урана из руд плато Колорадо используют экстракцию его из сернокислых растворов аз-2-этилгексилфосфорной кислотой. Для очистки экстракта от примесей, накапливающихся в нем при обороте, применяют обработку его содовым раствором. Полученный при этом железистый кек содержит зна-

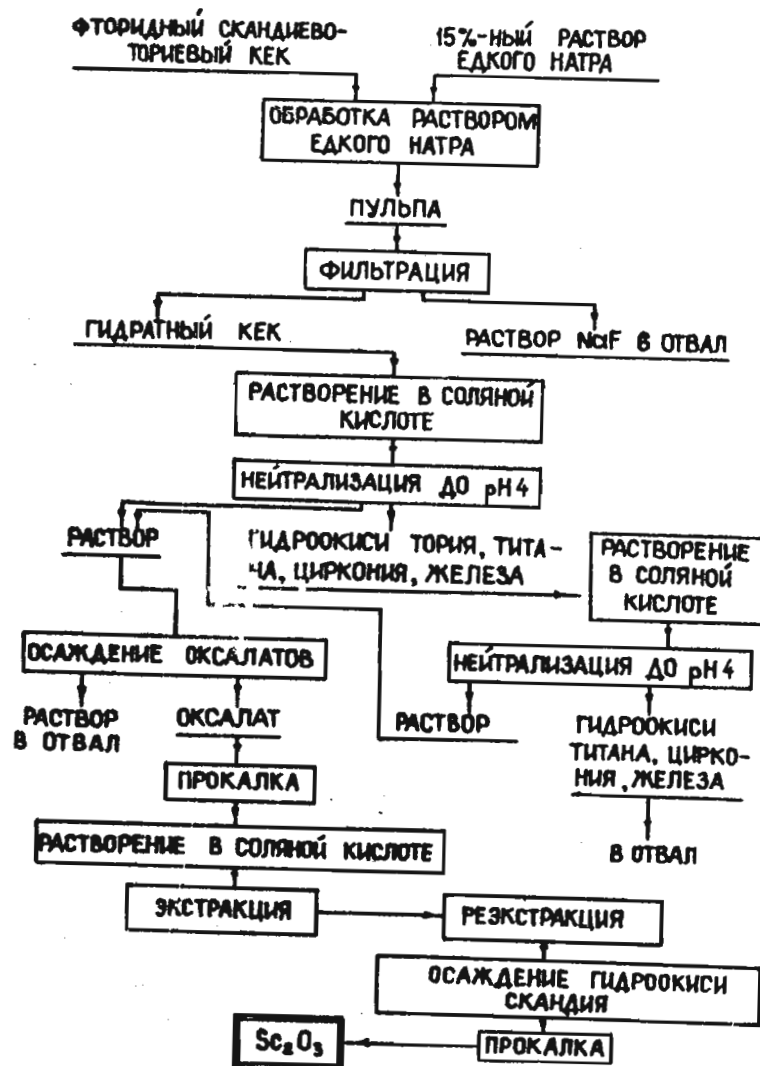


Рис.28. Технологическая схема переработки скандиево-ториевого кек.

чительные количества скандия. Средний состав его следующий (в %): Sc - 0,14; Th - 0,14; Ti - 0,3; U_3O_8 - 24; Fe - 38.

Технологическая схема разработанная для извлечения скандия из этого продукта состоит из следующих основных операций [276]:

- 1) Обжиг кек при 250°C ;
- 2) выщелачивание 5 мол. серной кислотой при температуре 90°C ;
- 3) восстановление железа сернистым газом в присутствии активированного угля;
- 4) экстракция скандия первичным алкиламином γ М-Т (10% раствор в керосине) в 2 стадии при отношении фаз О:В=1:5,7;
- 5) реэкстракция скандия 2 мол. соляной кислотой в 4 стадии при отношении фаз О:В = 4:1;
- 6) концентрирование раствора осаждением гидроокисей аммиаком и растворение их в минимальном объеме крепкой соляной кислоты;
- 7) отделение урана сорбцией его на анионите γ РА-400 из 7 мол. раствора соляной кислоты;
- 8) отделение скандия от тория экстракцией тиоцианатного комплекса скандия метилизобутилкетонам при кислотности раствора, равной pH 1,7;
- 9) реэкстракция скандия 1 мол. раствором азотной кислоты и осаждение из реэкстракта оксалата скандия;
- 10) сушка и прокалка оксалата с получением окиси скандия чистотой 99,6%.

Общее извлечение скандия по схеме составляет 90%.

Аналогичная технология была применена и для извлечения скандия из вольфрамитов, содержащих 0,058% Sc [276]. В обоих случаях в первых операциях схемы основной задачей было получить первичный богатый скандиевый продукт. Дальнейшие операции проводили для последовательной очистки скандия от урана и железа (сорбцией на анионите), тория (экстракцией тиоцианатного комплекса скандия метилизобутилкетонам) и других примесей (осаждением оксалатов).

В таблице 48 приводятся расход реагентов при получении 1 кг скандия из железистого кек.

Стоимость серной кислоты и сернистого газа, расходуемых в первых операциях схемы составляет 80% от стоимости других реагентов при получении чистой окиси скандия. Поэтому для значительного удешевления окиси скандия необходимо снижать затраты на реагенты в голове процесса.

Таблица 48

Реагент	Расход в кг на 1 кг скандия	Реагент	Расход в кг на 1 кг скандия
серная кислота	790	тиоцианат натрия	27
сернистый газ	158	метилизобутилкетон	0,02
первичный амин	1 л	азотная кислота	5
УМ-Т в керосине			
соляная кислота	48	щавелевая кислота	3
аммиак	21		

Получение окиси скандия из шлаков оловянной плавки

Извлечение скандия из шлаков от выплавки чернового олова может осуществляться несколькими методами. На рис. 29 приведена технологическая схема, разработанная М.Л.Навановичем и А.С.Черняком с сотрудниками и проверенная в промышленных условиях [113, 207].

После выщелачивания скандийсодержащих шлаков в соляной кислоте раствор имеет следующий состав (в г/л): Sc - 0,2-1,0; Ti - 0,8-3; Si - 0,1-0,2; Ca - 11-30; Sn - 0,1-1; Al - 3,5; Mg - 0,5-1,6; Zn до 2,0; Fe - 0,5-2,0; W - 0,03, HCl - 110.

Экстракцию скандия из этих растворов производят 0,3 М раствором д-2-ЭГФК в керосине при отношении объема водного раствора к органической фазе ($B:O$) = 10:1.

После экстракции содержание скандия в рафинате не превышает 0,01 г/л. Органическую фазу после экстракции промывают последовательно 4 раза 12-15%-ной соляной кислотой при отношении $B:O$ = 1:1, а затем 4 раза 45%-ной серной кислотой при отношении $B:O$ = 1:1.

Резэкстракцию скандия проводят концентрированной плавиковой кислотой при отношении $B:O$ = 1:2.

Полученный фторид скандия отделяют центрифугированием. Органическую фазу после выделения скандия вновь направляют на экстракцию.

Фторид скандия обрабатывают раствором едкого натра для перевода в гидроксид.

Содержание окиси скандия в прокаленной гидроксиде составляет 40-80%. Для получения чистой окиси скандия проводят осаждение оксалатов.

Технологическое извлечение по переделу экстракция - про-

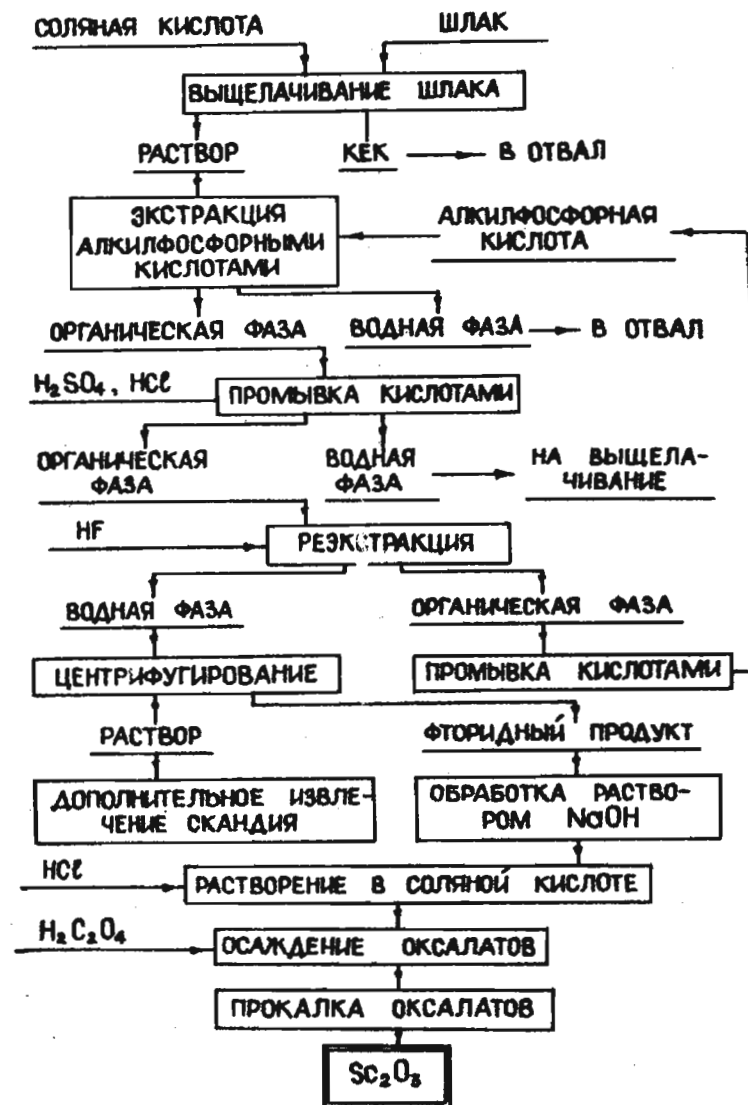


Рис. 29. Технологическая схема получения окиси скандия из шлаков оловянного производства.

мывка органической фазы составляет 93,7%. При реэкстракции 15% скандия остается в органической фазе. Прямое извлечение в окись скандия составляет 75%.

Получение окиси скандия из шлаков от выплавки ферровольфрама

Растворы, полученные при кислотном выщелачивании шлака, содержат много железа и марганца и поэтому для выделения из них скандия с успехом может быть использован фторидный метод. Технологическая схема извлечения скандия приведена на рис.30 [185,186].

По этой схеме выщелачивание шлака проводят 18%-ной соляной кислотой при отношении Ж:Т, равном 4:1, и температуре 80-90°C. Из раствора скандий осаждают кремнефторидом натрия при pH=2 и расходе, равном 50% от количества, необходимого для осаждения кальция. Фторидный продукт сульфатируют, растворяют в воде и из раствора едким натром осаждают гидроокиси при pH=10. Содержание окиси скандия и редких земель в них составляет 6 и 13% соответственно (в расчете на сухое вещество). После оксидативной очистки и осаждения гидратов аммиаком получен скандиево-редкоземельный продукт, содержащий 30-33% окиси скандия и около 70% суммы редких земель с общим извлечением из шлака 76,5%.

Для перевода фторидного продукта в растворимое состояние его можно обработать раствором едкого натра [186]. При этом исключаются операции осаждения гидроокисей раствором едкого натра, которую проводят для отделения алюминия.

Извлечение скандия из шлаков производства чугуна

Для извлечения скандия из шлаков состава (в %): MgO - 1,8; CaO - 34,1; CaF_2 - 22,4; BeO - 0,7; Al_2O_3 - 22,8; Fe_2O_3 - 1,4; SiO_2 - 24,8; Sc_2O_3 - 0,06 - Л.Н.Комиссаровой с сотрудниками разработана технологическая схема, включающая несколько операций щелочной и карбонатной обработки, а также экстракцию роданидов скандия эфиром или ацетофеноном и осаждение оксалатов с получением окиси скандия чистотой 99,99% [89,74].

Аналогичная технологическая схема разработана Л.Н.Комиссаровой и Л.Ф.Борисенко [74] для извлечения скандия из пироксенитов, содержащих (в %): SiO_2 - 50, Fe_2O_3 - 10, MgO - 15, CaO - 20, Al_2O_3 - 1,5, Sc_2O_3 - 0,016.

Разложение пироксенита проводили сплавлением с едким натром. Гидратный осадок растворяли в 18%-ной соляной кисло-

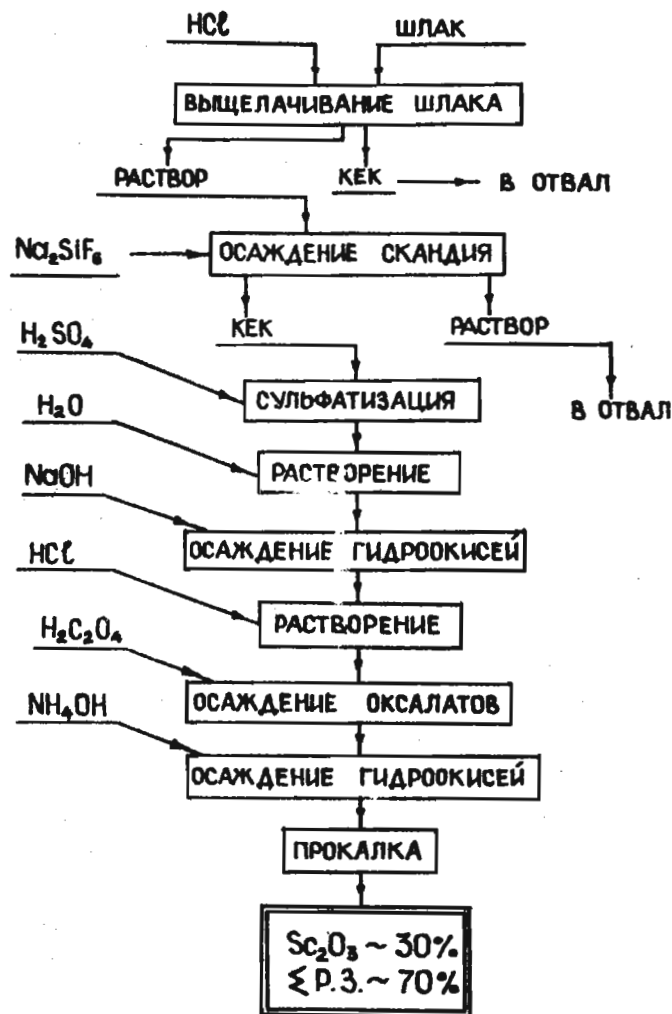


Рис.30. Кремнефторидная схема извлечения скандия из шлаков от выплавки ферровольфрама.

те. Полученный раствор нейтрализовали аммиаком до pH=2 и вливали в 20%-ный раствор соды. Содовый раствор подкисляли, кипятили для удаления CO₂ и осаждали гидроокиси. Содержание скандия в этом продукте составляло 4-7% Sc₂O₃ при извлечении 80-90%. Основными примесями в нем был алюминий, кальций, титан и цирконий. Основными операциями при дальнейшей переработке гидратного продукта были роданидная экстракция и осаждение оксалатов. Чистота полученной окиси скандия составляла 99,99% при общем извлечении из исходного пироксенита 70%.

Получение металлического скандия

Получение многих редких элементов, в том числе и скандия, в виде металлов или сплавов является отдельной областью металлургии, не связанной практически с химической технологией этих металлов.

Скандий в металлическом виде может быть получен восстановлением его галогенидов кальцием, магнием, калием или электролизом расплавленных солей.

Впервые скандий был получен в 1937 г. Фишером с сотрудниками [236] электролизом безводного хлорида скандия в расплаве хлоридов калия и лития при 700-800°C с жидким цинковым катодом. Из полученного сплава, содержащего 2% скандия, при отгонке цинка был получен металлический скандий в виде губки.

Металлический скандий может быть получен дистилляцией из предварительно полученных сплавов скандий-цинк, скандий-магний при восстановлении смеси хлоридов кальцием или магнием [250,84].

Применяют также прямое восстановление фтористого или хлористого скандия кальцием при нагреве шихты в молибденовом или танталовом тигле до температуры 800-900°C в атмосфере аргона [163,281,166]. Для отделения металла от шлака продукты реакции нагревают в том же тигле, где происходило восстановление до температуры 1600°C, при которой происходит их расплавление и разделение на слой металла и шлака [163].

Отделение шлака и избыточного количества восстановителя можно произвести и химическим методом - обработкой порошкообразных продуктов реакции водой и едким натром с последующей сушкой в вакууме (10⁻⁴ мм рт.ст.). Перед плавкой порошкообразный скандий прессовали в таблетки и прогревали при температуре 500-600°C в вакууме (10⁻⁵ - 10⁻⁶ мм рт.ст.). Плавка осуществлялась в дуговой печи с водоохлаждаемым медным поддоном и подвижным вольфрамовым электродом.

Чистота плавленного металлического скандия, полученного после химической обработки порошкообразного металла, состав-

ляла 97-98% [166].

Для получения скандия чистотой более 99% производится дистилляция его в высоком вакууме (10⁻⁵ - 10⁻⁶ мм рт.ст.) при температуре 1500-1700°C [163,281,166,222].

АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТОВ НА СКАНДИЙ

Для контроля процессов при технологических операциях анализ различных продуктов на содержание скандия, проводится химическим или спектральным методом в зависимости от содержания в продукте.

Для скандия известен ряд колориметрических [13,144,25,247,269,6,143,121] и флуориметрических [93,216] реакций. Однако они обладают малой специфичностью и требуют отделения скандия почти от всех компонентов, присутствующих в пробе. Поэтому при низких содержаниях скандия предпочитают спектральный анализ различных продуктов [142].

При значительных содержаниях скандия (несколько процентов, несколько десятков процентов) его анализируют методом комплексометрического титрования [142,277,206]. Этот метод тоже не специфичен, так как определению по нему мешают цирконий, торий, редкие земли, алюминий, железо. Повысить избирательность комплексометрических реакций можно регулированием pH раствора и подбором индикаторов. В качестве индикатора применяют ализарин S, кониеноловый, оранжевый, метилтимоловая синь, мурексид. Последний из них обладает большей избирательностью. Комплексометрическому определению скандия с мурексидом мешают медь, никель, железо, торий и цинк. После отделения железа экстракцией эфиром из 8 н. раствора соляной кислоты и тория осаждением нитратов скандий определяется комплексометрическим титрованием при pH=2-2,6 с индикатором мурексидом [206].

Для анализа малых содержаний скандия и для анализа окиси скандия на примеси применяют спектральный эмиссионный метод анализа порошкообразных проб, иногда с предварительной химической их обработкой (спектрохимический анализ) [142,98]. Наибольшее применение среди них получили методики с возбуждением спектров с помощью электрической дуги переменного или постоянного тока, а также с помощью искры переменного тока или импульсной искры.

Количественное определение скандия производят относительным методом, т.е. методом сравнения со стандартным элементом, которым может быть лантан, цирконий, ванадий и др. [142,98,34,76]. Для определения используют аналитические пары линий:

Sc 2552,4 Å - Zr 2550,7 Å;
 Sc 3353,7 Å - La 3376,32 Å;
 Sc 2552,4 Å - V 2574,52 Å;
 Sc 2560,28 Å - V 2574,52 Å;

В целях исключения наложения на линии скандия линий мешающих элементов анализ проводят на спектрографе с высокой разрешающей способностью - ДФС-8 (дифракционная решетка 1200 штр/мм). При анализе проб на скандий в качестве источника возбуждения может быть использован низкоточный стабилизированный плазменный источник света (плазмотрон), позволяющий определять скандий в растворе в пределах от 0,01 г/л до 20 г/л [35,78,8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Абубакиров С.А., Фаворская Л.В. В сб. "Технология минерального сырья", Алма-Ата, КазИМС, 1966, стр.3.
2. Аксельруд Н.В. Укр.хим.журн., 1961, № 4, стр.431.
3. Аксельруд Н.В. Успехи химии, т.32, 1963, № 7, стр.800.
4. Аксельруд Н.В., Фялков Я.А. Укр.хим.журн., т.XV, 1960, стр.256.
5. Алимарин И.П., Павлоцкая Ф.И. В кн. "Редкоземельные элементы", Изд. АН СССР, стр.1958, стр.182.
6. Алимарин И.П., Фадеева В.И. "Вестн. Моск. ун-та", Химия, 1963, № 4, стр.87.
7. Амброжий М.Н., Дворникова Л.М. Ж.неорг.хим., т.XI, вып.9, 1966, стр.5153.
8. Артамонов Г.П., Грановский З.И., Кока П.А. "Докл.межвузовской научной конференции по спектроскопии и спектральному анализу", Томск, 1960, стр.10.
9. Архангельский И.В., Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Тертерин Э.Г. Ж.неорг.хим., т.XII, вып.7, 1967, стр.1756.
10. Бабаева Г.А., Бухалова Р.А. Ж.неорг.хим., т.XI, вып.8, 1966, стр.1959.
11. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворе, Киев, АН Укр.ССР, 1955.
12. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов, Л., Госхимиздат, 1960.
13. Белопольский М.П., Гумбар К.К., Попов К.П. "Заводская лаборатория", т.28, 1962, № 8, стр.921.
14. Беляев А.И. Металлургия легких металлов. М., Metallurgizdat, 1949.
15. Бенеславский С.И. "Цветные металлы", 1957, № 1, стр.93.
- 15-а. Бережко П.Г., Коровин С.С., Петров К.И., Резник А.И.

Ж.неорг.хим., т.ХШ, вып.4, 1968, стр.1058.

16. Влешинский С.В., Харакоз А.Б., Мукин И.П., Бабенко В.Г., Чалова Е.П. "Изв.АН Кирг.ССР, сер.естеств. и хим.наук", т.У, вып.4, 1963.
17. Бондарев Д.Е. Неорганические материалы. "Изв. АН СССР", т.П, 1960, № 8, стр.1004.
18. Бондарев Д.Е., Басихин Ю.В. "Докл.АН СССР", т.148,1963, № 2, стр.385.
19. Борисенко Л.Ф. В кн. "Вопросы минералогии, геохимии и генезиса месторождений редких элементов" (Труды ин-та минер. геохимии и кристаллохимии редких элементов, вып.2), Изд. АН СССР, 1959, стр.78.
20. Борисенко Л.Ф. Основные черты геохимии, минералогии, генетические типы месторождений. Изд-во АН СССР, 1961, стр.430.
21. Борисенко Л.Ф., Каганович С.Л. "Цветные металлы", 1958, № 3, стр.222.
22. Борисенко Л.Ф., Лизунов Н.В., "Геохимия" 1958, № 3, стр.222.
23. Борисенко Л.Ф., Лизунов Н.В. "Геохимия", № 1, 1959, стр.64.
24. Борисенко Л.Ф., Комиссарова Л.Н. "Докл. АН СССР", т.135, 1960, № 2, стр.430.
25. Брудзь В.Г., Титов В.И., Осико Е.П., Дранкина И.А., Смирнова К.Д. "Ж.анал.хим.", т.17, 1962, № 5, стр.508.
26. Бурксер Е.С., Горный Г.С., Ивантишин М.Н., Кульская О.А. Материалы по геохимии скандия. Киев, Изд.АН УССР, 1956, стр.141.
27. Буслаев Ю.А. "Ж.неорг.хим.", т.УП, вып.5, 1962, стр.1204.
28. Былин Д.И., Кудинов Б.З. "Цветные металлы", 1963, № 2, стр.49.
29. Вакс А.Ш., Пепеляева Е.А., Гиредмет. Сб. научных трудов, т.1, 1959, стр.548.
30. Вакс А.Ш., Пепеляева Е.А. Гиредмет. Сб. научных трудов, т.1, 1959, стр.582.
31. Верятин У.Д., Маширев В.П., Ряблев Н.Г., Тарасов В.И., Рогозкин Б.Н., Коробов И.В. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник под общей ред. А.И.Зефирова, М., Атомиздат, 1965.
32. Вьюхина А.С., Дмитриева Л.П. "Цветные металлы", 1965, № 10, стр.49.
33. Глазов А.Н. "Разведка и охрана недр", 1956, № 4, стр.55.
34. Грановский Э.Н. "Заводская лабор." т.XXXI, № 8, стр.982.
35. Грановский Э.Н., Худайбердиев К.К., Соколова Е.А. Тезисы докл. ХУ1 совещания по спектроскопии, И., Изд-во, "Наука", 1965, стр.25.
36. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Изд. 3., Изд-во "Химия", М.-Л., 1966.
37. Гольдшмидт В.М., Петерс К.К. В кн. В.М.Гольдшмидт. Сборник статей по геохимии редких элементов. пер. с нем. и англ., М.-Л., ГОНТИ, 1938, стр.53.
38. Горный Г.Я. "Укр.хим.ж.", 1957, № 6, т.23, стр.792.
39. Горный Г.Я. "Геологический ж.", т.21, 1961, № 5, стр.95.
40. Гребенщикова В.И., Прокудина А.Ф. В сб. "Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов", М.-Л., "Наука", 1965, стр.103.
41. Гинейдер К.А. "Проблемы современной металлургии", 1960, № 2 (50) стр.53.
42. Даймонд Р.М. Экстракция в аналитической химии и радиохимии. И.Л.М., 1961.
43. Дарвин Дж., Балдери Дж. Бериллий. Пер.с англ. под ред. М.Б.Рейфмана. Изд. И.Л.М., 1962.
44. Добеш Д. "Цветные металлы", 1957, № 5, стр.60.
45. Дулькина А.С. "Труды геологической геологии рудных месторождений. Петрография, минералогия и геохимия". АН СССР, вып. 46, 1960, стр.3.
46. Дунай Ш. "Цветные металлы", 1955, № 6, стр.57.
47. Дюваль К. Сб.перев. по аналитической химии скандия под ред. Ю.И.Книпович, М., 1958, стр.90.
48. Евстропьев К.С., Яхкин А.К., Генрих М.С. Инф.бюллетень отд. научно-техн. информ. ГОИ, 1959, № 2 (37), стр.108.
49. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Левин Е.Е., Алексеев Е.М. Производство ферросплавов. М., Металлургиздат, 1957.

50. Зазубин А.И., Лебедев Б.П. *Металлургическая и химическая промышленность Казахстана*. ГНТК, Сов.Мин.КазССР, 1959, № 3, стр.40.
51. Зазубин А.И., Баршевская А.Н., Потапова Г.М. "Труды института металлургии и обогащения". Изд. "Наука" АН КазССР, Алма-Ата, т.ХХУ, 1967, стр.3.
52. Зайцев Б.Е., Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г., Хаяси Тэцу. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.10, 1967, стр.2614.
53. Зезянов С.П., Ильичев В.А. "Известия высших учебных заведений серпичная металлургия", 1966, № 5, стр.65.
54. Зеликман А.Н. *Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана*. М., Металлургиздат, 1960.
55. Зеликман А.Н., Нерезов В.М. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.3, 1967, стр.768.
56. Золотов Ю.А. *Экстракция внутрикомплексных соединений*. М., Изд-во "Наука", 1968.
57. Золотов Ю.А., Серякова И.В., Карякин А.А., Грибов Л.А., Зубрилин М.Е. "Докл. АН СССР", т.145, 1962, стр.100.
58. Иванов-Эмин Б.Н., Гридасова Р.К. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.2, 1967, стр.381.
59. Иванов-Эмин Б.Н., Гридасова Р.К. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.10, 1967, стр.2800.
60. Иванов-Эмин Б.Н., Гридасова Р.К., Ежов А.И. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.2, 1967, стр.506.
61. Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г., Ремизов К.Г., Ежов А.И., "Ж.неорг.хим." т.Х1, вып.3, 1966, стр.511.
62. Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г., Хаяси Тэцу, Ежов А.И. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.10, 1967, стр.2895.
63. Иванов-Эмин Б.Н., Нисельсон Л.Н., Иволгина А.Г. "Ж.неорг.хим.", т.У, вып.12, 1960, стр.2841.
- 63-а. Иванов-Эмин Б.Н., Борзова Л.Д., Зайцев Б.Е., Мекес-Фишер М. "Ж.неорг.хим.", т.ХШ, вып.8, 1968, стр.2238.
64. Иванов-Эмин Б.Н., Остроумов Э.А. "Ж.неорг.хим.", т.14, вып.7, 1944, стр.772.
65. Иванов-Эмин Б.Н., Остроумов Э.А. "Ж.неорг.хим.", т.1У,

вып.1, 1959, стр.71.

66. Иванов-Эмин Б.Н., Сусанина Т.Н., Ежов А.И. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.1, 1967, стр.23.
67. Иванов-Эмин Б.Н., Сусанина Т.Н., Огородникова Л.А., "Ж.неорг.хим.", т.Х1, 1966, № 3.
68. Каленов А.Д. "Разведка и охрана недр", 1959, №6, стр.1.
69. Каленов А.Д., Либерман Р.М. Скандий. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып.68, М., Госгеолтехиздат, 1959.
70. Калита А.П. *Редкоземельные пегматиты Алакуртти и Приладожья (АН СССР ин-т минер., геох. и кристаллохимии ред.элементов)*. Изд-во АН СССР, 1961.
71. Карелин В.В., Несмеянов А.П., Приселков Ю.А. "Докл. АН СССР", т.144, 1962, № 2, стр.352.
72. Карпачева С.М., Смелов В.С., Верещагин Ю.И., Давыдов И.В., Москалева В.Г., Рыжов М.Н., Страхова А.В. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.7, 1967.
73. Кисляков И.П. *Металлургия редких металлов*. М., Металлургиздат, 1967.
74. Коган В.И., Названова В.А. Скандий (экономический анализ) АН СССР, М., 1963.
75. Козлова В.А. "Уч.зая.Центр.н.-и. ин-т оловяной промышленности", 1966, № 2, стр.63.
76. Кока П.А., Малиновская А.Ф., Осипенко Т.В. "Доклады симпозиума комиссии по спектроскопии АН СССР по применению плазмотрона в спектроскопии", Фрунзе, 1963.
77. Комарь В.П., "Ж.неорг.хим.", т.1, вып.6, 1959, стр.1243.
78. Комиссарова Л.Н. В кн. Скандий. Сб.переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой И.Л.М., 1958, стр.5.
79. Комиссарова Л.Н., Борисенко Л.Ф., Шадкий М.В. "Ж.неорг.хим.", т.ХХХУШ, 1965, № 2, стр.242.
80. Комиссарова Л.Н., Красноярская А.А., Гулия В.Г. "Ж.неорг.хим.", т.1Х, 1964, № 2, стр.477.
81. Комиссарова Л.Н., Мельников П.П. "Ж.неорг.хим.", т.1Х, вып.6, 1966, стр.1262.

82. Комиссарова Л.Н., Мельников П.П., Кравцов Р.П., Спицын В.И. "Ж.неорг.хим.", т.ХІ, 1966, стр.428.
83. Комиссарова Л.Н., Покровский Б.И. "Докл.АН СССР", т.149, 1963, № 3, стр.559.
84. Комиссарова Л.Н., Покровский Б.И. "Ж.неорг.хим.", т.ІХ, вып.10, 1964, стр.2277.
85. Комиссарова Л.Н., Покровский Б.И., Грановский Ю.В., Шап-лыгин И.С. "Ж.неорг.хим.", т.ХІ, вып.1, 1966, стр.151.
86. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып. 5, 1967, стр.1365.
87. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Спицын В.И. "Ж.неорг.хим.", т.УШ, вып.5, 1963, стр.1884.
88. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Тетерин Э.Ф. "Ж.неорг. хим.", т.ХП, вып.10, 1967 .
89. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Зазубин А.И., Саврукова Г.Д., Спицын В.И. В кн. "Разделение близких по свойствам редких металлов", М., Metallurgizdat, 1962, стр.155.
90. Кононенко И.Р., Толстомятова Д.А., Баландин А.А. "Извес-тия АН СССР, сер.хим.", 1963, № 11, стр.1890.
91. Коренман И.М. "Ж.общ.хим.", т.ХХУ, 1955, № 13.
92. Коренман И.М., Зеглядинова Н.В. "Ж.неорг.хим.", т.ХІ, вып.12, 1968, стр.2774.
93. Коренман И.М., Старостин Г.И. "Изв.высших учебн. завед." Химия хим.технологии, т.4, 1961, № 4, стр.561.
94. Крип'якевич П.У., Кузьма Ю.В., Протасов В.С. "Доповіді АН УРСР", 1963, № 4, стр.492.
95. Кузнецов В.И. Успехи химии, т.23, 1954, стр.5.
96. Кузнецов В.А. В сб.Итоги науки и техники. Metallurgia цветных и редких металлов". М., 1966, стр.5, 1968, стр.6.
97. Кутек Ф. "Ж.неорг.хим.", т.ІХ, вып.12, 1964, стр.2784.
98. Кульская О.А., Вдовенко О.Ф. В сб. "Химические, физико-химические методы исследования руд редких и рас-сеянных элементов", М., Госгеолтехиздат, 1961, стр.135.
99. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их по-тенциалы в водных растворах. И.Л., 1954.
100. Лахтин Г.А., Решетников Н.И., Поляков В.К. "Бюллетень ЦНИИОлово" Новосибирск, 1962, № 1, стр.34.
101. Левин И.С., Ворсина И.А., Азаренко Т.Г. "Изв.Сиб.отд. АН СССР, сер.хим.наук", 12, вып.5, 1967, стр.24.
102. Лебедев Б.Н., Зарубин А.И. Metallургическая и химичес-кая промышленность Казахстана. ГНТК, Сов.Мин. КазССР, Алма-Ата, 1959, № 3, стр.40.
103. Меерсон Г.А., Зеликман А.Н. Metallургия редких метал-лов. М., Metallurgizdat, 1955.
104. Мельников П.П. Автореферат диссертация на соискание уче-ной степени кандидата химических наук. МГУ, 1967.
105. Меньков А.А., Комиссарова Л.Н., Симанов Ю.П., Спицын В.Т "Докл.АН СССР", т.141, 1961, № 2, стр.364.
106. Metallургия циркония (под ред.В.Ластмана и Ф.Керде) Пе-ревод с англ. под ред. Г.А.Меерсона и Ю.В.Гагаринского И.Л., 1959.
107. Миллер В.Л., Иванов А.И. "Цветные металлы" 1963, № 2, стр.45.
108. Москалькова Э.А., Толмачев Ю.М. "Тр.радиового ин-та им. В.Г.Хлопина", т.УП, Химия и геохимия, Изд-во АН СССР, 1956, стр.141.
109. Навтанович М.Л. Научные труды Иргиредмета. М., Госгор-техиздат, вып.11, 1963, стр.257.
110. Навтанович М.Л., Черняк А.С. В сб. "Редкоземельные эле-менты" М., Изд.АН СССР, 1958, стр.67.
111. Навтанович М.Л., Черняк А.С. "Ж.прикл.хим.", т.ХХХУ, вып.4, 1962, стр.730.
112. Навтанович М.Л., Черняк А.С. В сб. "Технология добычи и обработки руд". Науч.труды ИРГИРЕДМЕТ. М., Изд-во "Недра" вып.12, 1965, стр.307.
113. Навтанович М.Л., Черняк А.С., Сутырин Ю.Е. "Ж.прикл. хим.", т.ХХХУШ, 1965, № 2, стр.345.
114. Навтанович М.Л., Черняк А.С., Шермет В.В. "Ж.неорг. хим.", т.ХІ, вып.1, 1966, стр.184.

115. Навтанович М.Л., Шермет В.В., Сутырин Ю.Е., Черняк А.С. В сб. "Добыча и обработка руд редких, цветных и благородных металлов", научн. труды ИРГИРЕДМЕТА. М., Изд-во "Недра", вып.13, 1965, стр.390.
116. Нарсеев В.А. В кн. "Геология, геохимия и минералогия месторождений редких элементов Казахстана", КазИМС, Алма-Ата, 1966, стр.115.
117. Никитин Б.А. Избранные труды АН СССР, М.-Л., 1956.
118. Никифорова Г.А., Фаворская Л.В., Пономарев В.Д. "Труды КазИМСа, Алма-Ата, вып.7, 1962, стр.253.
119. Никифорова Г.А., Фаворская Л.В., Пономарев В.Д. "Труды КазИМСа". Алма-Ата, вып.7, 1962, стр.258.
120. Никифорова Г.А., Фаворская Л.В., Пономарев В.Д. "Труды ин-та метал. и обогащ. АН КазССР", 1964, № 8, стр.85.
121. Олосова С.П., Кунцева Г.К. "Ж.анал.хим.", т.20, 1965, № 8, стр.802.
122. Ормонт В.Ф. Структура неорганических веществ. М.-Л., 1950.
123. Остроумов Э.А. Новые методы химического анализа с применением органических оснований. 1952, Госгеол-издат, М.
124. Питерский А.И., Бокова Р.Г., Романова А.Д. Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. Сб.ГНТК КазССР, Алма-Ата, 1960, № 4, стр.84.
125. Пеннард Д.Ф., Ферис Ж.П., Грей П.Р., Мэзон П.В. В кн. "Скандий". Сб.переводов под ред.Л.Н.Комиссаровой М., И.,Л., 1958, стр.87.
126. Пляскин И.Н. В сб. "Ионнообменные и экстракционные методы в химико-обогащительных процессах" Изд-во "Наука", 1965, М.
127. Пономарев В.Д., Сажин В.С., Ни Л.П. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. Изд-во "Металлургия", 1964, М.
128. Пономарев В.Д., Ни Л.П., Сажин В.С. "Цветные металлы", 1960, № 5, стр.44.
129. Полухин Е.Н. "Оптико-механическая промышленность", 1961, № 3, стр.40.

130. Поляченко О.Г., Новиков Г.И. "Ж.неорг.хим.", Т.УШ, вып.12, 1963, стр.2819.
131. Применение спектроскопии в химии. Сб. под ред. Я.М.Варшавского 1959, М.,И.,Л.
132. Принсгейм П. Флуоресценция и фосфоресценция. М.,И.,Л., 1951.
133. Протасов В.С., Гладышевский Б.И. "Кристаллография", т.9, 1964, № 2, стр.267.
134. Протокол заседания 22С. В кн. "Применение радиоактивных изотопов и продуктов деления в научных исследованиях и промышленности. (Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии, состоявшейся в Женеве 8-20 авг., т.15, 1955), М., Машгиз, 1957, стр.274.
135. Путмен, Джефферсон. В кн. "Применение радиоактивных изотопов и продуктов деления в научных исследованиях и промышленности". М., Машгиз, 1957, стр.179.
136. Пушкина Г.Я., Комиссарова Л.Н. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.10, 1967, стр.2852.
137. Пушкина Г.Я., Комиссарова Л.Н. "Ж.неорг.хим.", т. 8, вып.6, 1963, стр.1498.
138. Резниченко В.А., В кн. "Титан и его сплавы", вып.1Х. Металлургия и химия титана. АН СССР, 1963, стр.3.
139. Романова А.Д., Фаворская Л.В. В сб. "Технология минерального сырья". КазИМС, Алма-Ата, 1966, стр.33.
140. Романова А.Д., Фаворская Л.В., Пономарев В.Д. "Изв.АН КазССР, сер.техн. и хим.наук", вып.3, 1963, стр.48.
141. Романова А.Д., Фаворская Л.В., Пономарев В.Д. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.4, 1967, стр.996.
142. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Методы определения и анализа редких элементов. АН СССР, М., 1961, стр.128, 151, 152.
143. Рябчиков Д.И., Савин С.В., Ледков Ю.М. "Ж.анал.хим.", т.19, 1964, № 10, стр.1210.
144. Савин С.В. "Заводская лаборат.", т.29, 1963, № 2, стр.131.
145. Савинская Я.С., Гуревич М.А., Калабукова С.В. "Ж.неорг.хим.", т.5, вып.10, 1960, стр.2300.
146. Савинская Я.С., Творогов Н.Н., Калабукова С.В., Брыки-

- на Л.С. "Ж.неорг.хим.", т.УП, вып.9, 1962, стр.2029.
147. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. "Ж.неорг.хим.", т.У1, вып.5, 1961, стр.1253.
 148. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В., Маркова И.А., Наумкин О.П. Сплавы редкоземельных металлов. Изд. АН СССР, 1962, стр.227.
 149. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Наумкин О.П. Успехи физ. наук, т.ХХ1Х, вып.2, 1963, стр.263.
 150. Саймонс Дж. Фтор и его соединения. Перевод под ред.Кну-нича т.1, П, И.Л.М., 1956.
 151. Самоделов А.П. "Бюллетень научно-техн. инф.ЦНИИОлово", 1962, № 2, стр.43.
 152. Самоделов А.П. "Научно-техн. бюллетень ЦНИИОлово". Но-восибирск, № 3, 1964, стр.44.
 153. Самоделов А.П. Радиохимия, т.У1, вып.3, 1964, стр.286.
 154. Самоделов А.П. "Ж.неорг.хим.", т.Х, 1965, № 9, стр.2180.
 155. Самоделов А.П., Меркулов А.Г., Берсенева Г.Т. "Уч.запис-ки н.-и. и-га оловян.пром", 1964, № 2, стр.46.
 156. Самоделов А.П., Гинтер Г.Т. Бюллетень научно-техн.инф. ЦНИИОлово, Новосибирск, № 4, 1961, стр.47.
 157. Самсонов Г.В., Макаренко Г.Н., Косолапова Т.Я. "Докл. АН СССР", т.144, 1962, № 5, стр.1062.
 158. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.И. Металлургия титана. 1964, Изд. "Металлургия".
 159. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов (скан-дий, иттрий, лантан), т.1 и 2. Томск, Изд.Томско-го ун-та, 1959.
 160. Серебренников В.В., Алексеенко Л.А. Курс химии редкоче-мельных элементов. Томск. Изд. Томского ун-та, 1963.
 161. Силина Г.Ф., Зарембо Ю.И., Бертина А.Э., Бериллий. Хими-ческая технология и металлургия. Под ред. В.И.Спи-нча. Атомиздат, 1960.
 162. Сонгина С.А. Редкие металлы. М., 1964. Металлургиздат.
 163. Спеддинг Ф.К., Даан А.Х. В кн. "Редкоземельные метал-лы". Сб.статей М., Изд-во И.Л., 1957, стр.298-314.

164. Спицын В.И. "Изв. АН СССР, отд.хим.наук", 1960, № 8, стр.1325.
165. Спицын В.И. "Изв.АН СССР, отд.хим.наук", 1958, № 11, стр.1298.
166. Спицын В.И., Комиссарова Л.Н., Меньков Д.А. "Докл.АН СССР", т.139, 1961, № 4, стр.906.
167. Спицын В.И., Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. "Ж.неорг.хим.", т.У, вып.10, 1960, стр.2223.
168. Способ получения стекла, содержащего скандий. Пат.ПНР, кл.32, в 3/28, № 50164 15/12.65. РЖ.Химия силикатные материалы, 1966. Реф. 13М140П.
169. Справочник химика, т.1, М., Госхимиздат, 1962.
170. Справочник химика. т.П., М., Госхимиздат, 1962.
171. Справочник химика т.Ш, Изд-во "Химия", 1965, стр.213.
172. Старик И.Е. Основы радиохимии. М.-Л., Изд.АН СССР, 1959.
173. Суворовская Н.А., Кузнецова Ю.С. В сб. "Ионообменные и экстракционные методы в химико-обогащительных процессах". М., Изд-во "Наука", 1965.
174. Тананаев И.В., Голубев О.Ф. "Изв. АН СССР, сер. Неорга-нические материалы", т.П, 1966, № 8, стр.1097.
175. Тананаев И.В., Голубев О.Ф. "Изв. АН СССР, сер. Неорга-нические материалы". т.П, 1966, № 8, стр.1403.
176. Терентьева К.Ф. Редкие элементы в бокситах. вып.6, М., Госгеолтехиздат, Геология месторождений редких элементов. 1959.
177. Торопов Н.А., Васильева В.А. "Ж.неорг.хим.", т.УП, вып.8, 1962, стр.1938.
178. Трунов В.К., Анашина Н.П., Комиссарова Л.Н. "Ж.неорг. хим.", т.ХП, вып.10, 1967, стр.2656.
179. Фаворская Л.В., Абубакиров С.А., Вдовкина М.И. В сб. Технология минерального сырья, КазИМС, Алма-Ата, 1966, стр.61.
180. Фаворская Л.В., Абубакиров С.А. Тезисы докладов Всесо-юзной межвузовской научной конференции по теории процессов цветной металлургии. Алма-Ата, 1968, стр.246.

181. Фаворская Л.В., Агаркова Н.А., Зайко В.П. *Металлургическая и химическая промышленность Казахстана*. ЦИНТИ, ГНТК, КазССР, № 1, 1959.
182. Фаворская Л.В., Кока Т.Н., Романова А.Д. В сб. "Технология минерального сырья". Алма-Ата, КазИМС, 1966, стр.54.
183. Фаворская Л.В., Никифорова Г.А. "Труды КазИМСа" Алма-Ата, вып.3, 1960, стр.354.
184. Фаворская Л.В., Никифорова Г.А. "Труды КазИМСа", вып.6, Алма-Ата, 1961, стр.239.
185. Фаворская Л.В., Никифорова Г.А., Гурьева А.И. *Металлургическая и химическая промышленность Казахстана*. Научно-техн.сб. № 4, Алма-Ата, 1960, стр.45.
186. Фаворская Л.В., Никифорова Г.А., Гурьева А.И. "Труды КазИМСа", Алма-Ата, вып.5, 1961, стр.269.
187. Фаворская Л.В., Питерский А.И. *Производительные силы Центрального Казахстана (Труды научной сессии), т.4. Металлургия черных и цветных металлов и химия угля*. 1959, стр.223.
188. Фаворская Л.В., Преснецова В.А., Мулдагулова А.Д. "Изв. АН КазССР, сер.хим.наук", вып.4, 1964, стр.23.
189. Фаворская Л.В., Преснецова В.А. В кн. "Технология минерального сырья". КазИМС, Алма-Ата, 1966, стр.8.
190. Фаворская Л.В., Преснецова В.А. Тезисы докладов Всесоюзной межвузовской научной конференции по теории процессов цветной металлургии. Алма-Ата, 1968, стр.209.
- ✓ 191. Фаворская Л.В., Преснецова В.А. О влиянии циркония, алюминия, железа и титана на осаждение фторида скандия. "Ж.прикл.химии." (в печати), 1969.
192. Фаворская Л.В., Преснецова В.А., Кока Т.Н., Романова А.Д., Вайнбергер Г.Н. Тезисы докладов Всесоюзной межвузовской научной конференции по теории процессов цветной металлургии. Алма-Ата, 1968, стр.270.
193. Фаворская Л.В., Преснецова В.А., Путилин Ю.М., Байбеков М.К., Воробьев Л.И., Чикоданов А.И. Выделение скандия из хлоридных растворов экстракцией трибутилфосфатом. "Ж.прикл.химии" (в печати), 1969.

194. Фаворская Л.В., Романова А.Д. "Ж.неорг.химии", т.Х1, вып.5, 1966, стр.1227.
195. Федоров И.А., Балакаева Г.А. "Ж.неорг.химии", т.Х, вып.5, 1965, стр.1258.
196. Федоров И.А., Балакаева Г.А. "Ж.неорг.хим.", т.Х, вып.9, 1965, стр.2006.
- 196-а. Федоров Н.Я., Петров Е.С. "Изв.Сиб.отд. АН СССР, сер. Хим.наук", № 3, вып.1, № 11, вып.3, 1964.
197. Федоров Н.Я., Петров Е.С. Способ получения алюмо-скандиевых лигатур. Авт.свид.СССР, кл.40с 3/20 (С 22), № 197979, заяв. 17/07.65 опубл. 17/07.67. РЖ.Мет. № 3, реф. 3Г143, 1968.
198. Фишер В., Штейнхаузер О. Хормани Е. В кн. *Скандий*, сб. перев. под ред.Л.Н.Комиссаровой, М.,И.Л., 1958, стр.218.
199. Фомин В.В. *Химия экстракционных процессов*. Атомиздат, 1960.
200. Хазин Л.Г. *Двуокись титана*. ЦИИН Цветн.металлургия ГНТК Сов.Мин. ССР, 1960.
201. Хан О. *Прикладная радиохимия*. М., Госхимиздат, 1947.
202. Хлопин В.Г. *Избранные труды*, т.1, АН СССР, М.-Л., 1957.
203. Цинк-сульфидные фосфоры, чувствительные к инфракрасным лучам Пат.США, 2798854 9/УП.1957, С.А. 51, № 18, 1968, 1957.
204. Цирконий и гафний. Требования промышленности к качеству Минерального сырья. Справочник для геологов. Вып.45.М., Госгеолгиздат, 1959.
205. Цывина Б.С., Конькова О.В. "Заводская лабор.", т.ХХУ, 1959, № 12, стр.1430.
206. Чалова Е.П., Блешинский С.В. "Ж.неорг.хим.", т.Х, вып.8, 1955.
207. Черняк А.С., Клещенко Н.С., Корытин М.И., Смирнов Г.И., Иванов О.П., Дружина Г.Я., Шерстов В.Я., Яковлев М.А. В сб. "Развитие гидрометаллургических процессов и расширение областей применения экстракции, сорбции и ионного обмена в цветной металлургии". 4, П.Центр.ин-т информации и технико-экономических исследований цветной металлургии. М., 1968.

208. Черняк А.С., Навтанович М.Л. "Ж.прикл.химии", т.ХХХІУ, вып.1, 1960, стр.916.
209. Черняк А.С., Навтанович М.Л. "Ж.прикл.хим." т.ХХХУШ, 1965, № 2, стр.345.
210. Черняк А.С., Навтанович М.Л., Шермет В.В. Научн.труды Иргиредмета, вып.11, 1963, стр.252.
211. Чулаев В.Ф., Пушкина Г.Я., Комиссарова Л.Н., Слицын В.И. "Ж.неорг.хим.", т.ХП, вып.11, 1967, стр.2899.
212. Шацкий В.М., Комиссарова Л.Н., Слицын В.И. "Ж.неорг.хим.", т.УП, вып.10, 1962, стр.2294.
213. Шлейфер П. В сб. "Стеклообразное состояние", т.Ш, вып.4, Минск, 1964, стр.84.
214. Шубников А.В., Флинт Е.Е., Бокій Г.Б. Основы кристаллографии. Изд. АН СССР, 1940.
215. Шербина В.В. Особенности геохимии скандия и типы его месторождений (ВИМС, Геология месторождений редких элементов, вып.8). М., Госгеолтехиздат, 1960, стр.57.
216. Шербов Д.П., Ловчи А.Х. В сб. "Редкоземельные элементы", М., АН СССР, 1963, стр.362.
217. Экстракция (теория, применение, аппаратура). Сб.статей под ред. А.П.Зефирова. М., Атомиздат, вып.1, 1962.
218. Экстракция (теория, применение, аппаратура). Сб.статей под ред. А.П.Зефирова, М., Атомиздат, вып.2, 1962.
219. Яцмирский К.Б. В сб. "Спектроскопические методы в химии комплексных соединений". Под ред.В.М.Вдовенко. Изд-во "Химия", М.-Л., 1964.
220. Яцмирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., 1959, стр.118.

221. Allen R.J., Pullman B.J., AMDEL Bull., 1967, N°2, p.57
222. Allen R.J., Pullman B.J., AMDEL Bull., 1968, N°5, p.52
223. Beandry B.J., Daane A.H., J.Less-Common Metals, 1964, v.6, N°4, p.322
224. Beck G., Mikrochemie ver Mikrochimica Acta, 1948, Bd.34(1), s.62
225. Beck G., Mikrochemie ver Mikrochimica Acta, 1949, v.34(3), p.282
226. Borchard J., J.Chem.Phys., 1963, v.39, p.504
227. Boulander Ch., Urbain G., Comptes rendus, 1443 (1922). Цит.по /261/
228. Canning R.G., Proc.Australas Inst.Mining and Metallurgy, 1961, N°198, p.113
229. Chaudron G., Rev.aluminium, 1961, N°228, p.755; РММет., 1962, № 4, реф.И 342
230. Chlorine from waste. New Scientist, 1962, v.15, N°295
231. Corbett J.D., Ramsey B.N., J.Inorg.chem., 1965, v.4, N°2, p.260
232. Daane A.H., Scandium. В кн. Rare Metals Handbook, 2 ed. N.-Y.-London, 1961, p.441
233. Eilersten Donald E., Bull.Bur.Mines, 1965, N°630, p.789-792. РММет., 1966, № 8, реф. 8Г98
234. Escherich R., Metall, 1961, v.21, N°3, s.231
235. Fischer W., Bock R., Z.anorg.chem., 1942, Bd.249, H.2, s.146
236. Fischer W., Brünger K., Grieneisen H., Z.anorg.allgem. chem., 1937, Bd.231, H.1/2, S.54
237. Fischer W., Buhler G., Z.anorg.allgem.Chem., 1956, Bd.285, N°3-6, S.156. В кн.: "Скандий". Сб.переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, М., 1958

238. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H., Z.anorg.Chem., 1959, Bd.242, H.2, S.161
239. Fischer W., Werner H.E., Z.anorg.allgem.Chem., 1961, Bd.312, N°3-4, S.221
240. Fischer W., Wernet J., Zumbusch-Pristerer. Z.anorg.Chem., 1949, Bd.258, N°3-5, S.157
241. Fricke R., Seitz A., Z.anorg.Chem., 1947, Bd.255, H.1/3, S.13
242. Geiselman D., Less-Common Metals, 1962, v.4, N°4, p.362
243. Geller S., Williams H.J., Sherwood R.C., J.Chem.Phys., 1961, v.35, N°5, p.1908
244. Hájek B., Z.Chem., 1963, Bd.3, N°5, S.194
245. Hamaguchi Hiroshi, Hikawa Ikako, Kuroda Rokuro. J.Chromatog., 1965, 18, N°3, p.556-563; РЖХим., 6Г54, 1966
246. Hamaguchi Hiroshi, Kuroda Rokuro, Aoki Korekazu, Sugisita Ryuitiro, Onuma Naoki, Talanta, 1963, 10, febr., 153-162; РЖХим., 14Г61, 1964
247. Hamaguchi Hiroshi, Kuroda Rokuro, Sugisita Ryuitiro, Onuma Naoki, Shimizu Tsuneo. Analyt.Chim.Acta, 1963, v.28, N°1, p.61
248. Iya V.K., C.r.Acad.Sci., 1953, t.236, N°6. В кн.: "Скандий". Сб.пер.под ред.Л.Н.Комиссаровой, М., ИЛ, 1958, стр.83
249. Iya V.K., Comptes rendus, 1953, v.236, 608-610. В кн.: "Скандий". Сб.пер.под ред.Л.Н.Комиссаровой, ИЛ, М., 1958, стр.83
250. Iya V.K., J.des Recherches du CNRS, 1956, N°35, p.91. В кн.: "Скандий". Сб.пер. под ред.Л.Н.Комиссаровой, ИЛ, М., 1958
251. Iya V.K., Lorigers I., Comptes rendus, 1953, v.237, 1413. В кн.: "Скандий". Сб.пер. под ред.Л.Н.Комиссаровой, ИЛ, М., 1958

252. Kilpatrick M., Pokras L., J.Electrochem.Soc., 1953, 100 (2), p.85. В кн.: "Скандий". Сб.пер.под редакцией Л.Н.Комиссаровой, ИЛ, М., 1958
253. Klein M.J., Bernays P.M., J.Amer.Chem.Soc., 1951, v.73, p.1364
254. Kraus A., Nelson F., Smith G., J.Phys.Chem., 1954, 58 (1), 11-17. В кн.: "Скандий". Сб.пер. под редакцией Л.Н.Комиссаровой, ИЛ, М., 1958
255. Kuhlman C.W., Lang G.P., US Pat. N°3013859, 19.XII.1961; РЖМет., 1963, № 2, 2Г164П
256. Kury J.W., Paul A.D., Hepler L.G., Connick R.E., J.Amer.Chem.Soc., 1959, v.81, N°16, p.4185
257. Lash L.D., Ross J.R., Mining Engng, 1961, v.13, N°8, p.967
258. Lash L.D., Ross J.R., J.of Metals, 1961, v.13, N°8, p.555-558
259. Lindernan G.B., Slag detection in steel sheets of platen, US Pat.2680900, 15.VI.1954; С.А., 1954, N°18, 10524h
260. Massonne I., J.Pract.Ch., 1961, 14, N°4-6
261. Mellor J.W., A comprehensive treatise on inorganic and Theoretical Chemistry, 1929, v.5, London
262. Mellor J.W., A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 1929, v.7, London
263. Meyer R.J., Z.anorg.Chem., 1907, 60, S.134. Цит.по /261/
264. Meyer R.J., Z.anorg.Chem., 1914, 86, 265. Цит. по /261/
265. Moeller F., Kremers H.E., J.Phys.Chem., 1944, v.48, p.395
266. Morgan G.T., Moss H.W., J.Chem.Soc., London, 1914, 189. Цит. по /261/
267. Morris D.F.C., Sutton K.I., Chem.Soc., Japan, Bull., 1967, v.40, N°4, p.786

268. Nowotny H., Auer-Welsbach H., *Monatsh.Chem.*, 1961, Bd. 92, N°1, S.198
269. Onishi Hiroshi, Banks Charles V., *Analyt.Chim.Acta*, 1963, v.29, N°3, p.240. *РХИМ.*, 8Г72, 1964
270. Petru F., Hajek B., Zavorka J., *Chemicke Listy*, 1957, 51(1), S.21. В кн. "Скандий". Сб.пер.под редакцией Л.Н.Комиссаровой, ИЛ, М., 1958
271. Petru F., Hajek B., Prochazka V., *Chemicky Promysl*, 1957, roc 7/32, cis.5, 230
272. Peppard D.F. et al. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 1959, v.10 (3-4) p.216
273. Pina de Rubies, *Comptes rendus*, 1925, 181, 108. Цит. по /261/
274. Radhakrishna P., *Anal.Chim.Acta*, 1953, 8(2), p.140
275. Rankama K., Sahama Th.G., *Geochemistry*, Chicago, 1950, p.511-517. В кн.: "Скандий". Сб.пер.под редакцией Л.Н.Комиссаровой, ИЛ, М., 1958
276. Ross J.R., Schack C.H., *US Bureau of mines, Report of Invest.*, №6580, 1965
277. Sandal Satendra, *Microchim.J.*, 1965, v.9, N°1, p.38. *РХИМ.*, 3Г81, 1966
278. Shigematsu Tsunenobu, Tabushi Masayuki, Matsui Masakazu, *Bull.Inst.Chem.Res. Kyoto Univ.*, 1962, 40, N°5-6, p.381
279. Shoblaske R.V., Tani B.S., Shasonov M.G., *Trans.Metallurg. Soc., AIME*, 1964, v.230, N°1, p.248
280. Singer E., Podd D.B., Guinn V.P., *Industr.and Engng.Chem.*, 1957, v.49, N°1, p.11; C.A., 1957, v.51, N°7, 5393e
281. Spedding F.H., Daane A.H., Wakefield G., Dennispn D.H., *Trans.Metallurg.Soc. AIME*, 1960, v.218, N°4, p.608
282. Spencer A. Schilling, *Engng.Mining.J.*, 1967, v.168, N°2, 145
283. Sterba-Bohm J.S., *Z.Electrochem*, 1 14, v.20, p.289. *Инт. по /261/*
284. Sterba-Bohm J.S., Sterba-Bohm J.P., *Collection*, 1960, v.1, p.8
285. Strelow F.W., *J.S.Afric.Chem.Inst.*, 1963, 16, N°2, p.38; *РХИМ.*, 14Г67, 1964
286. Strelow F.W., Bothma C.J., *Analit.Chem.*, 1964, 36, N°7, p.1217; *РХИМ.*, 24Г59, 1964
287. Tateda Akire. *Bull.Chem.Soc.Japan*, 1965, 38, N°2, p.165; *РХИМ.*, N 2, 2B64, 1966
288. *Titania.Bergversnytt*, 1966, 14, N°1, p.6-7 (Норв.); *Рамет.*, № 8, реф. 8Г60, 1967
289. Todd D.B., Wilson W.B., *Industr.and Engng.Chem.*, 1957, v.49, N°1, p.20
290. *Tracing Catalyst. Chem.and Engng.News*, 1957, v.35, N°4, p.76
291. Vickery R.C., *J.Chem.Soc.*, 1955, N°1, p.245
292. Vickery R.C., *J.Chem.Soc.*, 1955, N°1, p.251
293. Vickery R.C., *J.Chem.Soc.*, 1955, N°1, p.255
294. Vickery R.C., *J.Chem.Soc.*, 1956, N°8, p.3113
295. Vickery R.C., Sedlacek R., Ruben A., *J.Chem.Soc.*, 1959, p.498; C.A., 1959, v.53, N°12, 11074d
296. Vickery R.C., *The Chemistry of yttrium and Scandium. Oxford-London - New-York*, 1960
297. Zintel E., Udgard A., *Z.anorg.und allgen.Chem.*, 1939, 240, N°12

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	3
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКАНДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ.....	4
ПРИМЕНЕНИЕ СКАНДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ.....	30
СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ СКАНДИЯ.....	36
Содержание скандия в различных видах минерального сырья.....	38
Поведение скандия в основном производстве при переработке скандийсодержащих руд и концентратов.....	43
Поведение скандия при гидрометаллургической переработке вольфрамитовых концентратов.....	43
Поведение скандия при пирометаллургической переработке вольфрамитовых концентратов.....	43
Поведение скандия при переработке цирконовых концентратов.....	45
Поведение скандия при переработке берилловых концентратов.....	52
Поведение скандия при переработке бокситов.....	53
Поведение скандия при переработке урановых руд....	55
Поведение скандия при переработке железных руд...	56
Поведение скандия при переработке титанового сырья	57
Поведение скандия при переработке руд редких земель.....	58
Поведение скандия при сжигании углей.....	59
РАЗЛОЖЕНИЕ СКАНДИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ВЫДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРА.....	60
Осадительные методы.....	62
Экстракционные методы.....	62
Экстракция скандия аминами.....	62
Ионообменные методы.....	62
ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОЙ ОКИСИ СКАНДИЯ.....	66
Осадительные методы.....	66
Экстракционные методы.....	104

	Стр.
Ионообменные методы.....	107
Возгоночные методы.....	110
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТОВ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СКАНДИЯ.....	113
Получение окиси скандия из отходов от производства урана.....	113
Получение окиси скандия из шлаков от выплавки ферровольфрама.....	118
Извлечение скандия из шлаков производства чугуна	118
Получение металлического скандия.....	121
АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТОВ НА СКАНДИЙ.....	122
ЛИТЕРАТУРА.....	124

Лада Владимировна Фаворская
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СКАНДИЯ
Редактор А.И.Олейников

Подписано к печати 12.УШ.1969 г. Формат 60х84/16.
Объем 8,6 п.л. УГО2886. Тираж 1000. Цена 85 коп.
Отпечатано на ротапринтере ОНТИ КазИМСа, г.Алма-Ата,
ул. К.Маркса, 105. Заказ № 321