Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті

ӘОЖ: 546.63 (043) Қолжазба құқығында

**ХИМЭРСЭН ХУАНГУЛ**

**Технологиялық ерітінділерден скандийді бөліп алу үшін жоғары сұрыпты заманауи сорбенттер құру**

8D053 – «Физикалық және химиялық ғылымдар» (8D05301-Химия)

Философия докторы (PhD)

дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

| Отандық ғылыми кеңесші:  х.ғ.д., профессор  Джумадилов Т.Қ.  Шетелдік ғылыми кеңесші:  PhD доктор, профессор  Хапонюк Ю.  (Польша) |
| --- |

Қазақстан Республикасы Алматы, 2024

**МАЗМҰНЫ**

[**НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР** 3](#_Toc170208198)

[АНЫҚТАМАЛАР 4](#_Toc170208199)

[БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР 5](#_Toc170208200)

[КІРІСПЕ 6](#_Toc170208201)

[1.ӘДЕБИ ШОЛУ 11](#_Toc170208202)

[1.1 Скандий және оның қосылыстарының қолданылуы 11](#_Toc170208203)

[1.2 Скандийдің шикізат көздері 14](#_Toc170208204)

[1.3 Әртүрлі ресурстардан скандийді алудың металлургиялық процестері 16](#_Toc170208205)

[1.4 Скандийді бөлу және тазарту әдістері 24](#_Toc170208206)

[Әдеби шолуға қорытынды 32](#_Toc170208207)

[2.  ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ 33](#_Toc170208208)

[2.1. Бастапқы материалдардың, ерітінділердің және реагенттердің сипаттамасы 33](#_Toc170208209)

[2.2 Құрылғылар мен жабдықтар. 34](#_Toc170208210)

[2.3 Зерттеу және талдау әдістері 34](#_Toc170208211)

[2.4 Алынған мәліметтерді статистикалық өңдеу 41](#_Toc170208212)

[3. ТӘЖІРИБЕ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ 42](#_Toc170208213)

[3.1 Lewatit CNPLF – АВ-17-8 өндірістік иониттердің бастапқы күйлерінің интерполимерлі жүйедегі электрохимиялық қасиеттеріне әсерін зерттеу 42](#_Toc170208214)

[3.2 «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» интерполимерлі жүйелердің скандий иондарын сорбциялау дәрежесіне бастапқы компоненттердің ісіну дәрежесі мен молярлық қатынасының әсерін зерттеу 49](#_Toc170208215)

[3.3 Катионалмастырғыш шайыр мен анионалмастырғыш шайырдың бастапқы және сорбциядан кейінгі ИҚ, ТГА, ДСК және ЭДС сипаттамалары 54](#_Toc170208216)

[3.4 Lewatit CNP LF - АВ-17-8 интерполимерлі жүйелермен сульфат ерітінділерінен скандий және лютеций иондарын сорбциялау 61](#_Toc170208217)

[3.5 Активтелген Lewatit CNP LF - AB-17-8 интерполимерлі жүйелермен нитрат ерітінділерінен европий және скандий иондарын сорбциялау 67](#_Toc170208218)

[3.6 Lewatit:АВ-17-8 интерполимерлі жүйесінің сорбция дәрежесіне рН әсерін зерттеу 70](#_Toc170208219)

[3.7 Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерімен Lu3+ және Sc3+иондарын бөлу 72](#_Toc170208220)

[3.8 Lewatit CNPLF:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерімен Lu3+ және Sc3+ иондарын бөлу 78](#_Toc170208221)

[ҚОРЫТЫНДЫ 84](#_Toc170208222)

[ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ 85](#_Toc170208223)

[ҚОСЫМША А 95](#_Toc170208224)

НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР

Осы диссертацияда келесі стандарттарға сілтемелер қолданылды:

1. МемСТ 7.1-84 Ақпарат, кітапхана және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Құжаттың библиографиялық сипаттамасы. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.
2. МемСТ 8.417-81 Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Физикалық шама бірліктері.
3. МемСТ 7.1-84 Дереккөздерге сілтеме жасау.
4. МемСТ 4517-87. Реактивтер. Талдау кезінде қолданылатын қосалқы реактивтер мен ерітінділерді дайындау әдістері.
5. МемСТ 23932-90 Е. Зертханалық шыны ыдыс және жабдық.
6. МемСТ 25336-82. Зертханалық шыны ыдыстар мен жабдықтар. Түрлері, негізгі параметрлері және өлшемдері.
7. МемСТ 24104-2001 Зертханалық таразы. Жалпы техникалық талаптар.
8. МемСТ 7584-77. Зертханалық сүзгі қағазы.
9. МемСТ 6709-72 Дистилденген су.
10. МемСТ 28498-90. Термометр.
11. МемСТ 2603-71 Реактивтер. Ацетон.
12. МемСТ 12.1.008-76 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Биологиялық қауіпсіздік. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

# АНЫҚТАМАЛАР

Диссертациялық жұмыста келесі анықтамаларға сәйкес терминдер қолданылды:

**Интерполимерлі жүйе** – екі не одан да көп полимерлерден және ортақ еріткіштен тұратын көп компонентті жүйе.

**Өзара активтену** ‒ полимераралық жүйедегі катион мен анион алмастырғыштардың стационарлық күйден реактивті күйге ауысуын қамтамасыз ететін құбылыс.

**Сорбция** – қатты немесе сұйықтықтың беткі қабатымен газ фазасынан немесе сұйық ерітіндіден затты сіңіру құбылысы.

**Десорбция** – сорбция кезінде сіңірілген заттардың сұйық немесе қатты денеден шығарылуы

**Иондық радиус** – иондық қосылыстардағы атомаралық қашықтықты есептеу үшін қолданылатын сфералық иондардың сипаттамалық өлшемі.

**Конформация** – тізбекті молекуланың бөліктерінің (атомдарының немесе атомдар топтарының) жылулық қозғалыстың әсерінен кеңістікте әртүрлі болып орналасуы.

# БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

**СЖЭ** – сирек жер элементтері

**СЖМ** – сирек жер металдары

**ИП** – интерполимерлі жүйелер

**ИҚ** – инфрақызыл спектроскопия

**ICP-OES** – плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды спектроскопия

**EDS** – энергия диффузиялы рентгендік спектроскопия

**ДСК** – дифференциалды сканерлеуші калориметрия

**χ** – полимердің меншікті электрөткізгіштігі (мкСм/См)

**Kі** – ісіну коэффициенті

**Тк** – кристалдану температурасы

**Тб** – балқу температурасы

**η** – сорбция дәрежесі

**Kd** – иондардың таралу коэффициенті

**β** – иондардың бөліну коэффициенті

# КІРІСПЕ

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы**. Диссертациялық жұмыс өндірістік ион алмастырғыш шайырлар негізінде интерполимерлі жүйелерді құруға, олардың өзара қашықтан әрекеттесу әсерін және скандий иондарына сұрыптылығын зерттеуге бағытталған.

**Диссертациялық жұмыстың өзектілігі.**

Экономика мен технологияның дамуында сирек жер элементтерінің алатын орны ерекше. Олар электронды құрал жабдықтар, автокөлік, аэроғарыш, зымыран өндірісінде, тіпті медициналық диагностикада қолданылады. СЖМ ішінде скандийдің қолдану аясы өте кең. Соңғы екі онжылдықта авиация және ғарыш өнеркәсібі скандийді қолданудың ең перспективалы салаларына айналды. Al−Mg−Sc қорытпалары қарапайым Al және Ti қорытпаларымен салыстырғанда конструкцияның салмағын 15-30%-ға дейін төмендетіп, механикалық және химиялық тұрақтылығын жақсартады. Скандийді қосу бірқатар материалдардың люминесценттік қасиеттеріне оң әсер етеді. Кейбір скандий қосылыстары фосфор тасымалдаушылар (Sc2O3 және ScVO4) компьютер мониторларында ион активатор ретінде қолданылады. Скандиймен тұрақтандырылған цирконий ең жоғары электрохимиялық өнімділікті көрсететін электролиттер қатарына жатады. Скандийді қолданудың тағы бір маңызды бағыты оның қосылыстарымен легирленген мөлдір керамика өндірісі. Скандий қосылыстарымен легирленген мөлдір керамиканы жоғары температурада микроскоптар үшін линзалар ретінде, арнайы лампаларға арналған фитингтер немесе фотоаппаратураға линзалар ретінде пайдалану мүмкіндігі бар. Скандий галогенидтері электротехника өнеркәсібінде қолданылады. ScBr3 және ScI3, сынапсыз металл галогендік шамдарға толтырғыш компоненттер ретінде пайдаланылады. Құрамында скандий бар металлорганикалық қосылыстар органикалық синтез реакцияларында каталитикалық белсенділік көрсетеді. Скандий трифлаты (гептадекафтороктансульфонат, формуласы Sc(SO3CF3)3) органикалық химияда Льюис қышқылы ретінде қолданылады.

Сирек жер металдарына (СЖМ), соның ішінде скандийге сұраныстың артуы, бұл элементтерді минералдардан, өндірістік ерітінділерден экстракциялау және бөлу әдістерін жетілдіруді талап етеді. Гидрометаллургиялық өнеркәсіптерде қазіргі заманауи сорбциялық технологиялар көбінесе тығыз тігілген ионалмастырғыш шайырларды (негізінен шетелде жасалған - сауда белгілері Amberlite, Ambersep, Dowex, Purolite, Lewatit және т.б.) қолдануға бағытталған. Бұл ионалмастырғыш құрылымдардың негізгі кемшіліктері – сұрыптылықтың болмауы (әрбір мақсатты металл үшін белгілі бір ион алмастырғыш қажет), алмасу қабілетін толық қалпына келтіру процесінің ұзақтығы. Осыған орай, бұл зерттеу жұмысының өзектілігі функционалды ион алмастырғыш шайырларды өзара активтендіру (Джумадилов эффектісі) арқылы скандий иондарына сұрыпты интерполимерлі жүйе құруға негізделген.

**Диссертациялық жұмыстың мақсаты** – табиғаты қышқылдық және негіздік функционалды торланған полимерлер негізінде скандий иондарына сұрыпты иониттер мен интерполимерлі жүйелер құру және технологиялық ерітінділерден скандийді бөлудің ғылыми-тәжірибелік негізін әзірлеу

Мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** қойылған:

1. Әлсіз қышқылды катионит Lewatit CNP LF және күшті негізді анионит АВ-17-8 ионалмастырғыш шайырларының бастапқы электрохимиялық және көлемдік – гравиметриялық қасиеттерін зерттеу. Әртүрлі молярлық қатынаста (X:Y) Lewatit CNP LF:АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерін құру.

2. Өңделген интерполимерлі жүйелердің су ортасындағы электрохимиялық қасиеттеріне полимерлердің бастапқы күйлерінің әсерін зерттеу.

3. Молярлық қатынастары әртүрлі Lewatit CNP LF:АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерімен сулы ерітінділерден скандий иондарын сорбциялау процесін зерттеу.

4. СЖМ концентраттарынан скандий және лютеций иондарын сұрыптап бөлудің ғылыми - тәжірибелік әдісін құру.

**Зерттеу нысандары:** функционалды торланған ионалмастырғыш шайырлар Lewatit CNP LF, Amberlite IR120, АВ-17-8, скандий (Sc3+) иондары.

**Жұмыстың ғылыми жаңалығы:**

1. Алғаш рет Lewatit CNP LF, AB-17-8 өндірістік иониттерінің негізінде интерполимерлі жүйелер құрылды және алынған интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық қасиеттері зерттелді.
2. Алғаш рет Lewatit CNP LF:AB-17-8 интерполимер жүйелерінің өзара активтену процесіне полимерлердің бастапқы күйлерінің әсері зерттеліп, сорбция процесі жоғары деңгейде жүретін шарттарға болжам жасалды.
3. Молярлық қатынастары әртүрлі функционалдық полимерлердің сулы ерітінділерден скандий иондарын сорбциялық бөлу процесі бойынша жаңа деректер алынды.
4. Lewatit CNP LF:АВ-17-8 және Amberlite IR120:АВ-17-8 интерполимер жүйелердің сорбциясын зерттеу нәтижесінде жүйенің молярлық қатынастарын өзгерту арқылы, скандийді лютеций иондарынан бөліп алу әдісі анықталды.

**Теориялық және практикалық маңызы.** Диссертацияда Lewatit CNP LF:AB-17-8 интерполимерлі жүйелерінің активтену процесіне полимерлердің бастапқы күйінің әсері және скандий иондарына қатысты сорбциялық қасиеті бойынша зерттеу жұмыстары жүргізілді. Құрғақ және ісінген ион алмастырғыштардан тұратын интерполимерлі жүйелер үшін алынған тәжірибе нәтижелері бір компоненттің бастапқы күйінің өзгеруі ион алмастырғыштар мен ИП жүйелердің электрохимиялық әрекетін өзгертетінін көрсетті. Сондай-ақ өзара активтелген интерполимерлі жүйелердің сорбциялық қасиеттері жеке полимерлердің сорбциялық қасиетіне қарағанда біршама жоғары болды.

Алынған нәтижелер скандий иондарын (СЖМ иондарын) су ортасынан бөліп алудың дамыған технологиясын құруға жаңа мүмкіндіктер беретінін көрсетті.

**Автордың жеке үлесі.** Әдебиет деректерін талдау және қорытындылау, Lewatit CNP LF және АВ-17-8 ионалмастырғыш шайырларының бастапқы электрохимиялық, көлемдік – гравиметриялық қасиеттерін зерттеу, Lewatit CNP LF:АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерін құру, сорбция-десорбция процесін зерттеу бойынша тәжірибелік жұмыстарын жүргізу, алынған нәтижелерді талдау, түсіндіру және тұжырымдау.

З**ерттеудің әдістемелік негізі.** Зерттеу барысында функционалды макромолекулалардың (табиғаты қышқылдық және негіздік ионалмастырғыштар) сулы ортадағы электрохимиялық және көлемдік-гравиметриялық қасиеттерін анықтау үшін кондуктометрия және гравиметрия әдістері қолданылады. Скандий иондарының сорбциясын зерттеуде сорбциялық процесті бақылау үшін фотоколориметриялық және плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды спектрометр қолданылды. Интерполимерлі жүйелердің сорбция процесіне дейінгі және сорбциядан кейінгі үлгілеріне сканерлеуші электрондық микроскоптың көмегімен энергия диффузиялық рентгендік спектроскопия, ИҚ спектроскопия, термогравиметрия және дифференциалды сканерлеуші  калориметрия талдаулары қолданылды. Есептеулерді жүргізу үшін GraphPad Prism бағдарламасының көмегімен алынған нәтижелерді математикалық өңдеудің статистикалық әдістері жүзеге асырылды.

**Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидаттар:**

1. Интерполимерлі жүйедегі бір компоненттің бастапқы күйінің өзгеруі ион алмастырғыштар мен интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық әрекетін өзгертеді. Интерполимерлі жүйелердегі ион алмастырғыштардың физика-химиялық және сорбциялық қасиеттерін зерттегенде компоненттердің бастапқы күйін ескеру қажет екені дәлелденді. ИП жүйелердің өзара активтену барысында құрамындағы ион алмастырғыштардың функционалды топтарының модификациялану дәрежесі потенциометрлік титрлеу әдісімен анықталды: Катиониттің (Lewatit CNP LF) модификациялану дәрежесі 20%, аниониттің (АВ-17-8) модификациялану дәрежесі 60%.

2. Интерполимерлі жүйенің оңтайлы қатынасын (X:Y) анықтау арқылы қышқылдық және негіздік ион алмастырғыштардың сорбциялық қасиеттерін арттыруға болады. Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимер жүйесі 24 сағаттан кейін скандий иондарының ең жоғары сорбциясын келесі молярлық қатынастарда көрсетті: 5,6:0,4 (73%); 5,2:0,8 (58,3%) және 5:1 (56,86%), ал жеке «Lewatit CNP LF» (6:0) үшін сорбция дәрежесі 35%-ға, жеке AВ-17-8 (0:6) үшін 23%-ға тең.

3. Интерполимер жұбындағы бір полимердің мөлшері артқан сайын сәйкесінше екінші полимердің метал ионымен байланысу дәрежесі өсетіні анықталды. Lewatit CNP LF 6:0 қатынасында байланысу дәрежесі 4,16 мг/моль болса, анион алмастырғыштың АВ-17-8 мөлшерін 5 есе арттырғанда катиониттің байланысу дәрежесі 1:5 қатынасында 11,14 мг/мольге дейін көтеріледі. Lewatit CNP LF:AВ-17-8 ИП жүйесі арқылы ерітіндідегі скандийді лютецийден бөліп алу мүмкіндігі бар. Таралу коэффициенттері Kd(6:0)Lu=0,508 мл/мг; Kd(6:0)Sc=1,044 мл/мг; Kd(5:1)Lu=0,575 мл/мг; Kd(5:1)Sc=0,993 мл/мг. Бөлу коэффициенті β**Sc/Lu**=2,055.

4. Күшті қышқылды катионалмастырғыш пен күшті негізді анионалмастырғыш негізінде құрылған  Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерімен Sc3+  иондарынан Lu3+ иондарын оңтайлы бөліп алу әдісі анықталды. Amberlite IR120:AВ-17-8 ИП жүйелерінің барлық қатынасында лютеций иондарының таралу коэффициенті скандиймен салыстырғанда жоғары. 1:5 молярлық қатынасында КdLu=4,185 мл/мг, КdSc =1,1474 мл/мг. Максиалды бөлу коэффициенті βSc/Lu=11,77.

**Жұмыстың талқылануы мен жариялануы**. Диссертациялық зерттеу жұмысының негізгі нәтижелері 12 басылымда жарық көрді, оның ішінде: Web of Science және Scopus мәліметтер базасына енгізілген халықаралық ғылыми журналдарда 2 мақала (Polymers, процентиль 76 және Polymer Bulletin, процентиль 69), ҚР ҒЖБМ Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған журналдарда 4 мақала, халықаралық ғылыми конференцияларда 4 баяндама тезистері жарияланды. Сонымен қатар шетелдік Apple Academic Press баспасының [Advanced Polymer Structures](https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781003352181/advanced-polymer-structures?refId=c4efb60a-9153-4882-ba83-32413d757559&context=ubx) басылымында 1 ғылыми жұмысымыздың нәтижесі жарияланды және ҚР пайдалы үлгіге 1 патент алынды.

Диссертациялық жұмыс нәтижелері мына халықаралық конференцияларда талқыланды: БМТУ-дың 90 жылдығына және Беларусь ғылымының күніне арналған 84-ші ғылыми-техникалық конференция (Минск, 2020); ҚР ҰҒА академигі Е.Е. Ерғожиннің 80 жылдығына арналған «Ғылым, білім, инновациялар: әлемдік трендтер және аймақтық аспектілер» атты Халықаралық симпозиумы (Алматы, 2021); Өзбек-қазақ симпозиумы «Полимерлер ғылымының қазіргі мәселелері» (Ташкент, 2022); Школа химиков государств-участников СНГ (Душанбе, 2023).

**Диссертациялық жұмыстың ғылыми зерттеу жұмыстары мен мемлекеттік бағдарламалармен байланысы.** Диссертациялық жұмыс «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, полимерлер синтезі және физикахимиясы зертханасында «Күкірт қышқылды сілтісіздендірудің концентраттары мен технологиялық ерітінділерінен сирекжер металдарын бөлудің және алудың қазіргі заманғы әдістерін әзірлеу»  (AP14870002, 2022-2024) мемлекеттік гранттық қаржыландыру бағдарламасы аясында орындалды.

Зертханалық талдаулар «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, полимерлер синтезі және физикахимиясы зертханасында, физика-химиялық талдау әдістері және экология зертханасында, сондай-ақ Гданьск Технологиялық университетінің (Польша) «Полимерлер» департаментінің зертханасында орындалды.

**Жұмыстың құрылымы және көлемі.** Диссертациялық жұмыс көлемі 95 бет және стандартты бөлімдерден құралған: нормативтік сілтемелер, анықтамалар, белгілеулер мен қысқартулар, кіріспе, әдебиеттік шолу, тәжірибелік бөлім, тәжірибе нәтижелері және оларды талқылау, оның ішінде 54 сурет, 22 кесте, қорытынды, 143 пайдаланылған әдебиеттер тізімі және қосымша.

# 1.ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Скандий және оның қосылыстарының қолданылуы

Скандий лантаноидтармен және иттриймен бірге лантаноидты кен шөгінділерінде кездесетіндіктен және ұқсас реактивтілігіне байланысты сирек жер элементтерінің қатарына жатады. Скандий 100-ден астам минералдарда кездеседі, бірақ олардың кейбіреулерінде ғана скандийдің жеткілікті концентрациясы бар, соның ішінде торвеитит, гадолинит және эвксенитті атауға болады [1].

Скандий жеңіл салмақты **алюминий скандий қорытпалары** сияқты заманауи технологияларда маңызды металл [2]. Ол алюминий мен оның қорытпаларына тиімді модификатор және ең жақсы қайта кристалдандырғыш болып табылады [3, 4]. Алюминийдің механикалық қасиеттерін жақсартуды алғаш рет Willey Lowell A. анықтап, 0,1–1% скандий қосылған алюминий қорытпасына патент алған [5]. Соңғы екі онжылдықта авиация және ғарыш өнеркәсібі скандийді қолданудың ең перспективалы салаларына айналды. Al−Mg−Sc қорытпаларын аэроғарыш өнеркәсібі үшін пайдалану төмен тығыздыққа (2,65 г см−3, бұл болаттан үш есе төмен), жоғары беріктікке және жұмыс температурасының кең диапазонына (-253-тен +150 °C-қа дейін) кепілдік береді. Al−Mg−Sc қорытпалары қарапайым Al және Ti қорытпаларымен салыстырғанда конструкцияның салмағын 15-30%-ға дейін төмендетуі мүмкін, сонымен бірге жақсы механикалық сипаттамаларды, жылу сипаттамаларын және химиялық тұрақтылықты қамтамасыз етеді. Осы себептерге байланысты 2007 жылы Airbus Scalmalloy® сауда белгісімен Al−Mg−Sc қорытпаларының жаңа буынын жасады. Бұл қорытпаның дәнекерлеу қабілеті өте жақсы және беріктігі жоғары. Сол себепті бұл қорытпа беріктігі өте жоғары экструзиялар жасау үшін пайдаланылуы мүмкін [6]. 1-кестеде скандийдің әртүрлі қорытпалардың қасиетіне әсері сипатталған. Скандийдің алюминий қорытпаларының құрылымына әсер ету механизмдері мына жұмыстарда егжей-тегжейлі қарастырылған [7-9].

Кесте 1 – Скандийдің көпкомпонентті қорытпалардың қасиеттеріне әсері [9].

| **Қорытпа** | **Sc қосудың әсері** | **Қоспа** |
| --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 |
| Al | Дәнді тазарту  Жоғары икемділік  Қайта кристалдануға төзімділік  Коррозияға төзімділік | Al3Sc |
| Al−Ni | Қаттылықтың жоғарылауы  Созылу қасиеттерінің жоғарылауы | AlNi2Sc; Al9Ni2 |
| Al−Si | Дәнді тазарту  Si эвтектикалық модификациясы Ағымдылықтың жоғарылауы  Созылу күшінің артуы | AlSi2Sc2 |

1-кестенің жалғасы

| 1 | 2 | 3 |
| --- | --- | --- |
| Al−Ti | Дәнді тазарту  Иілгіштіктің жоғарылауы  Қысу беріктігінің жоғарылауы | Ti3(Al,Sc); Al3Sc |
| Al−Mg | Коррозияға төзімділік  Электрлік/жылуөткізгіштіктің жоғарылауы | Al3Sc |
| Болат | Біртектіліктің жоғарылауы  Тұтқырлықтың төмендеуі  Беттік керілудің төмендеуі | Sc2O3 |

Скандий қосылыстарына байланысты жарияланған зерттеу жұмыстарын талдау бірнеше негізгі бағыттарды анықтауға мүмкіндік береді. Скандий қосылыстарының қасиеттеріне арналған басылымдардың едәуір бөлігі электронды техника үшін жаңа материалдарды жасауға арналған. Олардың ішінде иондық өткізгіштер, әртүрлі люминесцентті материалдар, ферроэлектриктер, кристалл люминофорлар бар [10-12].

Скандий қатты денелі лазерлердің жұмыс органдары ретінде қолданылатын гранаталар иттрий-скандий-галлий Y2.93Sc1.43Ga.64O12 (YSGG), гадолиний-скандий-алюминий Gd3Sc2Al3O12 (GSAG) және гадолиний-скандий-галий (GSGG) (G3ScG3O12) сияқты **гранат кристалдарының синтезінде** қолданылады [13-15].

Гадолиний-скандий-галий (GSGG) және иттрий-скандий-алюминий (YSAG) гранаттарында скандий катиондарының (Sc3+) болуы гадолиний-галий (GGG) және иттрий-алюминий (YAG) гранаттарымен салыстырғанда гамма-сәулеленуге төзімділікті арттырады. Сонымен қатар, скандий қоспаның ерігіштік шегінің жоғарылауына ықпал етеді. Оптикалық керамика технологияларында скандий гранат құрылымы бар керамиканың вакуумды агломерациялау температурасын төмендететін изовалентті агломерациялық қоспа ретінде пайдаланылуы мүмкін. Сондай-ақ, сирек жер және өтпелі элементтер қосылған гранат торындағы скандий концентрациясының өзгеруі люминесценция жолақтарының ығысуына әкелетіні белгілі болды, бұл берілген хроматикалық координаталары бар люминофорлар мен жарық диодтарын жасау үшін өте маңызды [16-19].

Скандийді қосу бірқатар материалдардың **люминесценттік қасиеттеріне** оң әсер етеді. Кейбір скандий қосылыстары фосфор тасымалдаушылар (Sc2O3 және ScVO4) немесе компьютер мониторларында ион активатор ретінде қолданылады. Күміс пен скандий қоспасымен белсендірілген ZnCdS2 негізінде теледидар дисплейінде қолдануға жарамды қызыл люминесцентті фосфорлар жасалады. Скандий ортованадаты ScVO4 негізіндегі материалдар люминофорлы матрицалар ретінде белсенді қолданылады. Спектрдің жасыл аймағында (ScVO4, λ=510–520 нм) люминесценция спектрі бар люминесцентті экрандар әзірленеді [20, 21].

**Скандиймен тұрақтандырылған цирконий** (ScТZr) ең жоғары электрохимиялық өнімділікті көрсететін электролиттер қатарына жатады. Цирконий негізіндегі электролит қатты оксидті отын ұяшықтарында (ҚООҰ) және қатты оксидті электролиздік ұяшықтарда (ҚОЭҰ) кеңінен қолданылады. Sc3+ катионы мен Zr4+ матрицасы арасындағы жақын иондық радиус құрылымдағы оттегі бос орындарының көптігімен және төмен серпімді деформация энергиясымен жоғары иондық қозғалғыштықты қамтамасыз етеді. Скандий-церий-гадолиний тұрақтандырылған цирконий (SCGZ) иондық өткізгіштігі жоғары цирконий негізіндегі электролиттердің бірі болып табылады [22-24].

Скандийді қолданудың тағы бір маңызды бағыты оның қосылыстарымен легирленген **мөлдір керамика өндірісі**. Ол жоғары температурада және агрессивті ортада жұмыс істейтін құрылғыларда әйнекті алмастыра алады. Скандий қосылыстарымен легирленген мөлдір керамиканы жоғары температурада микроскоптар үшін линзалар ретінде, арнайы лампаларға арналған фитингтер немесе фотоаппаратураға линзалар ретінде пайдалану мүмкіндігі бар [25, 26].

Скандийді қолданудың тағы бір маңызды саласы оның изотоптары негізінде онкологиялық ауруларды емдеуге арналған (позитронды-эмиссиялық томография) **мақсатты радиофармацевтикалық препараттарды** өндіру. Ядролық медицинада қолданылатын радионуклидтердің ішінде скандийдің үш изотоптары (43Sc, 44Sc және 47Sc) ерекше назар аударуды қажет етеді.43Sc және 44Sc позитронды эмиссиялық томографиялық бейнелеу үшін маңызды, ал 47Sc емдік мақсатта қолдануға болатын β– эмитент, ол бір фотонды эмиссиялық компьютерлік томография кескіні үшін пайдалы гамма-сәулелерді шығарады [27-29].

Скандий галогенидтері **электротехника өнеркәсібінде** қолданылады. Сперос, Минаев және Зюзиннің зерттеулері жалпы жарықтандыруға және арнайы шамдарға арналған сынапсыз қызмет көрсететін шамдарды әзірлеуге және жасауға мүмкіндік берді. Скандий галогенидтері, соның ішінде ScBr3 және ScI3, сынапсыз металл галогендік шамдарға толтырғыш компоненттер ретінде пайдаланылады. Өнертабыстың техникалық нәтижелері шамдарды өндіру, пайдалану және сақтаудың экологиялық қауіпсіздігін арттыруды қамтамасыз етті [30-32].

Құрамында скандий бар **металлорганикалық қосылыстар** органикалық синтез реакцияларында каталитикалық белсенділік көрсетеді. Скандий трифлаты (гептадекафтороктансульфонат, формуласы Sc(SO3CF3)3) органикалық химияда Льюис қышқылы ретінде қолданылады. Бұл химиялық қосылыс Фридель-Крафтс ацилденуі, Диельс-Алдер реакциялары және басқа да көміртек-көміртек байланыстарын құрайтын реакциялар үшін маңызды катализатор [33, 34].

Скандийді қолдану салаларын талдай отырып, бүгінгі күні және болашақта скандий қосылыстарының негізгі тұтынушысы металлургия екенін айта кету керек. Ал скандий қоспалары бар қорытпаларды қолданудың ауқымы өте кең, атап айтсақ құбырлар өндірісі, кеме жасау, автомобиль өнеркәсібі, спорт жабдықтарын өндіру және тұрмыстық техника. Сол себепті бүгінгі күні скандий қосылыстарының бағасы жоғары болып қала береді (2-кесте).

Кесте 2 – АҚШ-тағы сирек жер элементтерінің оксидтерінің бағасы [35, 36].

| **Қосылыс** | **Бағасы, $/kг** |
| --- | --- |
| CeO2 | 2 |
| La2O3 | 2 |
| Nd2O3 | 47 |
| Y2O3 | 3 |
| Pr6O11 | 75 |
| Sm2O3 | 6 |
| Gd2O3 | 24 |
| Dy2O3 | 180 |
| Sc2O3 | 3800 |

Скандий және оның қосылыстарының сұранысын қанағаттандыру үшін оны шикізаттан алудың және байытудың заманауи тиімді әдістерін қолдана отырып, технологияларды әзірлеу және өндірісті ұйымдастыру қажет.

1.2 Скандийдің шикізат көздері

Қазіргі таңда негiзгi құрамдас бөлiгiне скандий кіретін жер минералдарының 12-сі белгiлi (3-кесте). Осы минералдардың ішінде ең маңыздысы торвеитит.

Кесте 3 – Скандий минералдары [37, 38].

| **Р/с** | **Минерал атауы** | **Формула** | **Wt % Sc** |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | Тортвейтит | Sc2Si2O7 | 34.84 |
| 2 | Претулит | ScPO4 | 32.13 |
| 3 | Колбекит | ScPO4 · 2H2O | 25.55 |
| 4 | Джервисит | NaScSi2O6 | 19.02 |
| 5 | Эрингайте | Ca3Sc2(SiO4)3 | 18.52 |
| 6 | Баззит | Be3Sc2Si6O18 | 15.68 |
| 7 | Хефтетджернит | ScTaO4 | 15.51 |
| 8 | Юоннит | CaMgSc(PO4)(OH) · 4(H2O) | 15.32 |
| 9 | Каскандит | CaScSi3O8(OH) | 14.3 |
| 10 | Скандиобабингтонит | Ca2(Fe2+,Mn)ScSi5O14(OH) | 7.28 |
| 11 | Кристиансенит | Ca2ScSn(Si2O7)(Si2O6OH) | 5.25 |
| 12 | Офтедалит | (Sc,Ca)2KBe3Si12O30 | 4.44 |

***Тортвейтит*** – сұрғылт жасылдан қара түсті, шыны тәрізді жылтыры бар моноклиникалық соросиликат, ол алғаш рет Норвегиядағы Кристиансанның солтүстігіндегі Ивеланд-Эви аймағындағы гранитті пегматитте табылған, кейінірек Ландсверк 3 деп аталды.

Келесі ең маңызды скандий минералы - ***базит***, бұл басқа үш скандий минералының, атап айтқанда, каскандит, жервисит және скандиобабингонитінің типтік орны болып табылады, құрамында айтарлықтай тортвейтит бар. Олар әдетте басқа СЖЭ минералдарымен, атап айтқанда гадолинит және флюоритпен бірге жүреді [39].

Келесі маңызды скандий минералы ***колбекит***, ол пегматиттерде кездеседі. Базиттен айырмашылығы, екінші минерал болып табылады. Колбекит скандийді қамтамасыз ететін Ti-Nb-W минералдарының және фосфатпен қамтамасыз ететін апатит пен монацит сияқты минералдардың ыдырауы нәтижесінде пайда болады [40].

Дүние жүзіндегі скандийдің негізгі қоры Австралияда, Канадада, Қытайда, Қазақстанда, Мадагаскарда, Норвегияда, Филиппинде, Ресейде, Украинада және АҚШ-та шоғырланған [41, 42].

Қытайдың ірі скандиялық кен орындары: Цзянси провинциясында вольфрам, Фуцзянь провинциясында титан-магнит, Чжэцзян провинциясында вольфрам-бериллий, Гуанси және Гуандун провинцияларындағы қалайы. Қытайдағы скандийдің болжамды ресурстары бірнеше жүз мың тоннаға бағаланады, оның ішінде 63% ильменит рудаларында, 31% колумбитте және аз мөлшерде вольфрам, қалайы және темір рудаларында. Мадагаскарда скандий пегматитті жыныстарда кездеседі. Австралияда скандий қоры уран кендері мен олардың қалдықтарында кездеседі, ал оның ресурстары никель және кобальт кен орындарымен байланысты. Соңғы жылдардағы ең ірі жаңалық - Жаңа Оңтүстік Уэльс штатындағы серпентиниттердің латеритті үгілу қабықтарындағы Лейк-Иннес кен орны. Мұндағы кен қоры никель мөлшері 0,8%, кобальт – 0,11% және скандий – 36 г/т болатын 9 млн тоннаға бағаланды [43].

Ресейдегі скандий ресурстарының негізгі бөлігі - уран және титан магмалық кен орындары, титан-цирконий пласерлер, бокситтер және көмірлер. Скандийдің ірі ресурстары күрделі (Fe, Ti, V) темір рудалары, дунит-пироксенит-габбро және габбро-анортозит түзілістерінің ильменит және титаномагнетит кен орындары. Олардың кендеріндегі скандий оксидінің мөлшері 0,008–0,013%; скандиялық концентратты минералдар – ильменитте 0,05%, пироксенде 0,03%-ға дейін және титаномагнетиттің құрамында 0,002%-ға дейін Sc2O3 бар [44].

Келесі ең маңызды және ірі өндірушісі - 420 т скандий қоры бар Ковдор бадделейит-магнетит-апатит кен орны. Бұл кен орнында бес скандийлі минерал бар, олар бадделейит, пирохлор, цирконит, жуоннит және ильменит, бірақ іс жүзінде барлық скандий қоры бадделейитте кездеседі. (Liferovich et al., 1998; Kalashnikov et al., 2016). Бұл минералдағы скандий концентрациясы сыртқы аймақта 275 г/т-дан, аралық аймақта 305 г/т-ға, өзекте 700 г/т-ға дейін ауытқиды [45].

Ресейдегі скандийдің тағы бір негізгі көзі - әлемдегі ең ірі карбонатиттердің бірі Томтор. Ол скандиймен қоса, басқада СЖЭ жоғары концентрациясына ие. Мұнда скандийдің мөлшері ксенотим-(Y) минералында таралған, оның құрамындағы Sc массалық үлесі 1,1-ден 1,7 % [46].

Скандийдің келесі кен орыны – Кумир (Алтай, Ресей). Бұл жерде ұзындығы 1,9 км-ге дейін, ені 250 м-ге дейін жететін бірнеше минералды аймақтар анықталған. Скандий негізінен торвеитит түрінде кездеседі. Скандийдің жалпы ресурсы 3,6 тоннаны құрайды; рудалардағы скандий концентрациясы 50-ден 2400 г/т дейін ауытқиды. Ресурстардың шамамен 64% торвеититте және 27% турмалинде, ал қалғандары слюдалар, дала шпаттары және темір оксидтері болып табылады [47].

Елімізге келетін болсақ, Қазақстан уранның табиғи қоры бойынша әлемде екінші орын алады. Уран рудасының ең ірі кен орындары еліміздің алты облысында шоғырланған. Оңтүстік Қазақстан облысында жеті ірі – Ыңқай, Буденовское, Мыңқұдық, Мойынқұм, Қанжуған, Жалпақ, Заречное кен орындары бар. Солтүстік Қазақстан облысында Камышев, Семізбай, Викторовское және Грачевское кен орындары орналасқан. Қызылорда облысында уран Солтүстік Харасан, Иіркөл және Оңтүстік Қарамұрын кен орындарында өндіріледі. Сондай-ақ, Алматы облысында Сұлушоқы және Көлжат кен орындары Маңғыстау облысында Меловое және Ақмола облысында Заозерное кен орындары орналасқан [48].

Уран кендерінің құрамында сирек жер элементтері, скандий, молибден, ванадий, цирконий сияқты бағалы компоненттер бар екенін ескерсек [49], скандий алудың тиімді технологияларын жасау еліміздегі ғылым мен техниканың заманауи салаларын дамытуға, сондай-ақ сирек металл бұйымдарын әлемдік нарыққа шығаруға септігін тигізеді.

1.3 Әртүрлі ресурстардан скандийді алудың металлургиялық процестері

Сирек жер элементтерін қатты қалдықтардан немесе кендерден қалпына келтіру процесі әдетте үш маңызды қадамнан тұрады:

1. Қышқылмен шаймалау (қатты затты иондық түрге айналдыру);
2. Мақсатты металл иондарының концентрациясын алу және байыту үшін еріткішпен экстракциялау;
3. Әртүрлі металлургиялық процестерді (тұндыру, күйдіру) пайдаланып өндірілген ерітіндіні тазарту. 1-суретте СЖЭ өңдеудің негізгі кезеңдерінің сызбанұсқасы берілген:



Cурет 1 – Сирек жер элементтерін бөлу және тазарту жолдары [50-52].

1.3.1 Скандийді өз кендерінен алу

Скандийге бай тортвеитит және лолбекит сияқты скандий минералдары негізінен Мадагаскар мен Норвегиядағы пегматиттерде таралған. Бұл минералдарда скандий мен иттрий формуласы 2SiO2•Y2O3•Sc2O3 силикат түрінде кездеседі [53].

Sc торвеитит кендерінің екі түрінен олардың құрамдас бөліктерінің сублимация температураларының айтарлықтай айырмашылығына байланысты фракциялық сублимация арқылы қалпына келтірілуі мүмкін.Ұсақталған кен мен көмір 900–1000°С-қа дейін газ тәріздес хлор ағыны қатысында күйдіріледі. Si, Ti, Al, Fe және Zr хлоридтерінің сублимация температурасы 350°С-тан төмен болғандықтан бірінші сублимацияға ұшырайды. Шамамен 967°С температурада ScCl3 сублимацияланып, температураны 400°C дейін төмендеткенде ерекше таза күйде тұнбаға түеді, ал YCl3 қалдықта қалады. Әлемде скандийді қарқынды игеруге жарамды бірнеше кен орындары ғана бар. Сондықтан басқа кендер мен қалдықтардан скандийді алу өте маңызды [54].

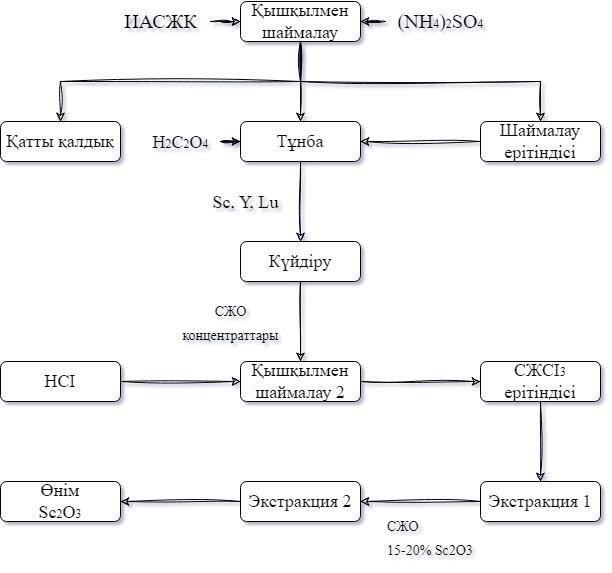
1.3.2 Сирек жер кендерінен скандийді алу

Скандий концентрациясы монацит және бастназит сияқты сирек жер минералдарында 20-дан 50 мг/кг-ға дейін ауытқиды. Бастназиттің құрамында Sc, Y, La, Fe, Th және Ce бар, ол Қытай рудаларындағы СЖЭ массасының жартысына жуығын құрайды [55].

Кеннен СЖМ, оның ішінде Sc толық алу үшін концентрлі күкірт қышқылында 250–300°С температурада қыздырып, кейін сумен шаймалайды. Торий, темір, кальций, фторид және фосфор сияқты қоспа элементтері шайма ерітіндісіне бірге түседі [56].

Скандийді ди-(2-этилгексил) фосфор қышқылы(Д2ЭГФҚ) және 2-этилгексил фосфор қышқылы моно-2-этилгексил эфирі (2ЭГФҚМ2ЭГЭ) сияқты қышқыл органикалық-фосфорлы экстрагенттермен қоспалардан бөлуге болады. 2ЭГФҚМ2ЭГЭ көмегімен скандийді бөлу H2SO4 қышқылының 1–5 М диапазонында жүргізілген. Шамамен 20% Fe(III) бірге экстракцияланған [57]. Ал құрамында 1 М HCl бар Д2ЭГФҚ ерітіндісімен скандийді қалпына келтіру тиімділігі 90%-ға дейін жеткен, иттрий мен лантаноидтардың көп бөлігі рафинатта қалған. Алайда, қышқыл ерітінділермен бөлу қиын болғандықтан, бұл экстрагенттерді қолдану мүмкіндігі шектеулі. Қытайдағы ионды адсорбциялы сирек жер (ИАСЖК) кен орнында иондық күйдегі скандийдің 10 мг/кг мөлшері бар [58].

ИАСЖК-ғы сирек жер элементтері сульфат тұздарының ерітінділерімен шаймалау және оксалат тұздары ретінде тұндыру арқылы байытылады (сурет 2). СЖЭ концентраттары олардың оксидтерін алу үшін күйдіріліп, алынған оксидтер, соның ішінде скандий оксиді тұз қышқылында ериді. Liao және басқалары скандийді басқа сирек жер элементтерінен бөлу үшін екі еріткіштен тұратын экстракция тізбегін қолданған. Яғни сульфатты керосиндегі нафтен қышқылынан және изо-октанолдан тұратын органикалық ерітіндімен скандийді бөліп алған. Бірінші сұлбада СЖО (сирек жер оксидтерінен) скандий оксидін 0,02–0,04%-дан 15-20%-ға дейін байыту органикалық және сулы фазалардың 5:1 қатынасында он экстракция сатысы бар көлденең бағыттағы сызбанұсқа бойынша жүргізілген. Екінші сұлбада алынған скандий концентраты үш экстракция сатысы және үш тазарту сатысы бар қарсы бағыттағы сызбанұсқаға сәйкес (99,99–99,999% тазалыққа дейін) қосымша тазартылған.Тазалау және бөлу үшін тиісінше 0,35 М HCl және 1 М HCl бар екі ерітінді қолданылған [58].

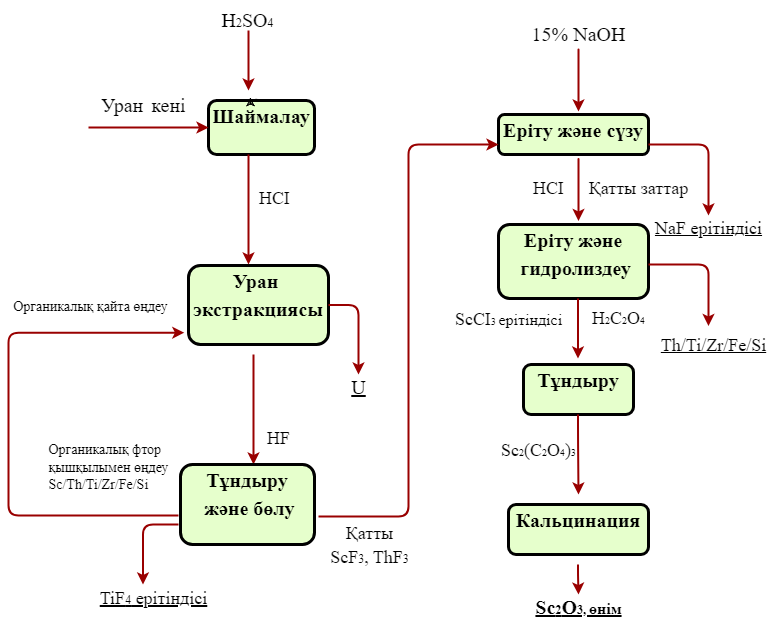


Сурет 2 – Ионды-адсорбциялық сирек жер кен орнынан скандийді қалпына келтіруге арналған технологиялық сызба [58].

1.3.3 Уран кендерінен скандийді алу

Скандийдің бірқатар мөлшері уран рудаларында, мысалы, уранинитте кездеседі. 2020 жылы дүние жүзінде 47 731 тонна уран өндірілген, оның 41% Қазақстанда, 13% Австралияда және 8% Канадада өндірілді [59]. Сондықтан уранды өңдеуде жанама өнім ретінде скандийді алудың маңызы өте зор.

*Lash және Ross* (1961) зерттеулерінде уран кендерін ұсақтап, ұнтақтап алғаннан кейін күкірт қышқылымен шайып, сілтісіздендіру арқылы құрамында 1 мг/л Sc2O3 бар ерітінді алуға болатынын баяндайды. Уранды күкірт қышқылының шайма ерітіндісінен додецилфосфор қышқылымен (0,1 М) толығымен алуға болады. Алайда, 10 М HCl ерітіндісінің көмегімен Sc, Th және Ti-ды уранмен бірге қалпына келтіру мүмкін болмағандықтан, скандий мен торий органикалық фтор қышқылымен өңдеу арқылы қалпына келтірілді (сурет 3). Құрамында 10% Sc2O3 және 20% ThO2 бар скандий-торий фторидінің тұнбасы сулы фазадан сүзіліп алынады да, титан фториді фильтратта қалады. Sc2O3 және ThO2 тұнбасы 15% NaOH ерітіндісінде 75–90°C температурада 4 сағат бойы ерітіледі, нәтижесінде скандий гидроксидінің тұнбасы түзіледі. Сүзгіден өткізілген скандий гидроксиді тұз қышқылымен шайылады. Процесс барысында титан, цирконий, темір және кремний қоспалары гидролизге ұшырайды. Ары қарай скандийді ерітіндідегі уран мен темірден бөлу үшін қымыздық қышқылымен тұндырады. Алынған Sc2(C2O4)3 өнімнің тазалығын 99,5%-ға дейін жеткізу үшін 700 ◦C температурада термиялық өңдейді [60]. Бірақ, бұл көрсетілген процестің кемшіліктерінің бірі, мұнда тұндыру және еріту қадамдары бірнеше рет қайталанған. Бұл технология үшін тиімсіз. Сондай-ақ, тұндырғыш реагент ретінде фторид қышқылын қолдану қоршаған ортаның ластануына әкелуі мүмкін.



Сурет 3 –Уран кенінен скандийді алудың технологиялық сызбасы [60].

1.3.4 Алюминий кендерінен скандийді алу

Скандий табиғатта көбінесе алюминий кендерінде кездеседі. Алюминий фосфат минералдарының құрамында 0,01-0,80% Sc2O3 болуы мүмкін [61]. Боксит - құрамында алюминий оксидтері мен гидроксидтері және темір оксидтері сияқты қоспалары бар ең көп таралған алюминий кені. Дүниежүзілік алюминий өнеркәсібінде Байер процесі бокситтерді өңдеу үшін қолданылатын негізгі процесс, онда олар алюминийді еріту үшін бокситті сілтілік ерітіндіде 140–300 °C температурада қайнатады [62, 63].

Әдетте, өндірілген глиноземнің әрбір тоннасы үшін жанама өнім ретінде қызыл балшық деп аталатын шырышты, күйдіргіш қалдық бірге шығарылады. Қызыл балшық негізінен темір, кальций, алюминий, кремний, титан және натрийден тұрады, сондай-ақ экономикалық тұрғыдан сұранысқа ие ванадий, цирконий, ниобий және бірқатар сирек жер элементтері, соның ішінде скандий, иттрий сияқты металдардың аз мөлшерін қамтиды [64]. Пига (1993) және Райзман және Филипович (1999) сияқты көптеген зерттеушілер пиро- және гидрометаллургиялық процестердің комбинациясын қолдана отырып, қызыл балшықтан бағалы металдарды алуды зерттеді. Қызыл лай көмірмен, әкпен және натрий карбонатымен 800–1000°C температура диапазонында редукционды агломерациялау жағдайында араластырылады, содан кейін қоңыр лай алу үшін глиноземді 65°C ыстық сумен шаймалау жүргізіледі. Қоңыр балшықтан темірдің 99%-дан астамын темір түрінде алуға болады, тек 1%-ы ғана шлакта қалады. Шлак TiO2 (19,4%), лантаноид оксидтері (1470 ppm), иттрий (180 ppm) және скандийдің (420 ppm) бағалы көзі болып табылады. Темірді бөліп алғаннан кейін қоңыр лай H2SO4 ерітіндісімен шайылады. Титан гидролизінен кейін ерітіндіде байытылған скандийді одан әрі тұндыру немесе еріткішпен экстракциялау арқылы алуға болады [65, 66].

Смирнов және Молчанова (1997) құрамында азот-фосфор бар амфолит шайырларымен радиоактивті және құнды компоненттерді бөлу арқылы күкірт қышқылдарымен тікелей сілтісіздендіру арқылы төмен сұрыпты уран кендерін өңдеу әдісіне ұқсас ресейлік қызыл балшықты өңдеу әдісін зерттеді [67]. Алайда қызыл балшықта басқа металдардың, соның ішінде алюминий мен титан мөлшерінің көптігі шайырдың сиымдылығын төмендетеді. Элюатты тұндыру арқылы құрамында 5–7% скандий, 4,5% уран, 0,9% торий және 35–40% титан бар скандий тұнбасы алынған. [68] жұмыста қызыл балшықтан скандийді алудың сілтілі әдісі сипатталған. Технологиялық сызба бойынша қызыл балшықты Na2CO3 ерітіндісімен өңдеп, одан кейін натрий гидроксидіндегі алюминий оксидінің немесе мырыштың ерітіндісімен Sc(III) гидролитикалық тұнбаға түсірген. Алынған тұнбаны натрий гидроксидінің күшті ерітіндісімен ерітіп, ары қарай тұз қышқылы бар ерітіндіге ауыстырады, фильтратты аммиак ерітіндісімен немесе стехиометриялық артық гидрофтор қышқылымен өңдейді. Зерттеу нәтижелері бойынша оксидті концентратта 10–30% мөлшерде Sс2О3, ал фторидті концентратта 30–50% мөлшерде SсF3 бар скандий концентратын алуға болады [68]. Бұл әдістің кемшілі – мұндағы тұндыру және сүзу процестерінің көптігі оның өнімділігін төмендетеді және технологияда автоматтандыруда қиындықтар туғызады.

1.3.5 Титан және цирконий кендерінен скандийді алу

Sc әртүрлі Ti минералдарында, соның ішінде ильменит (FeTiO2) және рутилде (TiO2) кездеседі. Мысалы, Қытайдың Паньцзихуа қаласындағы магнито-вана-ильменит кенінде (ванадий мөлшері жоғары ильменит) 0,002–0,004% Sc2O3 бар [69, 70].

Скандий алу үшін ильменит концентраттарын балқытқаннан кейін ильменит шлактарын өңдеу Mao J.Z. зерттеуінде сипатталған [71]. Ұсынылған әдіс бойынша шлак алдын-ала ұнтақталып, 900–1000°С температура диапазонында Na2CO3-мен агломерацияланады, одан кейін 30% HCl ерітіндісімен 80°С температурада (Қ:С=1:2) шаймалайды. 5М HCl ерітіндісімен шаймалау арықылы темірден тазартады. Ары қарай скандий 2М NaOH ерітіндісімен қайта экстракцияланады. Тұнбаға түскен Sc(OH)3 HCl ерітіндісінде ерітіліп, скандий оксалаты тұнбаға түседі. Оксалат тұнбасын 800°С–та күйдіріп тазалығы 99% скандий оксидінің өнімі алынады.

Кудрявскийдің зерттеуінде титан шикізатынан скандийді қатты экстрагенттермен сорбциялау және экстракциялау процестерінің заңдылықтары қарастырылған [72]. Титан тетрахлориді өндірісінің қалдықтарынан скандий концентратын өндіру және алудың бірқатар технологиялық сызбалары ұсынылған. Темір, хром және марганец қосылыстарын өңдеу арқылы скандийді алудың ең тиімді жетілдірілген сорбциялық технологиясы екені көрсетілді. Коммерциялық өнім ретінде темір оксиді пигменттерін, шикі хром концентраты мен хром қосылыстарын, темір-марганец концентраттарын, марганец диоксидін, скандий концентраттарын және скандий оксидін өндіру ұсынылды.

Күкірт қышқылымен TiO2 өндіру кезінде гидролиздік ерітіндінің құрамында 15–20 мг/л скандий және Zr, Ti, Lu, Fe, SiO2 сияқты қышқылдығы шамамен 2 М H2SO4 болатын қоспалар бар. Скандий күкірт қышқылы ерітіндісінде Sc(III) иондары түрінде болады, сондықтан еріткішпен экстракциялау арқылы тікелей қалпына келтіруге болады [73]. Авторлар Cyanex 923 (триалкилфосфин оксиді) көмегімен скандийді алу әдісін зерттеді. Скандиймен бірге экстракцияланған титан сұйылтылған H2SO4 немесе қышқылды H2O2-мен тазартылды. Экстракцияның 6-8 сатысында, тазартудың 7-9 сатысында және қайта экстракцияның 1-2 сатысында 94% скандий өнімі алынды. Алынған өнімнің тазалығы 95–96% болды.

Циркон - титан мен қалайы минералдары үшін ауыр минералды құмдарды өндіру мен өңдеудің қосалқы немесе жанама өнімі. Циркон цирконий мен гафнийдің негізгі экономикалық көзі. Цирконийді өндіру кезінде цирконды құмдарды шамамен 1000 °C температурада хлорлайды, қалдықта құрамында 0,34% скандий қалады [74].

Қышқылды және бейтарап органофосфатты экстрагенттер көбінесе титан мен цирконий қалдықтарынан скандийді алу үшін қолданылады. Алайда, қалдықтардың құрамында Ti және Zr мөлшері жоғары болғандықтан, стандартты сұйылтылған қышқылмен жуу әдістері оларды жоя алмайды [75].

1.3.6 Вольфрам және қалайы кендерінен скандийді қалпына келтіру

Скандий вольфрамит (темір-марганец вольфрамы, FeWO4/MnWO4) және шеелит (кальций вольфрамы, CaWO4) сияқты вольфрам минералдарында кездеседі. Бұл минералдардан жылына шамамен 37 400 тонна вольфрам концентраттары өндіріледі. Әдетте вольфрам кендері сілтілі вольфрам ерітіндісін түзу үшін сілтілі ортада қорытылады, тұнбада кальций, темір және марганец қалады [76]. Вольфрам кендерін өңдеу қалдықтарында скандийдің едәуір мөлшері бар. Мысалы, скандий вольфрамит қалдығында шамамен 0,04-0,06% дейін байытылған [77].

Скандийдің мөлшері касситерит (SnO2) сияқты қалайы кендерінде де кездеседі. Вольфрам бар минералдардан скандийді алу үшін көп жұмыс жүргізілді. Қалдықта скандий негізінен гидроксид түрінде болатындықтан, оны күкірт, гидрохлорид және азот қышқылдары сияқты әртүрлі қышқылдармен шаймалау арқылы еритін скандий тұздарына айналдыруға болады. Тұрақты Sc–Cl кешендерінің түзілуінің арқасында HCl скандийді іріктеп сілтілей алады. [78] жұмыста вольфрамит қалдықтарын HCl-мен сілтісіздендіру және Д2ЭГФҚ еріткішімен экстракциялау арқылы скандийді алудың технологиялық сызбасы ұсынылған. Сызба бойынша шамамен 95,3% скандий 100°C температурада концентрлі HCl ерітіндісімен шайылды. Бастапқы ерітіндідегі скандий мен қышқыл концентрациясы сәйкесінше шамамен 100 мг/л Sc2O3 және 2 M HCl болды. Скандийдің 90%-ға жуығы Д2ЭГФҚ көмегімен алынған. Скандиймен бірге алынған темір, кальций, магний, алюминий, сирек жер элементтері және кремний сияқты қоспалар қаныққан органикалық фазадан 3,5 М HCl ерітіндісімен шаймалау арқылы жойылды. Скандий 2 М NaOH ерітіндісімен екінші кезеңде толығымен қайта экстракцияланды. Алынған скандий гидроксидіндегі скандий оксидінің мөлшері 70-78%-ға дейін жетті.

Скандийді сілтісіздендірудің жоғары тиімділігіне күкірт қышқылымен шаймалау әдісін қолдану арқылы да қол жеткізуге болады. Әдебиеттерге сәйкес [77], құрамында 0,04% скандий, 69,3% вольфрам, 11,6% темір және 4,8% марганецтен тұратын вольфрамит кенін жоғары температурада 94,9% Sc алу үшін күшті күкірт қышқылымен сілтілеуге болады [79].

Құрамында шамамен 23,7% темір, 22,5% марганец, 0,06% скандий және 2% вольфрам бар вольфрамитті 18 моль/л күкірт қышқылымен шамамен 6 сағат бойы 100-ден 140 ◦C температурада өңдеу арқылы Вандерпул [80] скандий 100% шайылатынын көрсетті. Mn мөлшерін азайту үшін ерітіндіге көміртегі қосылады, содан кейін процесс аяқталғанша Sc, Mn және Fe толығымен шайылады. Фильтрат ерітіндісінде шамамен 23,5 г/л темір, 16 г/л марганец, 0,15–0,23 г/л вольфрам, 0,04 г/л жуық скандий табылды. Вольфрамның көп бөлігі (84%) H2WO4 түрінде қышқыл қалдығында қалды.

1.3.7 Никель кендерінен скандийді алу

Австралияда табылған скандийге бай никель кендері металдың негізгі көзі болып саналады. Жаңа Оңтүстік Уэльстегі 130-370 мг/кг типтік концентрациясы бар Ni және Co кен орындарының құрамында 3500-ден 6500 тоннаға дейін скандий бар. Скандийді Ni және Co экстракциясы кезінде жанама өнім ретінде қалпына келтіруге болады. Никель (1–2%), кобальт (0,05-0,10%), темір (15-50%), Al (2–5%) және скандийдің микроконцентрациялары (0,005–0,006%) жоғарыда аталған стандартты никель-латерит кенінде кездеседі [81-83].

Жоғары қысымда қышқылмен (H2SO4) шаймалау әдісін қолдана отырып, никель-латеритті кендерден 94% скандий қалпына келтірілді [84].

Fe және Al 2-ден 4-ке дейінгі рН диапазонында бейтараптандырылған кезде, Ni және Co сульфидті тұнбалар ретінде қалпына келтірілуі мүмкін, ал скандийді рН 4-тен жоғары арттыру арқылы тұнбаға түсіруге болады [85]. Бұл жағдайда скандий бірқатар ластаушы заттармен бірге тұнбаға түседі. Бейтараптандыру және тұндыру процестерінен кейін қоспадағы скандийді еріткішпен экстракциялау әдісімен бөлуге болады. Мысалы, рН 1,0-1,5 диапазонындағы ерітіндіден D2EHPA, P507 және Cyanex 272 сияқты органикалық фосфатты экстрагенттердің көмегімен скандийді экстракциялаған [86].

Қазір бірнеше тау-кен өндіруші фирмалар никель латериттерінен скандийді қалпына келтіру үшін өнеркәсіптік жобаларды әзірлеуде, олар болашақта скандий оксидтерінің айтарлықтай мөлшерін шығарады деп болжануда. Осындай мысалдардың бірі - жылына шамамен 28 000 кг Sc2O3 өндіретін Нынган жобасындағы гидрометаллургиялық қондырғы. Жылына 10 000-40 000 кг мөлшерінде жоғары таза Sc2O3 өндірісі болады деп күтілуде [87].

1.3.8 Қорытпа қалдықтарынан скандийді алу

Fe–Sc, Al–Sc және Mg–Sc сияқты құрамында Sc бар қорытпаларды өндіру кезінде скандийдің айтарлықтай мөлшері жоғалады, себебі скандий оттегімен, хлормен және фтормен жоғары температурада жақсы әрекеттеседі [88]. Балқыту процесінде өңделетін жоғары Sc-Mg қорытпасы 86% Mg және 14% Sc құрайды. Скандий тұзды қалдықтарда немесе балқыту процесіндегі металл шөгінділерінің құрамында болады. Mg–Sc қорытпасының шөгінділерінің орташа құрамында 64–77% Mg, 12–23% Sc және 1–1,6% Fe бар. Скандийді метал шөгінділерін HCl ерітіндісімен шаймалап, Д2ЭГФҚ ерітіндісімен экстракциялау арқылы магнийден толықтай дерлік бөлуге және 100% қалпына келтіруге болады. Рафинатта шамамен 99,9% Mg және 90% Fe қалады. Органикалық фазаны темірден тазарту үшін HCl ерітіндісімен шаймалайды. Ары қарай скандийді 5М NaOH ерітіндісімен қайтадан экстракциялап, скандий гидроксидін тұнбаға түсіреді. Күйдіруден кейін 0,5% Sc, 0,4% Mg және Fe бар 64,5% Sc2O3 өнімі алынады [89]. Бұл технологияны алюминий мен темір қорытпасының қалдықтарынан скандийді қалпына келтіру үшін де қолдануға болады. Алайда қорытпа қалдықтарындағы скандийдің мөлшері жоғары болғанымен, бүкіл әлемде Sc қорытпаларын өндіру кезінде өндірілген қалдықтардың жалпы көлемі сенімді ресурс ретінде жеткіліксіз.

Жоғарыда аталған скандийді алудың технологиялық шешімдерін талдау шикізаттан скандийді алу үшін қолданылатын әртүрлі гидрометаллургиялық әдістерді көрсетеді. Гидрометаллургиялық әдістерге тұндыру, экстракция, сорбция және ион алмасу технологиялары жатады. Сорбцияны қолдану бірқатар артықшылықтарға ие, атап айтсақ, процесті автоматтандырудың қарапайымдылығы, өрт қауіпсіздігі және ерітіндіні алдын ала концентрациялаудың қажеті жоқ. Құрамында 5 мг/л дейін скандий бар ерітінділерден скандийді алуда осы әдісті қолданған тиімді [90].

1.4 Скандийді бөлу және тазарту әдістері

Қазіргі таңда сирек жер металдарын кеннен бөліп алу үшін пиро және гидрометаллургиялық технологиялар қолданылады. Пирометаллургиялық технологиялармен салыстырғанда гидрометаллургиялық әдістердің өзіндік артықшылықтары бар, себебі бұл әдістердің металды бөліп алу дәрежесі жоғары, болжамды, оңай басқарылады және тазалығы жоғары өнімдер береді [91]. Гидрометаллургиялық әдістерге тұндыру, экстракция, адсорбция, сұйық мембраналар және ион алмасу технологиялары жатады [92,93].

Бұл тарауда әртүрлі экстрагенттермен экстракциялау және ион алмасу механизмі арқылы скандийді бөлу және тазарту әдістері қарастырылады.

1.4.1 Экстракция әдістері

*Қышқылды экстрагенттер*

Қышқылды экстрагенттерге ˗POOH, ˗COOH және ˗SO3H функционалды топтары бар фосфорорганикалық, карбон және сульфон қышқылдары жатады. Әдетте, органикалық фазада металл иондарының концентрациясы (Mn+) жоғары болса, қышқылды экстрагентпен (HA) металл катионын (Mn+) бөлу катион алмасу механизмі арқылы жүреді [94]:

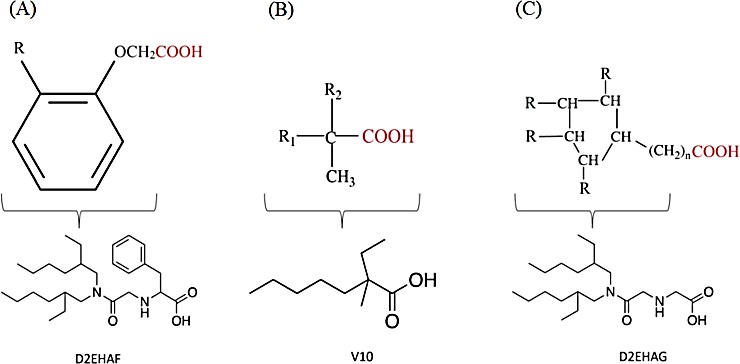
|  |  |
| --- | --- |
| Mn+ + nHA↔ MAn +nH+ | (1) |

Бірақ органикалық фазада димердің түзілуіне байланысты бұл механизм күрделі. Органикалық фазадағы төмен элементтер концентрациясында экстракция мына теңдеумен өрнектеледі [95]:

|  |  |
| --- | --- |
| Mn+ + n(HA)2 ↔ MAn . (HA)n +nH+ | (2) |

*Карбон қышқылдары*

Карбон қышқылдары, атап айтсақ нафтен, неодекан қышқылы және феноксисірке қышқылдары қышқылдығы төмен ерітінділерден скандий алу үшін кеңінен қолданылады.



Сурет 4 – Скандий экстрагенті ретінде қолданылатын карбон қышқылдарының химиялық құрылымы: (A) – феноксисірке қышқылы, (B) – неодекан қышқыл және (С) – нафтен қышқылы [96].

[97] әдебиетте экстрагент ретінде құрамында нафтен қышқылы және изо-октанол бар керосинді пайдаланған кезде барлық СЖМ ішінде скандийдің сұрыптылығы айтарлықтай жоғары болды (β Sc/СЖМ > 104). Бұл жағдайда экстракция тізбегі мынадай: Sc > Sm > Eu >Y > Nd > La > Yb > Gd.

Ванг әріптестерімен N-гептандағы сек-нонилфенокси сірке қышқылымен (CA-100) тұз қышқылының ерітінділерінен үш валентті СЖМ және екі валентті металл иондарының (Cu, Zn, Ni, Mn, Cd және Co) экстракциясына зерттеу жүргізген [98]. Y, La және барлық екі валентті металдармен салыстырғанда Sc бөлу коэффициенті (β) жоғары болды. Мысалы, Sc/Y үшін бөлу коэффициенті 407, Sc/La үшін 83, Sc/Gd үшін 89 және Sc/Lu үшін 269.

Сондай-ақ цекан, нео-гептан және кейбір 2-бром-алкан қышқылдарымен үш валентті сирек жер металдарының экстракциясы да зерттелді [99,100]. Алкан қышқылының құрылымына 2-бром алмастырғышты енгізу рКа мәндерін төмендетеді, бұл осы қышқылдардың төмен рН кезінде тиімді экстрагенттер ретінде қолдануға ұсынылды.

*Фосфорорганикалық қышқылдар*

Сирек жер металдарын бөлу процестерінде фосфорорганикалық Д2ЭГФҚ (ди(2-этилгексил) фосфор қышқылы) және 2ЭГФҚ (2-этилгексилфосфон қышқылы моно-2-этилгексил эфирі) қышқылдары кеңінен қолданылады [101].

[102] әдебиетте 0,75 М Д2ЭГФҚ көмегімен тұз, перхлор және азот қышқылдарының 1-11 М диапазонында скандий және басқа элементтердің экстракциясы қарастырылған. Скандийдің 99%-дан астамы барлық сынақ жағдайында VII В тобының элементтерінің (Mn2+, Tc2+, Re2+) әсерінсіз алынғаны анықталды. Сондай-ақ скандийді негіздік немесе фторидті тұздар түрінде бөлуге болады. 0,5 М NaOH арқылы металл ионына қаныққан Д2ЭГФҚ-нан 80% Sc3+ алынған. Алайда натрий гидроксидінің төмен және орташа концентрацияларында (0,25-2,5 М) фазаларды бөлуде шешілмеген бірқатар қиындықтар бар [96].

Тағы бір жиі қолданылатын экстрагент 2-этилгексилфосфон қышқылы моно-2-этилгексил эфирі, сауда атаулары P507, PC-88A, Ionquest 801 және SME 418. 2ЭГФҚ көмегімен сирек жер металдарын бөлу үшін Daihachi әзірлеген процесс Баотоудағы (Қытай) коммерциялық бөлу зауыттарында қолданылды [103]. Әртүрлі жағдайларда скандийді алу үшін қышқылды фосфорорганикалық экстрагенттің сұрыптылығы 4-кестеде келтірілген [96].

Кесте 4 – Әртүрлі жағдайларда жиі қолданылатын қышқыл органикалық фосфор экстрагенттерімен скандий және басқа элементтерді алу

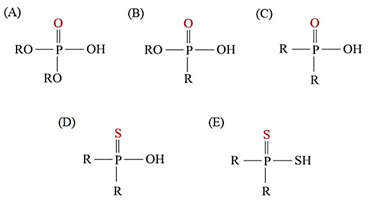
|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Экстрагент | Таралу коэффициенті | Органикалық фаза | Орта | Элементтердің таралуы |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

4-кестенің жалғасы

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Д2ЭГФҚ | 2,16 | 0,75 M Д2ЭГФҚ n-гептан немесе циклогександа | 1– 11 M HCl, HClO4, HNO3 | Sc3+ ∼ Ti4+, Zr4+, Hf4+ > Y3+ > La3+ > Mn2+ |
| Таза Д2ЭГФҚ n-октанда | рН 3– 10 M  HCl | Sc3+ > Fe3+ > Lu3+ > Yb3+ > Er3+ > Y3+ > Ho3+ |
| 20% Д2ЭГФК,  15% ТБФ керосинде | 2,5 г/дм3 Sc,  25 г/дм3 Mg,  Al және Fe, 0,5 M HCl | Sc3+ > Fe3+ > Al3+, Mg2+ |
| 0,1 M Д2ЭГФҚ  толуолда | 0,5–11 М HClO4 | Sc3+ > Fe3+ > Al3+  >Mg2+ |
| Таза Д2ЭГФҚ  n-гептанда | 0,5–1,5 M H2SO4 | Sc3+ ∼ Th4+ > Ce4+  >Fe3+ |
| P507 | 3,36 | 0,2 M Ionquest  801 және 1% ТБФ | pH 1–5,5 H2SO4 | Sc3+ > Zn2+ > Al3+  >Mn2+ ∼ Cr3+ ∼  Ca2+ ∼ Mg2+ > Ni2+  ∼ Si |
| 0,1 M PC-88A толуолда | 0,01–1 M HClO4 | Sc3+ > Fe3+ > Al3+  >Mg2+ |
|  |  | 4,8 × 10-2 M  Cyanex 272 n- гептанда | 2 × 10-4 − 6  × 10-4 M  металдар, pH 3–10 M H2SO4 | Sc3+ ∼ Th4+ > Fe3+  >Lu3+ |
| Cyanex 272 | 5,32 |
| 0,1 M Cyanex  272 және 5% ТБФ | pH ∼1  H2SO4 | Sc3+ >> Al3+ >Ni2+  > Si > Mn2+ ∼Mg2+  ∼ Ca2+ > Cr3+ |
| Cyanex 302 | 4,32 | 4,8 × 10−2 M  Cyanex 302 n- гептанда | 2 × 10-4 − 6 ×10-4 M  металдар, pH 3–10 M H2SO4 | Zr4+ > Sc3+ > Th4+ > Fe3+ > Lu3+ |
| Cyanex 301 | 3,86 | 4,8 × 10−2 M  Cyanex 301 n- гептанда | 2 × 10-4 − 6 ×10-4 M металдар,  pH 3−10 M H2SO4 | Zr4+ > Sc3+ ∼ Fe3+ ∼Th4+ > Lu3+ |

*Сольватты экстрагенттер*

Сольват экстрагенттеріне әдетте кетондар, эфирлер және фосфаттар сияқты C=O және P=O топтары бар органикалық реагенттер жатады. Металдарды алу нейтралды бейорганикалық молекулаларды немесе кешендерді құрамында электронды-доноры бар экстрагенттермен шешуге негізделген. Sc(III) иондарын Fe(III), Mo(VI), V(V), Cr(VI), Ti(IV), Bi(III), Zr(IV), Ln(III) және Th(IV)-дан селективті бөлу натрий салицилат (C6H4(OH)COONa) ерітіндісіндегі экстрагент ретінде мезитил оксидімен (4-метил-3-пентен-2-бір, MeO) рН реттеу арқылы қол жеткізілді [104,105]. Ең жиі қолданылатын сольватты экстрагенттер бейтарап фосфорорганикалық қосылыстар болып табылады, олар төрт түрге бөлінеді: триалкилфосфат (RO)3P=O, диалкил-алкилфосфонат (RO)2RP=O, диалкил-алкилфосфинат (RO)R2P=O, триалкилфосфин оксиді R3P=O (5-сурет). Бейтарап фосфорорганикалық қосылыстардың фосфоксил тобының электронды тығыздығы келесі ретпен төмендейді: фосфаттар > фосфонаттар > фосфинаттар > фосфин оксидтері.



Сурет 5 – Қышқыл фосфор экстрагенттерінің химиялық құрылымы: (A) –фосфор қышқылы, (B) – фосфон қышқылы, (С) – фосфин қышқылы, (D) –монотиофосфин қышқылы және (Е) – дитиофосфин қышқылы [96].

Три-бутилфосфат (TБФ) сирек жер элементтерін, соның ішінде скандийді алу, бөлу және концентрлеу үшін кеңінен қолданылады. Sc және Th 7–8 М HCl қышқылдық диапазонында сұйылтылмаған ТБФ ерітіндісін қолдану арқылы бөлуге болады [106]. Чжан әріптестерімен [107] өте таза Sc2O3 алу әдісін ұсынған. Процесс екі циклден тұрады: бірінші циклде фазаның O:Қ 1:1 қатынасында концентрленген ТБФ бар ағынды судан (6 моль/л HClO4 ерітіндісі) Zr бөлінеді. Екінші циклде скандийді кальций, алюминий, марганец, титан, иттрий және лантаноидтар сияқты қоспа элементтерінен бөлу үшін органикалық фаза ретінде керосиндегі 40% P350 (көлем/көлем) қолданылды, процесс фазаның O:Қ 1,9:1 қатынасында үш ұяшықта жүргізілген.

*Хелатты экстрагенттер*

Хелатты экстрагенттерде –OH, NOH және –SH сияқты қышқылдық функционалды топтар және CO, N- және N- сияқты координациялық функционалды топтары бар. Көптеген зерттеулер скандийді, иттрийді, лантаноидтарды және тағы басқа өтпелі металдарды бөлу үшін қышқылды β-дикетон типті экстрагенттерді (тенойлтрифторацетон (ТТФА) және 1-фенил 3-метил-4-бензоил-пиразолон-5) пайдалануға бағытталған [108, 109]. β-дикетонның қышқылды ерітіндісімен құмды экстракциялау әдетте катион алмасу және хелаттау механизмдері арқылы жүреді. Катион алмасу механизмі (3) теңдеуде көрсетілген.

|  |  |
| --- | --- |
| Sc3+ + 3HA ↔ ScA3 + 3H+ | (3) |

Аниондарда сольватацияға ұқсас механизммен экстракция жүреді. Әлсіз қышқыл перхлорат ерітінділерінде 3-метил-3-пиразолин-5 хелатирлеуші ​​реагентімен скандийді экстракциялау кезінде скандий иондары екі экстрагент молекуласымен және үш перхлорат ионымен (4) байланысады [110].

|  |  |
| --- | --- |
| Sc3+ + 2HA + 3ClO4− ↔ Sc(HA)2(ClO4)3 | (4) |

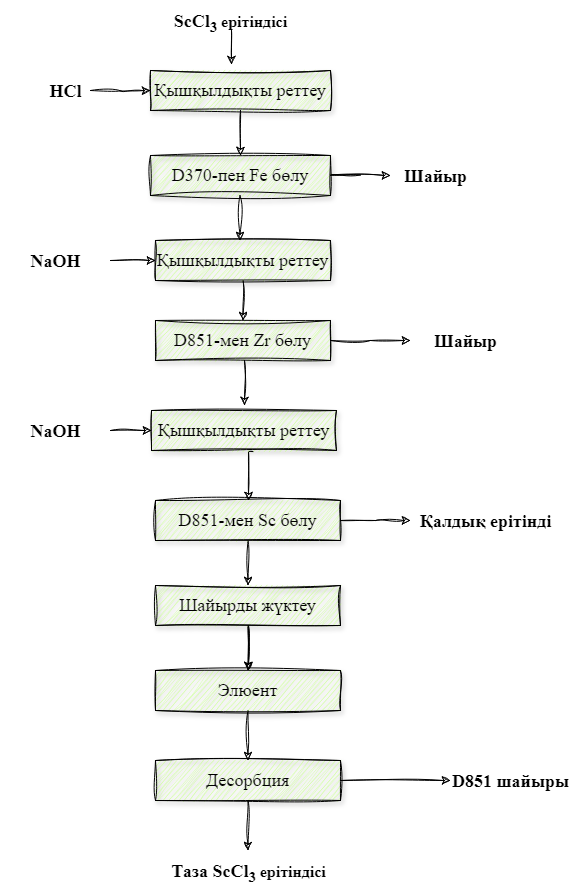
1.4.2 Ион алмасу механизмі арқылы скандийді бөлу және тазарту

Ион алмасу – суды жұмсарту және ағынды суларды металл иондарынан тазалау үшін дәстүрлі түрде қолданылып келе жатқан әдіс. Алайда соңғы ширек ғасырда оның гидрометаллургияның технологиялық ерітінділерінен металл қоспаларын жоюда қолдану аясы айтарлықтай өсті. Ион алмасу әдісінің металл иондарын сұрыпты бөлу негіздері электростатикалық әрекеттесулер мен гидратталған иондық радиусқа негізделген.

Төмен концентрациялы ерітінділер үшін ион алмасу әдісін қолданудың артықшылықтары бар, себебі бұл әдіспен сирек жер металдарын жоғары тазалықпен бөлуге болады [111-113].

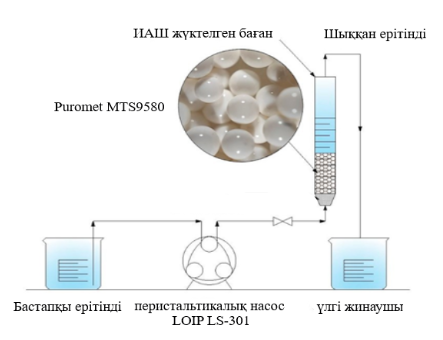
Ерітіндідегі скандийдің әртүрлі формаларына байланысты скандийді алу немесе байыту үшін көптеген ионалмастырғыш шайырларға зерттеу жүргізілген. Мысалы, [114] әдебиетте авторлар табиғаты әртүрлі ионалмастырғаш шайырлардың сорбциялық қасиетіне зерттеу жүргізген. Зерттеуге Қытайда жасалған 001, 732 және D001 – макрокеуекті қышқылды катион алмастырғыш шайырлары, 717, D202 және D370 - макрокеуекті негіздік анион алмастырғыш шайырлары, D851 және D751 макрокеуекті хелатты ион алмастырғыш шайырлары, XSC-900 - амин-метилен фосфор қышқылы шайыры және 331 эпоксидті шайыры қолданылған. Алынған нәтижелер бойынша D851 шайыры төмен қышқылдықта Sc-ге жоғары сұрыптылық және жоғары қышқылдықта Zr-ге жоғары сұрыптылық көрсетті. Зерттеу нәтижелері бойынша авторлар скандий хлоридінің ерітіндісіндегі қоспаларды жоюдың техникалық процесін ұсынды (6-сурет).

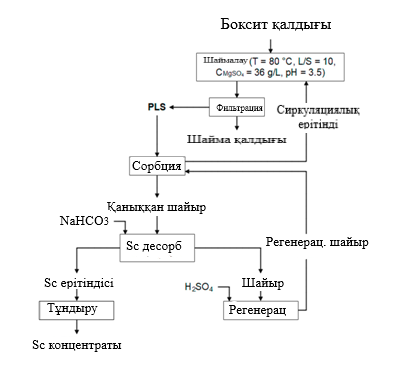
Лин зерттеу тобымен скандийді қоспалардан бөлу үшін 732 шайырымен сорбция жүргізіп, ары қарай әртүрлі десорбенттермен Sc десорбциялады [115]. Американдық ғалым Рурк әріптестерімен скандийді темірмен ураннан ион алмасу механизмі арқылы бөлу әдісіне патент алған [116]. U, Sc және Fe бар HNO3 ерітіндісіндегі (рН=2) скандийдің негізгі бөлігін иминодиасірке қышқылының катионалмастырғыш шайырымен адсорбциялаған, ары қарай шайырды сұйылтылған H2SO4-пен жуу арқылы қосымша қалдық металдардан тазалаған.



Сурет 6 – Ион аламстырғыш шайырлармен ScCl3 ерітіндісін тазарту

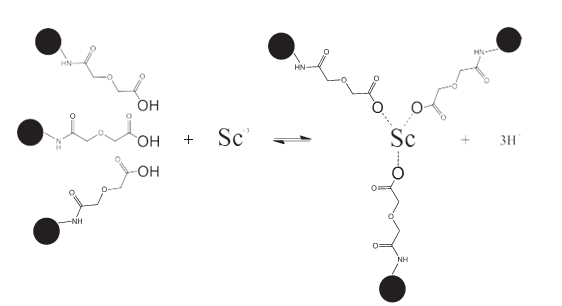
Ресейлік ғалымдар Puromet MTS9580 хелаттық шайырымен сульфат ерітінділерінен Sc иондарын бөлу әдісін ұсынған [117]. Тәжірибелік қондырғы 7-суретте көрсетілген. NaHCO3 ерітіндісімен 1,5 сағат араластырғаннан кейін полимер матрицасынан Sc >98% тиімді десорбцияланған. Десорбциядан кейінгі NaHCO3 ерітіндісіндегі Sc концентрациясы 461,5 мг/л, ал Mg және Ti концентрациясы сәйкесінше 200 мг/л және 50 мг/л. Зерттеу нәтижелері бойынша авторлар Puromet MTS9580 ион алмастырғыш шайырының сорбциясы арқылы шаймалау ерітінділерінен (PLS) Sc концентратын алудың технологиялық сызбасын ұсынды (8-сурет).



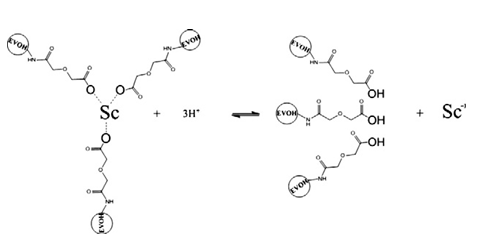
Сурет 7 – Тәжірибелік қондырғы [117].

Сурет 8 – Шаймалау ерітінділерінен Sc концентратын алудың технологиялық сызбасы [117].

Жапондық ғалымдар скандий, церий, лантан және алюминийден тұратын үлгі ерітіндісінен скандийді бөлу үшін құрамында гликоль амин қышқылы бар жаңа ион алмастырғыш шайыр синтездеді [118]. Басқа металдарға қарағанда шайырдың скандийге адсорбциялық селективтілігі рН 1-де байқалды. Скандий мен шайыр арасындағы адсорбция реакциясы келесідей:



Скандийге қаныққан сорбентке 80°C температурада элюент ретінде 2,0 М HCl ерітіндісі қолданғанда скандийдің Sc ең жоғары байыту нүктесі 540 мг/л-ге жетті, бұл бастапқы скандий концентрациясынан 27 есе жоғары. Зерттеу нәтижелері шайырдың моназитті өңдеу кезінде түзілген сулы ерітінділерден скандийді қалпына келтіруде қолдану мүмкіндігі бар екенін көрсетеді. Скандийдің тұз қышқылымен элюциясы төменде көрсетілген:



Қазіргі таңда ион алмасу әдісі гидрометаллургия өнеркәсібінде қоспаларды, ерітінділерді иондардан тазарту, бөлу және қалпына келтіруде маңызды рөл атқарады. Бұл технология көбінесе мақсатты металдың төмен концентрациясы (<500 мг/л) үшін өте қолайлы. Гидрометаллургияда шайырларды қолданудың бірқатар кемшіліктері бар: салыстырмалы түрде сіңіру қабілеті төмен, кейбір металл иондары үшін сұрыптылығы төмен, химиялық және физикалық ластану ықтималдығы. Дегенмен, басқа әдістермен салыстырғанда (экстрагенттермен экстракциялау, тұндыру, мембраналық экстракция) ион алмасу механизмі рН реттеуді қажет етпейді, реагенттер салыстырмалы түрде қауіпсіз және көміртегі ізі төмен. Процесті автоматтандыру оңай [119].

Әдеби шолуға қорытынды

1. Қазіргі уақытта скандийдің экономикалық тұрғыдан тиімді өндірісін құру өте өзекті мәселе. Себебі авиация және ғарыш өнеркәсібі, кеме жасау, қатты отын элементтері, электроника, лазерлік технология және тағы басқа салалар үшін жоғары таза скандий шикізатына қажеттілік үнемі өсіп отырады.

2. Шикізат көзі ретінде құрамында скандий бар ерітінділерді пайдалану энергияны үнемдейтін және экономикалық тұрғыдан қолайлы технологиялық схемаларды құруға мүмкіндік береді. Қазақстанда мұндай шикізат көзі уранды күкірт қышқылымен жерасты ұңғымалық шаймалау (ЖҰШ) өнімді ерітінділері болып табылады.

3. Күрделі шикізатты өңдеу барысында алынатын элементтердің төмен концентрациясы үшін сорбенттерді қолдану ең тиімді экологиялық таза гидрометаллургиялық әдістердің бірі.

# 2.  ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1. Бастапқы материалдардың, ерітінділердің және реагенттердің сипаттамасы

*Lewatit CNP LF* (LANXESS Deutschland GmbH, Кельн, Германия) – матрицасы тігілген полиакрилатқа негізделген әлсіз қышқылды макрокеуекті катион алмастырғыш. Белсендірілген көмірмен бірге ауыз су картридждерінде, жоғары алмасу қабілетіне, тамаша механикалық және химиялық тұрақтылығына байланысты ауыз суды декарбонизациялау және жұмсартуда қолданылады. Бұл шайыр регенерациялаушы агенттердің көп мөлшерін қажет етпейтіндіктен, тамақпен жанасатын немесе тамақ өндірісінде қолданылатын ауыз су мен сұйықтықтарды декарбонизациялау үшін экономикалық тұрғыдан тиімді [120].

*Amberlite IR120* (Sigma-Oldrich, Германия) – стирол мен дивинилбензолдың сульфондалған сополимеріне негізделген күшті қышқылды гель типті катионалмастырғыш шайыр. Ол тікелей ағынды регенерациясы бар қондырғыларда суды тұзсыздандыру үшін (H+ түрінде) қолданылады. Негізгі сипаттамалары: физикалық, химиялық және термиялық тұрақты, ион алмасу кинетикасы жақсы және алмасу қабілеті жоғары. Қышқылдардың немесе негіздердің сұйылтылған ерітінділерінде және қарапайым еріткіштерде ерімейді [121].

*Анионит АВ-17-8* (Азот, Черкассы, Украина) – бұл гель құрылымы бар күшті негізді ион алмастырғыш шайыр. Ол жұмсарту технологиясында және суды минералсыздандыруда қолданылады. Жақсы осмостық тұрақтылығымен, сілтілерге, қышқылдарға, тотықтырғыштарға жоғары химиялық төзімділігімен ерекшеленеді, суда және органикалық еріткіштерде ерімейді [122].

Өндірістік ион алмастырғыш шайырлардың сипаттамалары 5-кестеде берілген.

Кесте 5 – Өндірістік иониттердің сипаттамалары

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Иониттердің атауы | Құрылымы | Матрицасы | Функционалды тобы | Иондық түрі | Тиімді түйіршік мөлшері | Жалпы алмасу сиымдылығы |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Lewatit CNP LF | C:\Users\User134\Desktop\Диссер Хуана\схема Леватит&скандий.jpg | көлденең байланысқан полиакрилат | карбон қышқылы | H+ | 0,48 (+/-0,05) мм | 4,3 экв/л |
| Amberlite IR120 |  | стирол мен дивинилбензолдың сополимері | сульфонат | H+ | 0,300-1,10 мм | ≥ 1,8 ммоль/см3 |

5-кестенің жалғасы

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| АВ-17-8 |  | стирол мен дивинилбензолдың сополимері | Төртіншілік триметиламмоний | OH- | 0,400-0,700 мм | 1,15 ммоль/см3 |

*Зерттеуге келесі химиялық реагенттер қолданылды:*

1. Концентрлі азот қышқылы (70%) (Sigma-Oldrich, Германия);
2. Скандий (III) сульфаты (Sigma-Oldrich, Германия);
3. Скандий нитраты гидраты (Sigma-Oldrich, Германия);
4. Европий нитраты пентагидраты (Sigma-Oldrich, Германия);
5. Лютеций сульфаты октогидраты (Sigma-Oldrich, Германия);
6. Металға индикатор реагент арсеназо III (Sigma-Oldrich, Германия)
7. Хлор қышқылы (Sigma-Oldrich, Германия).

2.2 Құрылғылар мен жабдықтар.

*Келесі өлшеу құралдары мен техникалық жабдықтар пайдаланылды:*

1. Аналитикалық электронды таразы Shimadzu AY220 (Жапония);
2. рН метр Metrohm 827 (Швейцария);
3. кондуктометр Эксперт-002 (Ресей);
4. спектрофотометр Jenway-6305 (Коул-Пармер, Ұлыбритания);
5. Плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды (ICP-OES) Optima 8300DV спектрометрі (Perkin Elmer, Waltham, MA, АҚШ);
6. Плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды ICAP PRO спектрометрі (Thermo Fisher Scientific, АҚШ)
7. 500-4000 см–1 дейінгі толқындар аймағындағы Фурье таратқышы бар NICOLET 5700 спектрофотометрі (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, АҚШ);
8. Көп функциялы дифференциалды сканерлеуші калориметрі DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия);
9. TG 209 F3 Tarsus автосынамасы бар термогравиметриялық анализатор (NETZSCH, Германия);
10. FlexSEM 1000 Hitachi HT сканерлеуші ​​электрондық микроскоп (Жапония).

2.3 Зерттеу және талдау әдістері

2.3.1 Ерітінділерді талдау әдістері

Ерітінділердің меншікті электр өткізгіштігі **кондуктометр Эксперт-002** құрылғысында бақыланды, бұл полиэлектролиттердің диссоциациялану тепе-теңдігін сипаттау үшін және иондармен заряд алмасуды түсіндіру үшін маңызды.

Ерітіндінің қышқылдық-негіздік қасиеттерін зерттеу үшін сутегі иондарының концентрациясы **Metrohm 827 pH-метр** арқылы анықталды.

Ерітіндідегі элементтердің қалдық концентрациясын анықтау үшін тұздар ерітінділерінің оптикалық тығыздығы **Jenway-6305 спектрофотометрінде** (СK) анықталды. Спектрофотометриялық талдау үшін концентрациясы белгісіз ерітіндіден (50 мл) өлшегіш колбаларға (1 мл) аликвоттар алынып, әр колбаға 12 мл арсеназо (0,015%) және 2 мл перхлор қышқылы ерітіндісі (0,08 М) құйылды. Осыдан кейін әрбір ерітіндінің көлемін деионизделген сумен колбаның белгісіне дейін келтіріп, 15 минуттан кейін оптикалық тығыздығы өлшенді. Әрбір сигналға сәйкес белгісіз концентрацияның аналитикалық сигнал мәнін (D) алғаннан кейін, градуирлеу график әдісімен ерітіндінің концентрациясы есептелді.

**Плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды спектрометрия**  үлгідегі элменттерді сандық анықтау үшін пайдаланылды. ICP-OES, ICAP PRO белгілі бір элементтің сипаттамалық толқын ұзындығында электромагниттік сәуле шығаратын қозған атомдар мен иондар түзуге индуктивті байланысқан плазманы қолданатын эмиссиялық спектроскопияның түрі. Талдау үшін зерттелетін ерітіндінің бегілі бір бөлігін 2% HNO3 – мен сұйылтып, дайын болған үлгілер 1 сағаттан кейін ICP-OES өлшенді. Плазма шығаратын спектрлік сызықтар үлгідегі элементтерге сәйкес келеді. Әрбір спектрлік сызықтың қарқындылығы үлгідегі сәйкес элементтің концентрациясына пропорционал болады.

2.3.2 Сорбенттерді талдау әдістері

Ион алмастырғыштардың ісіну коэффициенттерін (Kі) бағалау үшін **гравиметриялық әдіс** қолданылды. Гравиметриялық әдіс ісіну коэффициенттерін бағалаудың кең таралған әдісі. Құрғақ және ісінген полимерлердің массасы SHIMADZU AY220 аналитикалық таразысында өлшеніп, келесі теңдеу арқылы Kі есептелді:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

мұндағы m1 және m2 (г) сәйкесінше құрғақ және ісінген ион алмастырғыштардың массалары.

**Сорбенттердің ИК-спектрлері** Nicolet 5700 IR Фурье спектрометрімен 500–4000 см–1 аймағында тіркелді. Зерттелетін сорбент үлгілерін мұқият ұнтақтап алғаннан кейін кептірілген калий бромидімен араластырып қоспа дайындалды. Қоспаны ішкі шағылысу элементінің бетіне толық жанасатындай етіп орналастырып, сорбенттің спектрі жазылып алынды. Спектрлерді түсіндіру үшін әдебиетте келтірілген мәліметтер қолданылды [123, 124].

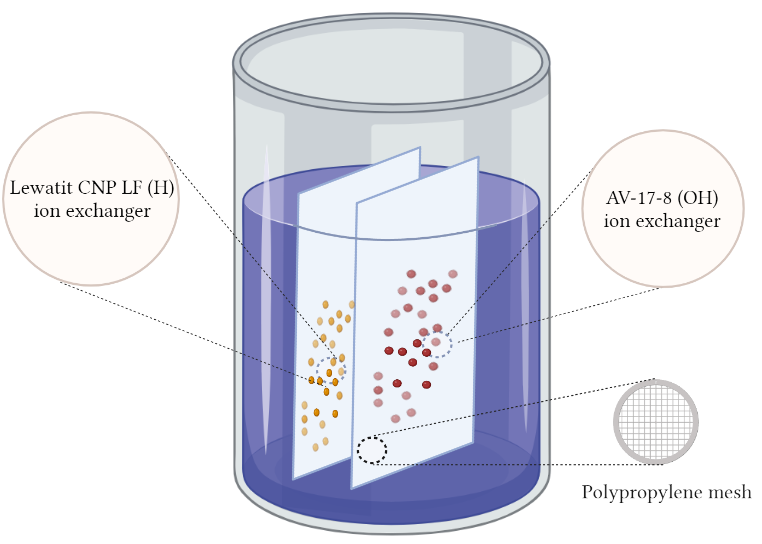
Lewatit CNP LF, АВ-17-8 полимерлік сорбенттердің сорбция процесіне дейінгі және сорбциядан кейінгі үлгілерінің**термодеструкциясы TG 209 F3 құрылғысында** (NETZSCH компаниясы) 35-800 °C температура аралығында масса өзгерісін анықтау арқылы зерттелді, мұнда қыздыру жылдамдығы (β) 10 оС/мин. Инертті атмосфера ретінде азот қолданылды. Талдауға массасы 3,38 - 4,72 мг сынамалар пайдаланылды.

**Дифференциалды сканерлеуші  калориметрия әдісімен** полимерлік материалдарды зерттеу олардың термиялық ауысуын анықтау үшін кеңінен қолданылады. Маңызды термиялық ауысуларға шыныға өту температурасы (Tш), кристалдану температурасы (Тк) және балқу температурасы (Тб) жатады. Бақыланатын термиялық ауысуларды материалдарды салыстыру үшін пайдалануға болады. Үлгілердің **термиялық ауысуы DSC 204 F1 Phoenix® құрылғысында** (NETZSCH компаниясы) -80-250°C температура аралығында зерттелді, қыздыру жылдамдығы (β) 10 оС/мин. Инертті атмосфера ретінде азот қолданылды. Талдауға массасы 5 мг сынамалар пайдаланылды.

Полимерлердің морфологиясы мен элементтік құрамын алу үшін **SEM және EDS (Энергия диффузияы рентгендік спектроскопия) талдаулары FlexSEM 1000 Hitachi HT** сканерлеуші электрондық микроскобында жүргізілді.

2.3.3 Интерполимерлі жүйелерді активтендіру

Полимерлерді активтендіру Lewatit CNP LF және AB-17-8 ионалмастырғыштарын қашықтан өзара әрекеттесу әсерінен олардың конформациялық және электрохимиялық қасиеттерінің өзгеруіне байланысты жоғары иондалған күйге көшіру үшін қажет болды. Полимерлерді активтендіру үшін ісінген ион алмастырғыштары бар полипропилен сүзгілер бір-біріне қарама-қарсы шамамен 1-2 см қашықтықта дистилденген суы бар стаканға орналастырылды (9-сурет ).



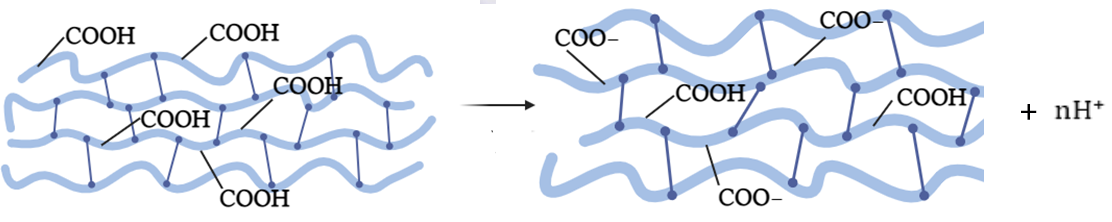
Сурет 9 – «Lewatit CNP LF:AV-17-8» (X:Y) интерполимер жүйесінің сулы ортадағы активтену процесінің иллюстрациясы.

Lewatit CNP LF (H+) және AB-17-8 (OH-) ион алмастырғыштарының қышқылдық-негіздік қасиеттері олардың су ортасында диссоциациялануымен (H+ және OH- иондарының бөлінуі) байланысты [125, 126]. Диссоциация барысында H+ (1-схема) және OH- (2-схема) иондары су ортасына бөлініп, екі ион алмастырғыштың функционалдық топтары қарсы иондарсыз қалады. Бірақ су ортасында молекулаішілік әрекеттесу жүретіндіктен ортада су молекулалары түзіледі де жүйе тұрақтанады [127]. Макромолекулалардағы электрохимиялық және конформациялық өзгерістер жеке Lewatit CNP LF (6:0) және AB-17-8 (0:6) полимерлермен салыстырғанда Lewatit CNP LF:AB-17-8 (X:Y) интерполимер жүйесінің скандий иондарына қатысты сорбциялық қабілетінің жоғарылауына әкеледі. Қашықтан өзара әрекеттесу әсерінің механизмі қатты және жұмсақ қышқылдар мен негіздер туралы Пирсон теориясымен расталады [128, 129].

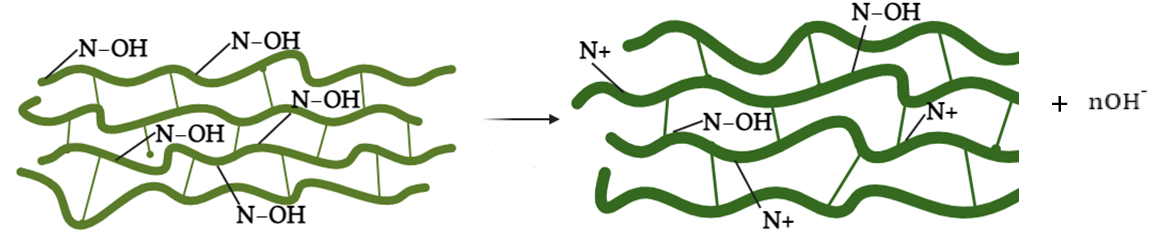
Қатты қышқылдармен Н+ қатты негіздер OH- интерполимер жүйесіндегі екі ион алмастырғыштың да функционалдық топтарын белсендіретін және тұрақтандыратын су молекулаларын түзеді. Нәтижесінде (H3O+) оксоний және OH- иондарының концентрациялары Lewatit CNP LF және АВ-17-8 айналасында айтарлықтай жоғарылайды. Ары қарай интерполимер жүйесіндегі ион алмастырғыштардың айналасындағы бейтарап судың концентрациясы төмендеп, полиэлектролиттердегі иондық топтардан қарсы иондар қосымша диссоциацияға ұшырайды. Бұл құбылыс бастапқы ионалмастырғыштардың өзара активтенуіне және олардың жоғары иондалған күйге өтуіне алып келеді, нәтижесінде «Lewatit CNP LF:АВ-17-8» интерполимер жүйесінде полиқышқылдар мен полинегіздердің сорбциялық қасиеттері айтарлықтай жоғарылайды.

Сулы ортада ионалмастырғыштардың диссоциациялануының екі негізгі сатысы бар:

1. Lewatit CNP LF сулы ерітіндіде 1-сызбаға сәйкес диссоциацияланады:



1. АВ-17-8 сулы ерітіндіде 2-сызбаға сәйкес диссоциацияланады:



*Активтелген ион алмастырғыштардың функционалдық топтарының қышқылдық-негіздік параметрлерін потенциометриялық титрлеу әдісімен анықтау:*

Активтелген катионит LewatitCNP LF 0,01н тұз қышқылының стандартты ерітіндісіне салынды. 1 тәулік өткеннен кейін ерітінді PE 6100 магнитті араластырғышта тұрақты араластыра отырып, 0,1н NaOH стандартты ерітіндісімен титрленді. NaOH ерітіндісінің әрбір бөлігін 0,5-1 мл қосқаннан кейін **Metrohm 827 pH-метр**і арқылы өлшенді. Тәжірибе барысында потенциометриялық титрлеу кезінде алынған қисықтан ерітінділердің сәйкес рН мәндері анықталып, модификациялану дәрежесі есептелді (6-кесте).

Активтелген анионит АВ-17-8 0,01н стандартты ерітіндісіне салынды. 1 тәулік өткеннен кейін ерітінді PE 6100 магнитті араластырғышта тұрақты араластыра отырып, 0,1н тұз қышқылының стандартты ерітіндісімен титрленді. Ары қарай жоғарыда көрсетілген әдіспен модификациялану дәрежесі есептелді:

Кесте 6 – Активтелген ион алмастырғыштардың функционалдық топтарының модификациялану дәрежесі, %

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Lewatit CNP LFактив.** | | **АВ-17-8 Cl актив.** | |
|  | *Модифиц.буын* | *Модифиц*  *ұшырамаған буын* | *Модифиц.буын* | *Модифиц*  *ұшырамаған буын* |
| 6:0 | 24,75 ±1,2 | 75,25±3,4 | - | - |
| 5:1 | 23,92±1,54 | 76,08±3,46 | 60,14±2,17 | 39,86±2,11 |
| 4:2 | 24,83±1,46 | 75,17±2,17 | 63,367±2,8 | 36,63±1,17 |
| 3:3 | 14,157±1,27 | 85,84±3,54 | 52,92±3,11 | 47,08±1,7 |
| 2:4 | 18,30±1,3 | 81,30±3,1 | 62,54±2,12 | 37,46±2,1 |
| 1:5 | 19,61±1,14 | 80,39±2,8 | 54,71±2,7 | 45,29±2,18 |
| 0:6 | - | - | 74,36±3,21 | 25,64±2,32 |

2.3.4 Калибрлеу қисығының сызбасын салу

Скандий иондарын анықтау әдісі скандий иондарымен арсеназо III органикалық аналитикалық реагентінің (хромотропты қышқылдың бисазотуындылары) түсті комплексті қосылыс түзуіне негізделген [130].

Калибрлеу қисығын сызу үшін концентрациясы 100 мг/л скандий (III) сульфат пентагидратының стандартты ерітіндісі 10 мг/л концентрациясы бар жұмыс ерітіндісін дайындау үшін сұйылтылды. Содан кейін 10, 20, 30, 40 және 50 мкг бес стандартты ерітінді сыйымдылығы 50 мл өлшемді колбаларға ауыстырылып, әр колбаға 12 мл арсеназо III реагенті (0,015%) және 2 мл перхлор қышқылы (0,08 М) құйылды. Салыстырмалы ерітіндіде талданатын заттан басқа барлық жоғарыда аталған компоненттер бар. Ары қарай әрбір ерітіндінің көлемі дистилденген сумен 50 мл-ге дейін реттеліп, 15 минуттан кейін спектрофотометр көмегімен 650 нм толқын ұзындығында ерітінділердің оптикалық тығыздығы өлшенді. Өлшеу нәтижелерінің негізінде (оптикалық тығыздық, D) және скандий концентрациясы (C) координаталарында калибрлеу қисығы тұрғызылды (10-сурет).

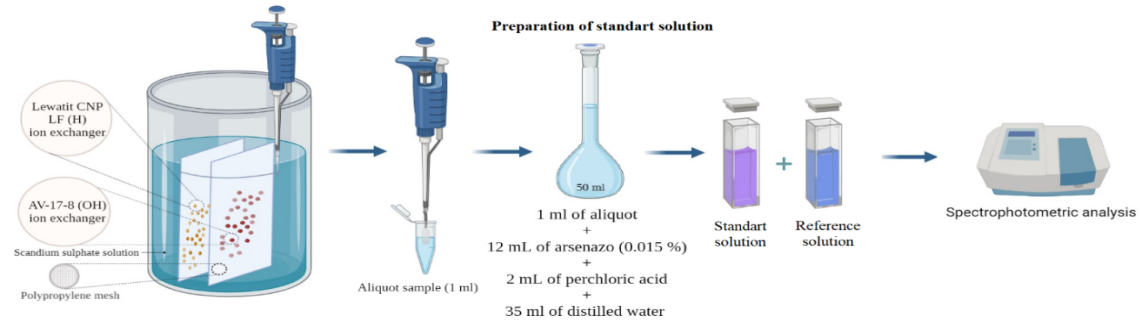


Сурет 10 – Зерттелетін ерітінділердегі скандий (III) иондарының концентрациясын анықтауға арналған калибрлеу қисығы

Калибрлеу қисығы Origin Pro (OriginLab Corporation, Нортхэмптон, Массачусетс, АҚШ) бағдарламасы арқылы сызылды (r2 мәні 0,99605, D = 0,0655C-0,0245).

2.3.5 "Lewatit CNP LF:АВ-17-8" (X:Y) интерполимер жүйесінің сорбциялық қасиетін зерттеу

Зерттеу үшін концентрациясы белгілі скандий (III) сульфат пентагидрат ерітіндісі дайындалып, әрқайсысы 100/200 мл болатын стакандарға құйылды. Lewatit CNP LF:АВ-17-8 интерполимер жүйелерін құру үшін олардың X:Y молярлық қатынасына сәйкес алынған массалары 1 жалпы ерітіндідегі 2 полипропилен сүзгіге орналастырылды (11-сурет). Спектрофотометрлік талдау үшін белгіленген уақытта әрбір ерітіндіден аликвоттар алынды. Скандий иондарының белгісіз концентрациясы бар талданатын ерітінділердің оптикалық тығыздықтары өлшенді. Аналитикалық сигналдың (D) мәнін алып, дайындалған калибрлеу қисығын пайдаланып, әрбір сигналға сәйкес белгісіз концентрацияны таптық. Әрбір өлшеу үш рет қайталанды. Скандий иондарының қалдық концентрациясын анықтау үшін үлгілер (6:0, 5.6:0.4, 5.2:0.8, 5:1, және 0:6 қатынастары бойынша таңдалған ерітінді үлгілері) Optima 8300DV және ICAP PRO плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды спектрометрінде қосымша талданды.



Сурет 11 – Скандий иондарының қалдық концентрациясын анықтаудың сызбанұсқасы

Полимерлердің **сорбция дәрежесі** мына теңдеуге сәйкес есептелді:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (2) |

мұндағы Со – ерітіндідегі метал иондарының бастапқы концентрациясы, мг/л; Се – метал иондарының ерітіндідегі қалдық қонцентрациясы, мг/л.

2.3.6 Скандий иондарының полимер тізбегімен байланысу дәрежесін анықтау

Скандий иондарының полимер тізбегімен байланысу дәрежесін анықтау макромолекуланың иондану дәрежесін көрсететін полимер құрылымындағы жеке полимер тізбектерінің скандий иондарымен байланысу дәрежесін сандық анықтауды білдіреді. Полимер тізбегінің түйінаралық буындарының метал иондарымен **байланысу дәрежесі** келесі формула бойынша есептелді:

|  |  |
| --- | --- |
| 𝜃 = | (3) |

мұндағы νсорб – сорылған скандий иондарының мөлшері, моль; ν – полимер массасының мөлшері (егер ерітіндіде 2 полимер болған жағдайда, онда олардың әрқайсысының мөлшерінің қосындысы ретінде қарастырылады), моль.

Ионның ерітіндімен ионалмастырғыш шайыр арасында **таралу коэффициенті** (Kd) мына теңдеумен есептелді:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

мұндағы ZB – полимерге сорбцияланған металл иондарының мөлшері; *B* – ерітіндіде қалған металл иондарының мөлшері; V – ерітіндінің көлемі, мл; m – полимер массасы, г.

V және m бірдей мәндерінде анықталған А және В иондарының таралу коэффициенттерін бөлу арқылы осы иондардың **бөліну коэффициенті** есептелді:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

2.4 Алынған мәліметтерді статистикалық өңдеу

Химиялық тәжірибені жүргізу және талдау кезінде соңғы нәтижеге көптеген факторлар әсер етеді. Сондықтан эксперименттік мәліметтерді әртүрлі дәлдікпен алуға болады. Математикалық статистиканың әдістерін пайдалана отырып, негізгі метрологиялық сипаттамаларды есептеуге және алынған мәліметтердің қайталануы мен дәлдігін бағалауға болады. Сол себепті барлық зерттеулер кем дегенде үш рет жүргізілді. Нәтижелер орташа мән ± стандартты ауытқу түрінде ұсынылған. Орташа мән ± стандартты ауытқу GraphPad Prism (версия 7.0, Graph Pad Software Inc.) бағдарламалық құралы арқылы келесі формулалар бойынша есептеледі:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

Мұнда:

S – стандартты ауытқу;

*Хі*– анықталатын шама;

*Х*– орташа арифметикалық мәні;

n – өлшеулер саны.

**Екінші бөлімге қорытынды**

Екінші бөлімде скандий иондарына сұрыпты интерполимерлі жүйе құру үшін жүргізілген тәжірибелік зерттеу жұмыстарының барысы сипатталды және мынадай қорытындылар жасалды:

1. Lewatit CNP LF және АВ-17-8 ион алмастырғыш шайырларының қашықтан әрекеттесу барысында функционалды топтарының модификациялану дәрежесі анықталды.

2. Молярлы қатынастары әртүрлі интерполимерлі жүйелер құрылды және олардың скандий иондарына қатысты сорбциялық қасиеті зерттелді.

# 3. ТӘЖІРИБЕ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Lewatit CNPLF – АВ-17-8 өндірістік иониттердің бастапқы күйлерінің интерполимерлі жүйедегі электрохимиялық қасиеттеріне әсерін зерттеу

Электрөткізгіштік және рН-метрия әдістерін қолдана отырып, ион алмастырғыштардың қашықтан әрекеттесуі кезіндегі электрохимиялық әрекетін бағалауға болады. Электрохимиялық қасиеттер, өз кезегінде, ион алмастырғыштардың конформациялық күйіне әсер етеді. Осыған байланысты ион алмастырғыш макромолекулалардың электрохимиялық күйін талдау үшін ісінген күйдегі Lewatit CNPLFісін және AB-17-8ісін зерттелді. 12 (а) суретінен катион алмастырғыш пен анион алмастырғыштың белгілі бір мольдік қатынастарында елеулі өзгерістер байқалатынын көруге болады. Ең жоғары мәндер 5:1 және 0:6 қатынастарында байқалады, мұнда 5:1 қатынасында интерполимерлік жүйелердің электр өткізгіштігі 5:1 (катионит:анионит) минимум нүктесінен 2,5 есе, 0:6 қатынасында сәйкесінше 2,0 есе жоғары. Lewatit CNPLF ˃ АВ-17-8 жағдайында келесі процесс жүреді:

– *СООH + N-OH →*  –  *+H2O*

H2O әлсіз диссоциацияға ұшырайтын болғандықтан тепе-теңдік оңға қарай ауысады. Ле-Шателье принципі бойынша су ортасында қосымша иондары пайда болып, концентрациясы 5:1 қатынасына дейін өседі. Ал АВ-17-8 анионит үшін диссоциациялану мүмкіндігі жоғалады.

Lewatit CNPLF˂АВ-17-8 кезінде басқа тепе-теңдік орнайды, мұнда топтары иондарын бейтараптандыруға жұмсалады. 2:4 қатынасы АВ-17-8-дің Lewatit CNPLF-ке қарағанда анағұрлым күшті полиэлектролит екенін көрсетеді.

|  |  |
| --- | --- |
| (a) | (b) |

Сурет 12 – Lewatit CNPLFісін - АВ-17-8ісін интерполимелі жүйелері қатысында су ерітінділерінің меншікті электр өткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі

Электрөткізгіштік иондардың жалпы концентрациясының өзгеруін (зарядына қарамай) көрсететіні белгілі. Электрөткізгіштік пен рН мәндерін салыстыру электрохимиялық параметрлердің өзгеру себебін анықтауға мүмкіндік береді, өйткені рН өзгеруі иондарының концентрациясының өзгеру динамикасын көрсетеді, ал χ және иондарының қосындысы болып табылады.

12 (б) суретте бастапқы катион алмастырғыш пен анион алмастырғыштың электр өткізгіштігінің олардың Lewatit CNPLF және АВ-17-8 5:1, 4:2, 3:3, 2:4, 1:5 моль:моль арақатынасындағы уақыт бойынша өзгерісі көрсетілген. Алынған қисықтардан анионит АВ-17-8 мөлшері өскен сайын электрөткізгіштіктің күрт өзгеруі біртіндеп жоғалатыны байқалады. Өзгерістер 5:1 және 0:6 қатынасында сақталады. Бұл қатынастарда бастапқы уақытта 0,08-ден 6 сағатқа дейін электрөткізгіштіктің төмендеуі байқалады. Ал 4:2 және 1:5 қатынасында χ мәнінің өсуін байқаймыз. Осылайша, меншікті электрөткізгіштіктің қышқылдық және негіздік компоненттердің бастапқы қатынасына және уақытқа тәуелділігін талдау нәтижелері зерттелген параметрдің 2,5 есеге дейін өзгеретінін көрсетті, бұл электростатикалық әрекеттесулердің әсерінен конформациялық күйдің және түйін аралық тізбектердің икемділігінің ықтимал өзгерісін көрсетеді.

H+ иондарының концентрациясын өлшеу нәтижелері 13-суретте көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай, 5:1 қатынасындағы рН мәні (катионит:анионит) уақыт өте келе 0,08 сағатта 7,8-ден 30 сағатта 5,9-ға дейін төмендейді. Бұл рН өзгерістері қарастырылған уақыт аймағында иондарының концентрациясы артып жатқанын көрсетеді. рН 7,8 мен 5,9 арасындағы айырмашылығы ΔрН= 1,9 логарифмдік шкалаға тең, сондықтан сандардан үлкен өзгерістер нашар көрінеді. Бұл нәтижелер жүйенің электр өткізгіштігінің осы уақыт ішінде төмендейтінін, ал протон концентрациясы жоғарылайтынын көрсетеді. 5:1 қатынасындағы меншікті электрөткізгіштіктің абсолютті мәндері катион алмастырғыштың құрамы анион алмастырғыштан 5 есе жоғары аумақта, 2:4-0:6 қатынастарына қарағанда (интерполимерлі жүйеде анион алмастырғыштың мөлшері басымырақ аудандарда) айтарлықтай жоғары.

|  |  |
| --- | --- |
| (a) | (b) |

Сурет 13 –Lewatit CNPLFісін - АВ-17-8ісін интерполимелі жүйелері қатысында су ерітінділерінің рН мәндерінің уақытқа тәуелділігі

13 (b) суретте катионит мен аниониттің әртүрлі қатынастарындағы рН-мәндерінің уақытқа тәуелділігі көрсетілген. Алынған нәтижелерден бастапқы уақыт диапазонында 2,5 сағатта (1,5 сағаттан басқа) интерполимерлі жүйенің қатысында сулы ортаның рН-ның күрт жоғарылайтыны байқалады. Одан әрі рН мәні түседі де қайтадан жоғарылайды. Сутегі иондарының концентрациясының төмендеуін көрсететін рН-мәнінің бастапқыда жоғарылауы, ең алдымен, протонның жоғалуынан пайда болған буынаралық ассоциациялардың бұзылып, ион алмастырғыштардың түйінаралық буындарының конформациялық трансформацияға ұшырауына байланысты болуы мүмкін. Ассоциациялар жойылған кезде иондары қайтадан ион алмастырғыштардың иондарымен ассоциация түзеді. Өзара әрекеттесу уақытының 24 сағатына дейін айтарлықтай өзгерістер жоқ, тек 24 сағаттан 30 сағатқа дейін күрт төмендегенін байқаймыз. Бұл суретте үлкен өзгерістер катионит:анионит 5:1 қатынасында кездеседі. Ал 6:0 қатынасында ең аз өзгеріс тіркелген.

Зерттеудің келесі кезеңі конденсацияланған күйдегі интерполимерлі жүйелердің әртүрлі қатынасында рН және χ тәуелділігін зерттеу болып табылады. 14-суретте әртүрлі әрекеттесу уақытындағы Lewatit CNPLF - AB-17-8 қатынасына электрөткізгіштіктің тәуелділігі көрсетілген. Алдыңғы суреттегі ісінген Lewatit CNPLF және ісінген AB-17-8 үшін электрөткізгіштік мәнінің өзгеруі мұнда да кездеседі. 5:1 қатынасында біз электрөткізгіштіктің шамалы көтерілгенін байқаймыз. АВ-17-8 анион алмастырғыш шайыры үшін электрөткізгіштік мәнінің жоғарылауы байқалады. Өзара әрекеттесу уақыты ұлғайған сайын олардың мәні артқан. Ең аз мәндер эквимольдік күйде 3:3 (катионит:анионит) қатынасында көрінеді. Ең төменгі және ең жоғарғы мәндер арасындағы айырмашылық айтарлықтай үлкен. Мысалы, 0,08 сағатта χ мәні 2-ден 7-ге дейін артады, бұл электрөткізгіштіктің 3,5 есе артқанын білдіреді. Өзара әрекеттесудің басқа уақыттарында да χ осындай өсу байқалады.

|  |  |
| --- | --- |
| (a) | (b) |

Сурет 14 – Құрғақ күйдегі Lewatit CNPLF және AB-17-8 интерполимелі жүйелері қатысында су ерітінділерінің меншікті электр өткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі

Ион алмастырғыш шайырлардың әртүрлі қатынасындағы электрөткізгіштіктің уақытқа тәуелділігі (14(б)-сурет) аниониттің мінез-құлқының басқа жүйелерден айтарлықтай ерекшеленетінін көрсетеді. AB-17-8 анион алмастырғышының (құрғақ) меншікті электр өткізгіштігі 4–7 мкС/См диапазонында, ал Lewatit CNPLF құрғақ катион алмастырғышы мен интерполимерлі жүйелер үшін 2-ден 5-ке мкС/См дейінгі диапазонда жатыр.

Қарастырылып отырған Lewatit CNPLFқұрғ-AB-17-8құрғ жүйесі үшін катионит:анионит қатынасына байланысты рН қисықтарын талдау рН мәндерінің электрөткізгіштік нәтижелерінен айтарлықтай айырмашылығы барын көрсетеді (15-сурет). Катион алмастырғыштың рН мәндері анион алмастырғышқа қарағанда әлдеқайда төмен. Ең төменгі рН мәндері әртүрлі әрекеттесу уақыттары үшін әр түрлі. Мысалы, минимум рН 0,08 сағатта 3:3, 0,5 сағат - 1:5, 6 сағат - 2:4 (катионит:анионит) байқалады. Ерітінділердің уақыт бойынша рН қисықтарында (15(b)-сурет) интерполимерлі жүйенің 5:1 қатынасындағы рН мәні басқаларынан айтарлықтай ерекшеленеді. Бұдан Lewatit CNPLFқұрғ-AB-17-8құрғ жүйесінде протонның төмендігін көруге болады.

|  |  |
| --- | --- |
| (a) | (b) |

Сурет 15 – Lewatit CNPLFқұрғ - АВ-17-8құрғ интерполимелі жүйелері қатысында су ерітінділерінің рН мәндерінің уақытқа тәуелділігі

Келесі зерттеу Lewatit CNPLFқұрғ-AB-17-8ісін-ден тұратын интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық қасиеттерін бақылау (16-сурет). Мұнда электрөткізгіштік қисықтарының нүктелері ісінген ион алмастырғыштары бар интерполимерлі жүйелерге ұқсайды (12-сурет). Максималды электрөткізгіштік катионит:анионит 5:1 қатынасында байқалады. Ал ең аз мәндер 4:2 және 2:4 қатынасында. Бұл жүйенің айрықша ерекшелігі Lewatit CNPLFісін-AB-17-8ісін жағдайына қарағанда интерполимерлі жүйелердің максималды мәндері мен ең төменгі мәндер арасындағы айырмашылық айтарлықтай жоғары. 16 (b) суреттегі электрөткізгіштік қисықтары Lewatit CNPLFқұрғ - АВ-17-8ісін әртүрлі бастапқы қатынастары үшін иондарының концентрациясының уақытқа байлынысты өзгеру динамикасын сипаттайды. χ максималды мәні 5:1 және 0:6 қатынастарында байқалады. Қалған аудандарда электрөткізгіштік қатты өзгермеген.

|  |  |
| --- | --- |
| (a) | (b) |

Сурет 16 – Lewatit CNPLFқұрғ - АВ-17-8ісін интерполимелі жүйелері қатысында су ерітінділерінің меншікті электр өткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі

Lewatit CNPLFқұрғ-АВ-17-8ісін интерполимерлі жүйелерінің рН өзгеруі 17-суретте көрсетілген. Барлық қатынастар үшін (0,5 сағатты қоспағанда) сулы ортаның рН төмендеуі байқалады. 5:1 қатынасындағы нәтижелер басқалардан айтарлықтай ерекшеленеді. 0,08; 1,5; 4,5 және 6 сағатта максималды нүктелер тіркелген. Әрі қарай әрекеттесу уақытының ұлғаюымен рН мәні төмендейді, бұл ерітіндідегі протон мөлшерінің көбейгенін көрсетеді.

|  |  |
| --- | --- |
| (a) | (b) |

Сурет 17 – Lewatit CNPLFқұрғ - АВ-17-8ісін интерполимелі жүйелері қатысында су ерітінділерінің рН мәндерінің уақытқа тәуелділігі

17 (b) суретінің нәтижелері 17 (а) суретіндегі нәтижелерге сәйкес келеді. Уақыт өте келе ең жоғары рН мәндері 5:1 қатынасында байқалады. Әрі қарай Lewatit CNPLFқұрғ - АВ-17-8ісін бастапқы катион алмастырғыштың бірнеше мәндері кездеседі. Сондай-ақ, 2,5 сағатта өтпелі аймақтың пайда болғанын көруге болады. Мұндай өзгерістер ион алмастырғыштардың түйінаралық буындарының конформациялық ауысуына байланысты пайда болады.

Lewatit CNPLFісін - АВ-17-8құрғ жүйесі үшін алынған зерттеу нәтижелері (18-сурет) жоғарыда қарастырылған жүйелерден айтарлықтай ерекшеленеді. Жаңа жүйеде 3:3 және 2:4 қатынастарында максимум аймақтар пайда болған. Және бұл жүйе үшін де 5:1-дегі максимум нүктелер сақталған. Максималды электрөткізгіштік мәндері қашықтан әрекеттесудің 30 сағатында, ал минималды χ 0,08 сағатында байқалады.

|  |  |
| --- | --- |
| (a) | (b) |

Сурет 18 – Lewatit CNPLFісін - АВ-17-8құрғ интерполимелі жүйелері қатысында су ерітінділерінің меншікті электр өткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі

18 (b) суретте максималды χ 0:6 қатынасында байқалады. χ-тің минималды мәні 4:2 қатынасына тән, ол 18 (а) суретіндегі деректермен сәйкес келеді. Жүйелердің 14 (а)-суретте көрсетілген рН тәуелділігі бұрын алынған нәтижелермен іс жүзінде бірдей. Айырмашылық максимум және минимум аймағындағы қисықтардың реті бойынша ғана байқалады.

19 (b) суретте 5:1 қатынасындағы нүктелер басқаларынан қатты ерекшеленеді. 6 сағатта концентрациясы минимумға түсіп, іс жүзінде 24 сағатқа дейін өзгермеген, бірақ содан кейін күрт төмендеген, бұл 27 сағатта концентрацияның жоғарылағанын көрсетеді. Осылайша, алынған нәтижелер интерполимерлік жұпты құрайтын полиэлектролиттердің электрохимиялық қасиеттеріне зерттелетін ион алмастырғыштардың бастапқы күйі, құрылымдары және құрылымы әсер ететінін көрсетеді.

|  |  |
| --- | --- |
| (a) | (b) |

Сурет 19 – Lewatit CNPLFісін - АВ-17-8құрғ интерполимелі жүйелері қатысында су ерітінділерінің рН мәндерінің уақытқа тәуелділігі

3.1.1 Интерполимерлік жүйелердің меншікті электрөткізгіштігіне полимерлердің бастапқы күйінің әсері.

12-сурет ісінген ион алмастырғыштардан тұратын интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық қасиеттерінің өзгеруін сипаттайды. Мұнда келесі айырмашылықтар байқалады: 1) максималды нүктедегі χ мәндері алдыңғы жүйелермен салыстырғанда айтарлықтай төмендейді; 2) Екінші максимум жойылған. Ал минималды нүкте 2:4 (катионит:анионит) қатынасында байқалады.

Катионитқұрғ-анионитқұрғ жүйесінде катион алмастырғыш шайырдың мөлшері басым аймақта электрөткізгіштіктің максимум нүктелері пайда болады (14-сурет, 5:1, Lewatit CNPLFқұрғ – AB-17-8құрғ). Минимум электрөткізгіштік 4:2 қатынасында байқалады. Минималды нүктеден оң жақ аймақта жүйенің электр өткізгіштігі үнемі артып отырады және олардың мәндері 5:1 қатынасында бұрын байқалған χ мәндерінен жоғары.

Құрғақ катион алмастырғыш пен ісінген анион алмастырғыштан тұратын интерполимерлі жүйелерді зерттегенде жүйелердің электрохимиялық қасиеттерінің күрт өзгергенін байқаймыз (16-сурет). 5:1 (катионит:анионит) қатынасындағы электрөткізгіштік мәндері құрғақ ион алмастырғыштары бар жүйелердің χ –нен 1,5 есе жоғары. Бұл нәтижелер жүйедегі бір компоненттің бастапқы күйінің өзгеруі интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық қасиеттеріне тікелей әсер ететінін және олар ион алмастырғыштардың кейінгі конформациялық қасиеттерінде көрінетінін көрсетеді.

Келесі зерттелетін жүйенің алдыңғысынан айырмашылығы, интерполимерлік жүйедегі ион алмастырғыштардың бастапқы күйі керісінше: катион алмастырғыш ісінген күйде, анион алмастырғыш құрғақ күйде алынған (18-сурет). Суреттегі өлшеу нәтижелері мен қисықтардың жүру барысы алдыңғы зерттелген 2 жүйеге ұқсамайды. Біріншіден, мұнда 2 жоғары және 2 төменгі нүктелер бар. Бұрын табылған 5:1 қатынасындағы максимум нүктелерінен басқа, 3:3 (катионит:анионит) қатынасында максимум нүктелер пайда болған. 5:1-де электрөткізгіштік мәндері аздап төмендеген, екінші максимум нүктесінде олардың мәндері 5:1 қатынасындағыдан әлдеқайда төмен жатыр [131].

Осылайша, құрғақ және ісінген ион алмастырғыштардан тұратын интерполимерлі жүйелер үшін χ бойынша алынған тәжірибе нәтижелері бір компоненттің бастапқы күйінің өзгеруі ион алмастырғыштар мен интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық әрекетін өзгертетінін көрсетеді.

3.2 «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» интерполимерлі жүйелердің скандий иондарын сорбциялау дәрежесіне бастапқы компоненттердің ісіну дәрежесі мен молярлық қатынасының әсерін зерттеу

Полимерлердің ісінуі кезінде алмасу топтарының гидратациялануы олардың өткізгіштігін жоғарылатады. Бұл полимердің үш өлшемді матрицасының созылуына әкеліп, нәтижесінде ион алмастырғыштардың сорбциялық қасиеті артады.

Біздің зерттеуіміз бойынша Lewatit CNP LF полимерінің интерполимер жүйесінде ісіну дәрежесі Kі = 2.05, ал интерполимер жүйесінен тыс Kі = 1.40 көрсетті. Сол сияқты, AВ-17-8 анониті интерполимер жүйесінде Kі = 2,23, интерполимер жүйесінен тыс Kі = 1,30 көрсетті. Демек, Lewatit CNP LF және AВ-17-8 ион алмастырғыштарының ісіну дәрежесі де, олардың интерполимер жүйесіндегі қашықтан әрекеттесуі де олардың конформациялық және электрохимиялық қасиеттерінің өзгеруіне әсер етіп, скандий иондарына қатысты сорбциялық қасиеттерінің артуына әкелді.

20-суретте мольдік қатынастары X:Y 5,8:0,2; 5,6:0,4; 5,4:0,6; 5,2:0,8 және 5:1 Lewatit CNP LF (15а-сурет) және AВ-17-8 (15б-сурет) полимерлерінің уақыт бойынша ісіну коэффициентінің өзгеруі көрсетілген. Алынған мәліметтер «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (5,6:0,4) интерполимер жүйесінде AВ-17-8 ісіну коэффициентінің ең жоғары мәні 30 сағат әрекеттесуден кейін тіркелген.

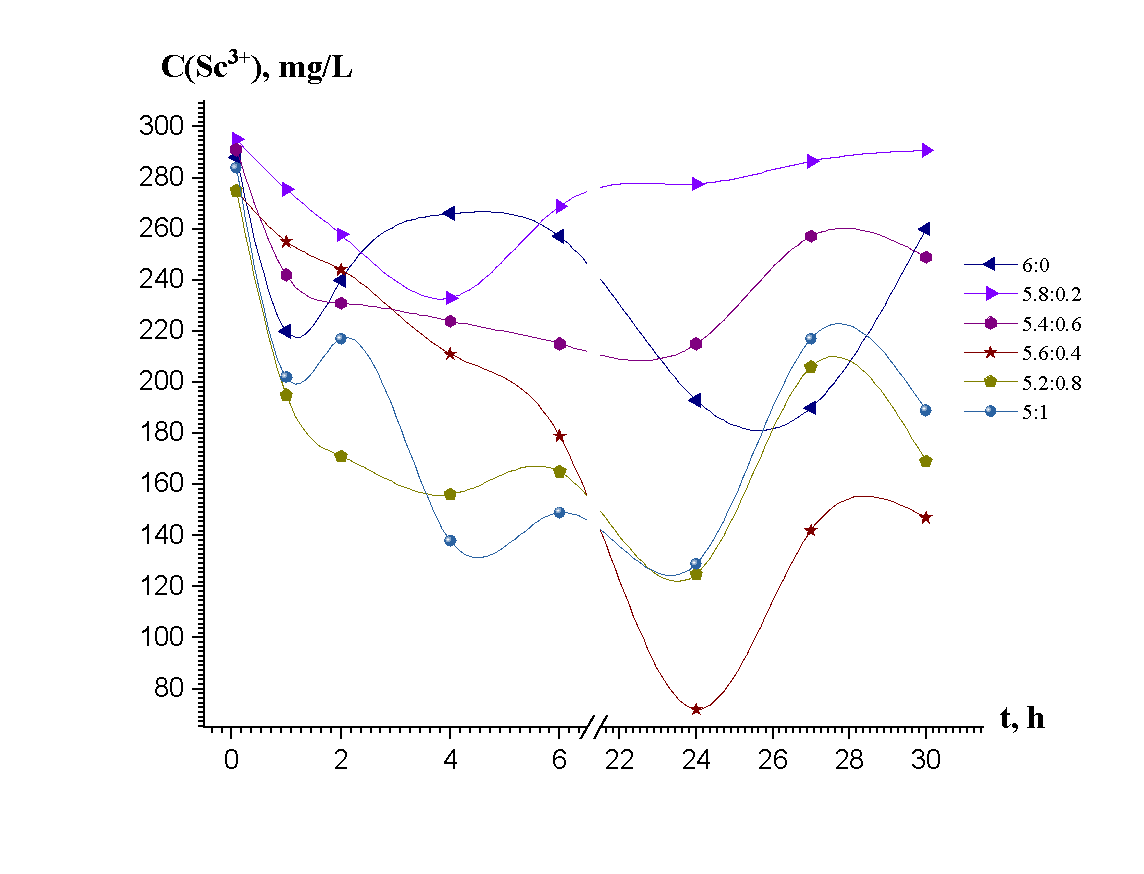
|  |  |
| --- | --- |

Сурет 20 – Lewatit CNP LF **a** және AВ-17-8 **b** полимерлерінің ісіну коэффициенттері

АВ-17-8 ион алмастырғыш шайырының ісіну дәрежесінің өсуі интерполимер жұбындағы катиониттің Lewatit CNP LF иондану дәрежесінің жоғарылауына және скандий иондарына қатысты оның сорбциялық қасиеттерінің жақсаруына ықпал етеді.

3.2.1 «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» интерполимер жүйесінің сорбциялық қасиеттері (X:Y)

«Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (X:Y) интерполимер жүйесі арқылы сорбциялау кезінде Sc3+ иондарының концентрациясының өзгеруі 21-суретте көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай, 24 сағат әрекеттесуден кейін Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимер жүйесіндегі полимерлердің кейбір қатынасы (5:1, 5,2:0,8 және 5,6:0,4) жеке катионалмастырғышпен салыстырғанда едәуір жоғары сорбциялық белсенділікті көрсетеді. Бұл жағдайда Sc3+ иондарының экстракциясының ең жоғары дәрежесі әрекеттесудің 24 сағатында 5,6:0,4 қатынасында байқалады. Бұл осы қатынаста (5,6:0,4) екі полимердің де интерполимерлі жүйеде өзара активтенуіне байланысты күшті иондалған күйге өткендігімен байланысты болуы мүмкін.



Сурет 21 – Сорбция барысында скандий иондарының қалдық концентрациясының уақытқа байланысты өзгеруі

«Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (X:Y) интерполимерлі жүйелермен скандий иондарын экстракциялау дәрежесі 22-суретте көрсетілген. Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимер жүйесі 24 сағаттан кейін скандий иондарының ең жоғары сорбциясын келесі қатынаста көрсетті: 5,6:0,4 (73%); 5,2:0,8 (58,3%) және 5:1 (56,86%). Lewatit CNP LF және AВ-17-8 ион алмастырғыштарының активтенуі полимер макромолекулаларының жоғары иондалған күйге өтуіне әкелді, бұл жеке полимерлермен Lewatit CNP LF (6:0) және AВ-17-8 (0:6) салыстырғанда интерполимер жұптары арқылы скандий иондарының экстракциясының айтарлықтай артуына әкелді.



Сурет 22– «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (X:Y) интерполимерлі жүйелерінің сорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

23-суретте «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (X:Y) интерполимер жүйесінің полимер тізбегінің скандий иондарымен байланысу дәрежесі көрсетілген. Скандий иондарының осы интерполимер жүйесі арқылы максималды байланысуы өзара әрекеттесуден кейін 24 сағат ішінде орын алды. «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (X:Y) интерполимер жүйесі белгілі бір X:Y қатынасында, атап айтқанда 5,6:0,4 (15%), 5,2:0,8 (11,58%) және 5:1 (11,57%) кезінде полимер тізбегінің байланысуының жоғары дәрежесін көрсетті. Бұл зерттеу нәтижелері Lewatit CNP LF және AB-17-8 ионалмастырғыштарының өзара активтенуі нәтижесінде макромолекулалардың жоғары иондану дәрежесін көрсетті.



Сурет 23 –"Lewatit CNP LF:AВ-17-8" (X:Y) ИП жүйесінің полимер тізбегінің скандий иондарымен байланысу дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

«Lewatit CNP LF:AВ-17-8»(X:Y) интерполимер жүйесінің тиімді динамикалық алмасу сиымдылығы (скандий иондарына қатысты) 24-суретте көрсетілген. Алынған деректер интерполимер жүйесіндегі ион алмастырғыштардың өзара активтенуі бастапқы Lewatit CNP LF (6:0) салыстырғанда алмасу қабілетінің айтарлықтай жоғарылауына әкелетінін көрсетеді. Бұл қашықтан өзара әрекеттесудің 24 сағат кезінде анық байқалады. Lewatit CNPLF:AВ-17-8 (X:Y) интерполимер жүйесінің тиімді динамикалық алмасу сиымдылығының максималды мәндері 5,6:0,4 (1,48 ммоль/г); 5,2:0,8 (1,14 ммоль/г) және 5:1 (1,11 ммоль/г) мольдік қатынастарына тән.



Сурет 24 – «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (X:Y) интерполимер жүйелерінің тиімді алмасу сиымдылығы



Сурет 25 – «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» X:Y (6:0, 5.6:0.4, 5.2:0.8, 5:1, және 0:6) интерполимер жүйесінің сорбциясынан кейін ерітіндідегі скандий иондарының қалдық концентрациясының атомдық эмиссиялық талдауы

25-суретте қашықтан өзара әрекеттесуден кейінгі ерітіндідегі скандий иондарының концентрациясының өзгеруін сипаттайтын атомдық эмиссиялық талдау нәтижелері берілген. Минималды нүктені (ең жоғары сорбциялық шамасы) 5,6:0,4 қатынасында байқауға болады, мұндағы «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (5,6:0,4) интерполимер жүйесінің сорбция дәрежесі 73%-ға тең, ал жеке «Lewatit CNP LF» (6:0) үшін сорбция дәрежесі 35%-ға, жеке AВ-17-8 (0:6) үшін 23%-ға тең.

3.2.2 Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимер жүйесінің сорбциялық қасиеттерінің өсуі (5,6:0,4)

Бұл зерттеуде скандий иондарын алу үшін Lewatit CNP LF:AВ-17-8 (5,6:0,4) интерполимер жүйесінің тиімділігі зерттелді (26-сурет). Суреттен жеке Lewatit CNP LF (6:0) салыстырғанда Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимер жүйесі (5,6:0,4) арқылы скандий иондарын сорбциялау дәрежесінің айтарлықтай жоғарылағанын көруге болады. Атап айтқанда, сорбция дәрежесінің максималды жоғарылауы 30 сағаттық қашықтан әрекеттесуден кейін байқалды, мұнда интерполимерлі жүйенің сорбция дәрежесі шамамен 200%-ға өскен.



Сурет 26 – Жеке Lewatit CNP LF (6:0) салыстырғанда "Lewatit CNP LF:AВ-17-8" (5,6:0,4) интерполимер жүйесінің сорбция дәрежесінің жоғарылауы

26-суретте интерполимерлі жүйенің оңтайлы қатынасын (X:Y) таңдау арқылы қышқылдық және негіздік ион алмастырғыштардың сорбциялық қасиеттерін арттыру мүмкіндігі көрсетілген. Бұл ерітінділердегі полимерлердің қашықтан әрекеттесуіне және өзара активтенуіне байланысты болуы мүмкін [132-134].

3.3 Катионалмастырғыш шайыр мен анионалмастырғыш шайырдың бастапқы және сорбциядан кейінгі ИҚ, ТГА, ДСК және ЭДС сипаттамалары

Скандий иондарына қаныққан полимерлердің құрамын анықтау үшін ең көп байланысқан интерполимер үлгілерінің ИҚ спектрлері алынды. Үлгілер 2-бөлімде сипатталған әдіске сәйкес дайындалды.

"Lewatit CNP LF:AВ-17-8" (5,6:0,4) жұбындағы Lewatit CNP LF сорбцияға дейінгі және сорбциядан кейінгі үлгілерінің ИҚ спектрі 27-суретте келтірілген. Суреттен Lewatit CNP LF (Sc3+ ) спектрінде 1700-1600 см–1 (C=O тобының созылу тербелістеріне жауап беретін) аймағында абсорбция жолағының төмендеуі байқалады. Мұнда карбоксил тобы иондалған күйде болғандықтан полимерде бұл топ карбоксилатты анион түрінде болады. Сорбция кезінде скандий иондарының карбоксилат анионымен электростатикалық әрекеттесуіне байланысты полимер заряды азаяды, бұл абсорбциялық жолақ қарқындылығының төмендеуіне әкеледі. Бұл өзгерістер скандий иондары мен Lewatit CNP LF функционалдық топтары арасында күшті координациялық байланыстардың түзілуін көрсетеді [135].



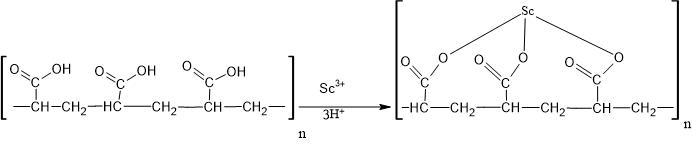
Сурет 27 – ИҚ спектрлер: (a) Lewatit CNP LF; (b) Lewatit CNP LF (5,6:0,4) (Sc3+ иондарымен)

Ал 1200-1100 см-1 (С-О-(Н) тербелістері карбоксил тобы) аймағындағы абсорбция жолағының қарқындылығының төмендеуі сорбцияның катион алмасу механизмі арқылы жүргенін көрсетеді. 3500-2900 см–1 абсорбция аймағында сорбциядан кейін полимер спектрінде іс жүзінде ешқандай өзгерістер байқалмайды. Бұл диапазондар полимердің молекулаішілік сутектік байланыстарын көрсетеді. Lewatit CNP LF көп функциялы сорбент болғандықтан, скандий екі механизммен сорбциялануы мүмкін:

1. Катион алмасу реакциясы (скандийдің сутегі иондарымен алмасуы). Ерітіндіде әртүрлі катиондық комплекстер түзілуі мүмкін.

2. Скандий полимермен ионды-координациялық комплекс түзуі мүмкін.

Катион алмасу механизмі арқылы сорбция процесі келесі теңдеумен сипатталады:



Сурет 28 – Катион алмасу механизмі арқылы түзілген скандий қосылысының құрылымы

Ионды-координациялық (б) комплекс түзу механизмі бойынша Lewatit CNP LF ионалмастырғыш шайырына сорбцияланған скандий қосылысының болжамды құрылымы (29-сурет):



Сурет 29 –Lewatit CNP LF ионалмастырғышпен байланысқан скандийдің ионды-координациялық (б) қосылысының болжамды құрылымы

Скандий иондарының сорбциясына дейінгі және одан кейінгі АВ-17-8 спектрлеріндегі 2900-3000 см-1 абсорбция жолақтары CH2 топтарындағы (C-H) байланыстарының сипаттамасына сәйкес келеді (30-сурет). Анион алмастырғыштың -OH топтарының деформациялық тербелістеріне байланысты 1600-1650 см-1 аймағында жолақтардың қарқындылығы төмендегені байқалады. Мұны сорбция барысында АВ-17-8 -ОН топтарының ығысуымен түсіндіруге болады. Ал 1400-1500 см-1 абсорбция жолақтарын –СH2-N+ (CH3)3…OH- функционалды тобындағы метилен тобының иілу тербелістеріне жатқызуға болады. Скандий сорбциясынан кейін бұл жолақ қысқа толқынды аймаққа ығысып, 1150-1100 см-1 аймағында жаңа абсорбциялық жолақтар пайда болған. Бұл оның –СH2-N+ (CH3)3… Sc3+ түріне өткенін көрсетеді [136].



Сурет 30 – ИҚ спектрлер: (a) АВ-17-8; (b) АВ-17-8 (5,6:0,4) (Sc3+ иондарымен)

31-суретте Lewatit CNP LF (5,6:0,4) үшін термогравиметриялық талдаудың (ТГ, ДТГ) нәтижелері көрсетілген. Бастапқы Lewatit үшін (1-қисық), термиялық деградациясы екі кезеңде жүретінін көруге болады. 190–250 °C температура диапазонында полимер бойындағы сұйықтықтың ұшуына байланысты 2-5% салмақ жоғалу байқалады. Катионит салмағының күрт төмендеуі 300 °C температурада басталады, бұл полимер тізбектерінің бұзылуымен байланысты болуы мүмкін. 380 - 430 °C аралығында полимер одан әрі ыдырап H2, CO бөлінеді. 450 °C температурада максимум салмақ жоғалту байқалады, бұл полимер кешенінің толық деградацияға ұшырағанын көрсетеді. Салмақ жоғалту жылдамдығының максималды мәні 427°C температурада (-9,09%/мин) тіркелді. 790 °C температурада бастапқы зат массасының шамамен 13,85% сақталады. Ал LewatitCNP LF (Sc3+) термиялық ыдырауы (2-қисық) үш кезеңде жүреді. Балқу басталғанға дейін шамамен 12% салмақ жоғалту тіркелген, ыдырау температурасы 320 °C-тан басталады. Салмақ жоғалту жылдамдығы 324°C-та максимум мәнге (-17-30%/мин) жеткен. Арық қарай температура өскенмен параметр мәні төмендеп, 430 °C-та -5,63%/мин көрсетті. Температура 427 °C-қа жеткенде 50%-ға дейін салмақ жоғалтқан. Полимер-метал кешені соңғы әрі толық дегдарацияға шамамен 500 °C -та ұшырайды. 790 °C температурада бастапқы зат массасының 23,78% сақталады.

32-суретте бастапқы AB-17-8 және AB-17-8 (Sc3+ иондарымен) термиялық деградация қисықтары көрсетілген. Термиялық ыдырау процесі 185°C-қа дейінгі аралықта екі үлгіде бірдей жүреді (салмақ жоғалту 10%). Бұл екі жағдайда да полимер бойындағы судың жойылуымен байланысты. Бастапқы АВ-17-8 үшін максималды салмақ жоғалту жылдамдығы 208 °C- та тіркелген. Арық қарай 250-400 °C – та анионит толық ыдырап, процесс тұрақтанған. 400-790 °C температурада бастапқы зат массасының 8,51% сақталған. AB-17-8 (Sc3+ ) термограммасы келер болсақ, мұнда бірқатар өзгешеліктер бар. Ыдырау процесі 300 °C – та басталып 480°C – та тұрақтанған. Салмақ жоғалту жылдамдығының екі максималды мәні тіркелген. Алғашқысы 320 °C/ -10,57 %/мин, одан кейін 422°C/-5,65%/мин. 790 °C температурада бастапқы зат массасының шамамен 27,36 % сақталады [137].

| 2023-08-14_14-29-30.png | 2023-08-14_14-30-00.png |
| --- | --- |
| Сурет 31 –ТГ және ДТГ графиктері: Lewatit CNP LF (5,6:0,4) (1- таза; 2- Sc3+ иондарымен) | |

| 2023-08-14_14-30-27.png | 2023-08-14_14-30-48.png |
| --- | --- |
| | Сурет 32 – ТГ және ДТГ графиктері: АВ-17-8 (5,6:0,4) (1- таза; 2- Sc3+ иондарымен) | | --- | | |

Ионалмастырғыштардың жылулық қасиеттері –80°C және 250°C диапазонында 10 К/мин қыздыру жылдамдығында зерттелді (33-сурет). Катиониттің сорбцияға дейінгі үлгісінде Tg шыныға ауысуы 87,5°C, ал скандиймен сорбциясынан кейін 83,5 °C температурада тіркелді. Осы аталған үлгіде 95,4 °C-110 °C температурада эндотермиялық шың пайда болған. Анионитте екі жағдайда да 100 °C және 210 °C арасында қос эндотермиялық шың тіркелген. Сорбциядан кейінгі үлгіде -0,2°C- та әлсіз Tg ауысуы байқалады.

| 2023-08-16_14-12-16.png | 2023-08-16_14-12-35.png |
| --- | --- |
| Сурет 33 – ДСК қисықтары | |

Lewatit CNP LF және АВ-17-8 ионалмастырғыш шайырларының сорбцияға дейінгі және сорбциядан кейінгі (5,6:0,4 қатынасы) үлгілерінің сканерлеуші электронды микроскоппен түсірілген кескіндері 34-суретте көрсетілген.

| Sample_5 x100 s80.tif | Sample_5 x1000 s80.tif |
| --- | --- |
| Lewatit CNP LF | |
| Sample_6 x100 s80.tif | Sample_6 x1000 s80.tif |
| Lewatit CNP LF (5,6:0,4) (Sc3+ иондарымен) | |
| Sample_7 x100 s80.tif | Sample_7 x2000 s80.tif |
| АВ-17-8 | |
| Sample_8 x100 s80.tif | Sample_8 x1000 s80.tif |
| АВ-17-8 (5,6:0,4) (Sc3+ иондарымен) | |

Сурет 34 – Lewatit CNP LF және АВ-17-8 ионалмастырғыш шайырларының сорбцияға дейінгі және сорбциядан кейінгі (5,6:0,4 қатынасы) үлгілерінің СЭМ арқылы алынған кескіндері

Ионалмастырғыштардың химиялық сипаттамалары энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDX) талдауы арқылы анықталды. EDX спектрі полимерлерде C, N және O бар екенін анықтады. 35-сурет бойынша бастапқы Lewatit CNP LF негізгі химиялық құрамы: C (55,48%) және O (44,52%). Сорбциядан кейінгі Lewatit CNP LF химиялық құрамы: C (53,01%), O (34,81%), Sc (12,06%) және аз мөлшерде S (0,12%). 36-сурет бойынша бастапқы АВ-17-8 үшін: C (75,95%), O (14,89%), N (3,18%) және CI (5.93%), ал сорбция үрдісінен кейінгі АВ-17-8 үшін C (66,38%), O (25,27%), N (6,12%), Sc (0,10%) және S (2,04%). EDX талдауы интерполимерлі жүйелердің су ерітіндісінен металл иондарын шығару қабілеті бар екенін растайды.

| TemplateImage2023-08-23_10-45-48.png |
| --- |
| Lewatit CNP LF |
| TemplateImage2023-08-23_10-47-45.png |
| Lewatit CNP LF сорбциядан кейін |

Сурет 35 – Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы алынған Lewatit CNP LF ион алмастырғышының нүктелік спектрі.

| 2023-08-23_16-19-44.png |
| --- |
| АВ-17-8 |
| TemplateImage2023-08-23_10-56-47.png |
| АВ-17-8 сорбциядан кейін |

Сурет 36 – Сканерлеуші электронды спектроскопия арқылы алынған АВ-17-8 ион алмастырғышының электронды кескіндері мен нүктелік спектрі.

3.4 Lewatit CNP LF - АВ-17-8 интерполимерлі жүйелермен сульфат ерітінділерінен скандий және лютеций иондарын сорбциялау

Сирек жер иондарын сулы ерітінділерден әртүрлі сорбциялық материалдармен, оның ішінде модификацияланған қызыл саздармен, функционалды хитозанның магнитті нанобөлшектерімен, көміртекті адсорбенттермен, биосорбенттермен, гидрогелдермен және ионалмастырғыш шайырлармен бөлуге болады [138]. Ион алмасу кезінде ерітіндідегі металл ионы R3+ ион алмастырғышта үш протонмен алмасады. Катионмен шайырдың байланысу күші ионның радиусына және оның зарядына байланысты. Скандийдің иондық радиусы (0,745 Å) лютецийге қарағанда (0,861 Å) әлдеқайда аз [139]. Ал лютеций лантаноидтардың қатарындағы иондық радиусы ең кіші элемент. Сондықтан скандий мен лютеций иондарының сору айырмашылықтары табылса басқа лантаноидтарды да скандийден бөлуге болады деп болжам жасауға болады. Осыған орай келесі зерттеу скандий және лютеций иондарының максималды сорылуына қол жеткізу үшін макромолекулалық полимерлердің қашықтан әрекеттесу әсерін қолдануға бағытталған.

Lewatit CNP LF-AB-17-8 интерполимер жүйесінің лютеций және скандий иондарын сору дәрежесінің уақыт бойынша полимерлердің молярлық қатынасына тәуелділігі 7 және 8-кестеде көрсетілген. Лютеций иондарының максималды мөлшері иониттердің 4:2 қатынасында сорылады. Әрекеттесудің алғашқы уақытында сорбция аса қарқынды емес. 6 сағат өткеннен кейін сору дәрежесі интерполимер жұптарында күрт өскен. Интерполимердің 4:2 қатынасында сору дәрежесі 6 сағат әрекеттесуден кейін 12.69% болса, ал жеке ион алмастырғыштарда өзгеріс болмаған, параметр мәндері 0,92% (катионит үшін) және 1,69% (анионит үшін) тең. Максималды сору дәрежесі барлық уақытта 4:2 қатынасында сақталған. Бұл қатынаста 48 сағатта сору дәрежесі 42,1% құрайды. Алынған нәтижелер Lewatit (6:0) және АВ-17-8 (0:6) жеке полимерлердің лютеций иондарын сору дәрежесі (сәйкесінше 24,96% және 21,13%) интерполимерлі жүйелерге қарағанда жоғары емес екенін көрсетеді.

Кесте 7 – Lewatit CNP LF-AB-17-8 интерполимер жүйесінің лютеций иондарына қатысты сору дәрежесі

| **ƞ (Lu3+), %** | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Lewatit CNP LF-AB-17-8, моль:моль** | | | | | | | |
| **t, h** | **6:0** | **5:1** | **4:2** | **3:3** | **2:4** | **1:5** | **0:6** |
| 1 | 0,92 | 4,5 | 1,64 | 0,66 | 1,64 | 0,66 | 0,15 |
| 6 | 0,92 | 1,69 | 12,69 | 5,01 | 9,87 | 6,55 | 1,69 |
| 24 | 17,29 | 22,4 | 28,03 | 21,13 | 18,06 | 17,03 | 9,1 |
| 48 | 24,96 | 32,38 | 42,1 | 34,42 | 34,42 | 32,89 | 21,13 |

8-кестеге келер болсақ, бұл жерде сорбция процесі лютециймен салыстырғанда өзгеше. Әрекеттесудің алғашқы уақытынан бастап параметр мәні күрт өскен, бірақ одан кейінгі уақыттарда өсу аса қарқынды емес. Интерполимер жүйенің 5:1 қатынасында скандий иондарын сору дәрежесі жеке полимерлермен салыстырғанда жоғары мәнге ие. Lewatit CNP (6:0) және АВ-17-8 (0:6) полимерлерінің сору дәрежесі 38,41% және 38,16%. Lewatit CNP-АВ-17-8 4:2 және 2:4 қатынастарының сору дәрежесі аса жоғары емес. Бұл жоғарыда аталған интерполимер жұптарында олардың қашықтан әрекеттесуі кезінде иондану дәрежесінің жеткіліксіздігін көрсетеді. Сору дәрежесінің ең жоғары мәндері 48 сағат әрекеттесу кезінде 5:1 және 3:3 қатынастарында байқалады. Полимерлердің 5:1 қатынасында сору дәрежесі 38,89%, 3:3 қатынасында 38,41% құрайды.

Кесте 8 – Lewatit CNP LF-AB-17-8 интерполимер жүйесінің скандий иондарына қатысты сору дәрежесі

| **ƞ (Sc3+), %** |
| --- |

8-кестенің жалғасы

| **Lewatit CNP LF-AB-17-8, моль:моль** | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **t, h** | **6:0** | **5:1** | **4:2** | **3:3** | **2:4** | **1:5** | **0:6** |
| 1 | 18,84 | 21,5 | 20,29 | 21,26 | 20,77 | 20,53 | 18,6 |
| 6 | 19,32 | 20,77 | 23,19 | 23,67 | 22,46 | 24,64 | 19,32 |
| 24 | 27,29 | 28,26 | 27,78 | 28,02 | 29,71 | 31,16 | 29,47 |
| 48 | 38,41 | 38,89 | 35,51 | 38,41 | 36.,71 | 37,68 | 38,16 |

9-кестеде уақыт бойынша полимер тізбегінің байланысу дәрежесінің полимерлердің молярлық қатынасына тәуелділігі (лютеций иондарына қатысты) көрсетілген. Кестеден көрініп тұрғандай, ерітіндіде екі полимер болған кезде полимер тізбегінің байланысу дәрежесі тек полиқышқыл немесе полинегіз (қатынасы 6:0 және 0:6) болған жағдайға қарағанда жоғары болады. Lewatit CNP LF-AB-17-8 интерполимер жүйесінің 5:1 қатынасында лютеций иондарының сорылуы онша қарқынды емес; байланысу дәрежесі 2,95% құрайды. Ал 4:2, 3:3 және 1:5 қатынастарында Lu3+ иондарының байланысу дәрежесі жоғарырақ. Полимер тізбегінің максималды байланысу дәрежесі Lewatit CNP LF-AB-17-8 интерполимер жүйесінің 4:2 қатынасында 3,91% құрайды.

Кесте 9 – Полимерлік тізбектің лютеций иондарымен байланысу дәрежесі

| **𝜃 (Lu3+), %** | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Lewatit CNP LF-AB-17-8, моль:моль** | | | | | | | |
| **t, h** | **6:0** | **5:1** | **4:2** | **3:3** | **2:4** | **1:5** | **0:6** |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1 | 0,08 | 0,41 | 0,15 | 0,06 | 0,16 | 0,06 | 0,01 |
| 6 | 0,08 | 0,54 | 1,18 | 0,47 | 0,95 | 0,64 | 0,17 |
| 24 | 1,54 | 2,04 | 2,60 | 2,00 | 1,74 | 1,68 | 0,91 |
| 48 | 2,23 | 2,95 | 3,91 | 3,26 | 3,32 | 3,24 | 2,12 |

10-кестеде Lewatit CNP LF-AB-17-8 интерполимер жүйесінің полимер тізбегінің байланысу дәрежесінің (скандий иондарына қатысты) кинетикасы көрсетілген. Интерполимер жүйесіндегі полимер тізбегінің байланысу дәрежесінің максималды мәндері 48 сағаттан кейін Lewatit CNP LF-AB-17-8 5:1, 3:3, 1:5 және 0:6 қатынастарында 6,90%, 7,08%, 7,23% және 7,47% құрады.

Кесте 10 – Полимерлік тізбектің скандий иондарымен байланысу дәрежесі

| **𝜃 (Sc3+), %** | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Lewatit CNP LF-AB-17-8, моль:моль** | | | | | | | |
| **t, h** | **6:0** | **5:1** | **4:2** | **3:3** | **2:4** | **1:5** | **0:6** |
| 1 | 3,28 | 3,81 | 3,67 | 3,92 | 3,90 | 3,94 | 3,64 |
| 6 | 3,37 | 3,68 | 4,19 | 4,36 | 4,22 | 4,73 | 3,78 |
| 24 | 4,76 | 5,01 | 5,03 | 5,16 | 5,58 | 5,98 | 5,77 |
| 48 | 6,69 | 6,90 | 6,43 | 7,08 | 6,90 | 7,23 | 7,47 |

Жеке Lewatit CNP LF және AB-17 ионалмастырғыш шайырларымен интерполимер жүйелерінің сорбциясы кезінде лютеций иондарының концентрацияларының төмендеуі 37-суретте көрсетілген. Лютеций иондарының концентрациясы сорылу процесінің 6-сағаты өткеннен кейін айтарлықтай төмендегені байқалады. Сорбцияның максималды мәндері әрекеттесудің барлық уақытында 4:2 қатынасына тән. Ал интерполимерлі жүйелердің 5:1, 3:3, 2:4 және 1:5 қатынастары үшін сору процесі бір деңгейде жүргенін көруге болады. Lewatit CNP (6:0) және АВ-17-8 (0:6) жеке полимерлерінің сору мәндері интерполимерлі жұптармен салыстырғанда минималды мәнге ие. Алынған нәтижелер қышқылдық және негіздік полимерлердің өзара активтенуі интерполимер жүйесіндегі ионалмастырғыш шайырлардың сору қасиеттерінің айтарлықтай артуына әкелетінін көрсетеді.



Сурет 37 – CNP LF - AB-17-8 интерполимер жүйесінің сорбциясынан кейін ерітіндідегі Lu 3+ иондарының қалдық концентрациясының молярлық қатынас пен уақытқа байланысты өзгеруі

38-суретте көрініп тұрғандай, бастапқыда негіздік полимердің мөлшері өскен сайын ерітіндідегі скандийдің концентрациясы баяу төмендеген. Бұл құбылыс әрекеттесудің 24 сағатында да сақталған. Ал 48 сағат өткеннен кейін жүйеде өзгерістер пайда болғанын көруге болады. Интерполимердің CNP LF - AB-17-8 5:1 және 3:3 қатынастарында минимум нүктелер пайда болған. Бұл сорбциядан кейінгі ерітіндіде қалған скандийдің ең аз мөлшері тіркелген аумақтар.



Сурет 38 – CNP LF - AB-17-8 интерполимер жүйесінің сорбциясынан кейін ерітіндідегі Sc3+ иондарының қалдық концентрациясының молярлық қатынас пен уақытқа байланысты өзгеруі

*Лютеций және скандий иондарының десорбциясы*

Сирек жер металдарына қаныққан ионалмастырғыш шайырлардың десорбциясы үшін бөлме температурасында 2% HNO3  пайдалынылды. Әрбір молярлық қатынас бойынша алынған интерполимерлер жұбын жеке-жеке бөліп қышқыл ерітіндісінде 48 сағатқа қалдырдық. 11**-**кестеде 48 сағаттан кейін 1 моль ионалмастырғыш шайырға байланысқан метал иондарына жүргізілген есептеу нәтижелері келтірілген.

Кесте 11 – Лютеций және скандий иондарының 1 моль полимер тізбегімен байланысу дәрежесі

| **𝜃 (Lu3+), мг/моль** | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Lewatit CNP LF-AB-17-8, моль:моль** | | | | | | | |
|  | **6:0** | **5:1** | **4:2** | **3:3** | **2:4** | **1:5** | **0:6** |
| **Lewatit** | 2,99 | 3,54 | 3,84 | 5,63 | 7,27 | 13,84 | - |

| **𝜃 (Sc3+), мг/моль** | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Lewatit CNP LF-AB-17-8, моль:моль** | | | | | | | |
|  | **6:0** | **5:1** | **4:2** | **3:3** | **2:4** | **1:5** | **0:6** |
| **Lewatit** | 4,16 | 4,90 | 5,48 | 7,85 | 6,66 | 11,14 | - |

Есептеу нәтижелерінде интерполимер жұбындағы бір полимердің мөлшері артқан сайын сәйкесінше екінші полимердің метал ионымен байланысу дәрежесі өсетіні анықталды. Катионалмастырғыш Lewatit CNP LF 6:0 қатынасында байланысу дәрежесі 2,99 мг/моль болса, анион алмастырғыштың АВ-17-8 мөлшерін 5 есе арттырғанда катиониттің байланысу дәрежесі 1:5 қатынасында 13,84 мг/мольге дейін көтерілген. Катиониттің лютеций ионымен байланысу дәрежесі 4,5 есеге дейін жоғарылаған. Скандиймен байланысу дәрежесі лютеций мен салыстырғанда сәл төменірек. Бұл жерде Lewatit CNP LF 4,16 мг/мольден 11,14 мг/мольге, яғни 2.5есеге көтерілген. Екі металда да максималды байланысу полимер жұбындағы 1 моль Lewatit CNP LF (1:5 қатынасындағы интерполимер жұбында) сәйкес келген (39-сурет). Ал ең төменгі байланысу дәрежесі 6:0 және 0:6 қатынастарындағы жеке полимерлерге тән.

|  |  |
| --- | --- |

Сурет 39 – Лютеций және скандий иондарының 1 моль полимермен байланысу дәрежесі

Зерттеу нәтижесінде лютеций иондары үшін интерполимер жүйелердің 4:2 қатынасында, ал скандий иондары үшін 5:1 және 1:5 қатынастарында максимум сору мәндері тіркелді. Лютеций және скандий иондарының шайырмен адсорбциялану кинетикасы баяу болғандықтан бұл зерттеуде қолайлы уақыт ретінде 48 сағат байланыс уақыты таңдалды. Полимерге сорылған метал иондары 2% HNO3  элюентімен десорбцияланды. Лютеций және скандий иондарының 1 моль полимермен максималды байланысу мәні CNP LF - AB-17-8 5:1 және 1:5 қатынастарында тіркелді. Есептеу нәтижелерінде интерполимер жұбындағы бір полимердің мөлшері артқан сайын сәйкесінше екінші полимердің метал ионымен байланысу дәрежесі өсетіні анықталды [140, 141].

Бұл нәтижелер келешекте технологиялық ерітінділерден скандийден лютецийді бөліп алу үшін осы интерполимер жұптарын пайдалану мүмкіндігін көрсетеді.

3.5 Активтелген Lewatit CNP LF - AB-17-8 интерполимерлі жүйелермен нитрат ерітінділерінен европий және скандий иондарын сорбциялау

Зерттеу жұмысы 2.3 бөлімде сипатталған зерттеу әдісі бойынша жүргізілді. Полимер тізбегінің байланысу дәрежесі (2) теңдеу бойынша есептелді. Полимер тізбегінің европий иондарымен (θ) байланысу дәрежесінің ең жоғары алынған мәні 48 сағат әрекеттесуден кейін «Lewatit CNP LF:AB-17-8» (5:1) интерполимер жүйесі үшін 5,49% құрады (12-кесте), ал скандий иондарымен полимер тізбегінің байланысу дәрежесі (θ) 48 сағат әрекеттесуден кейін «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (2:4) интерполимер жүйесі үшін 19,33% құрады (13-кесте).

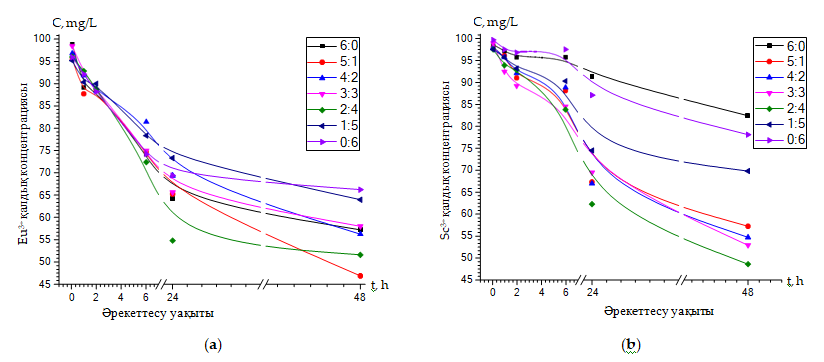
Кесте 12 – Әртүрлі мольдік қатынаста ион алмастырғыштардың полимер тізбегінің европий иондарымен байланысу дәрежесі (θ, %)

| **ИП жүйелер**  **моль/моль** | **Әрекеттесу уақыты, сағат** | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **0.08** | **1** | **2** | **6** | **24** | **48** |
| 6:0 | 0,11 | 1,11 | 1,17 | 2,65 | 3,69 | 4,41 |
| 5:1 | 0,45 | 1,26 | 1,17 | 2,60 | 3,59 | 5,49 |
| 4:2 | 0,32 | 0,84 | 1,20 | 1,92 | 3,17 | 4,53 |
| 3:3 | 0,15 | 0,76 | 1,17 | 2,59 | 3,57 | 4,36 |
| 2:4 | 0,41 | 0,74 | 1,15 | 2,87 | 4,71 | 5,04 |
| 1:5 | 0,50 | 1,00 | 1,04 | 2,25 | 2,79 | 3,77 |
| 0:6 | 0,42 | 0,82 | 1,23 | 2,69 | 3,20 | 3,54 |

Кесте 13 – Әртүрлі мольдік қатынаста ион алмастырғыштардың полимер тізбегінің скандий иондарымен байланысу дәрежесі (θ, %)

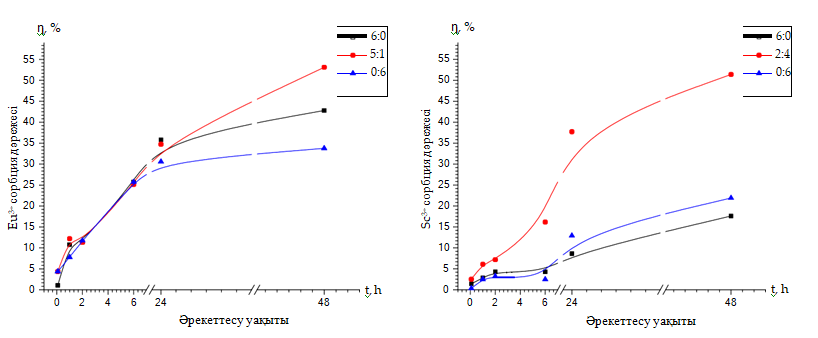
| **ИП жүйелер**  **моль/моль** | **Әрекеттесу уақыты, сағат** | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **0.08** | **1** | **2** | **6** | **24** | **48** |
| 6:0 | 0,49 | 0,99 | 1,49 | 1,49 | 3,00 | 6,13 |
| 5:1 | 0,75 | 1,39 | 3,18 | 4,20 | 11,61 | 15,18 |
| 4:2 | 0,71 | 1,55 | 2,85 | 4,02 | 11,97 | 16,40 |
| 3:3 | 0,38 | 2,77 | 3,97 | 5,69 | 11,27 | 17,37 |
| 2:4 | 0,93 | 2,29 | 2,69 | 6,07 | 14,19 | 19,33 |
| 1:5 | 0,95 | 1,64 | 2,61 | 3,71 | 9,79 | 11,58 |
| 0:6 | 0,13 | 0,97 | 1,25 | 0,97 | 5,06 | 8,58 |

40-суретте Lewatit CNP LF:AВ-17-8 (5:1) және Lewatit CNP LF:AВ-17-8 (2:4) интерполимер жүйелері европийге (35 (а)-сурет) және скандийге (35 (б)-сурет) қатысты ең жоғары сорбциялық белсенділікті көрсеткен.



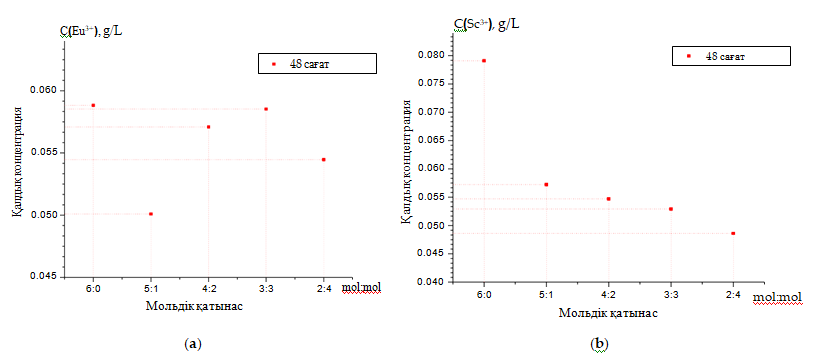
Сурет 40 – Сорбциядан кейінгі ерітіндідегі (а) европий және (б) скандий иондарының C қалдық концентрациясының уақытқа тәуелділігі

41 (а)-суретте 48 сағат әрекеттесуден кейін «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (5:1) интерполимер жүйесінің европий иондарын максималды сору дәрежесі 53% тең, ал бастапқы Lewatit CNP LF (6:0) және бастапқы AВ-17-8 (0:6) сәйкесінше 43% және 34%. 41 (b)-суретте 48 сағат әрекеттесуден кейін «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (2:4) интерполимер жүйесінің скандий иондарын сору дәрежесі 51% тең, ал бастапқы Lewatit CNP LF (6:0) және AВ-17-8 (0:6) сәйкесінше 21% және 16% көрсетті.



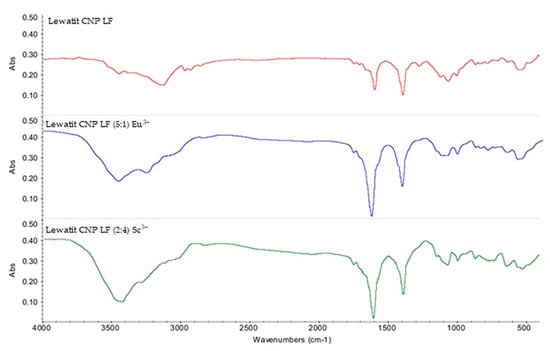
Сурет 41 – Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимер жүйесінің (а) европий және (б) скандий иондарын сору дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Осы зерттеуде алынған деректерді растау үшін атомды-эмиссионды спектроскопия ICP-OES талдауы (42-сурет) қолданылды, мұнда 5:1 қатынасында (42 (а)-сурет), ерітіндідегі европий иондарының қалдық концентрациясының төмен мәндерін (ең жоғары сорбция) байқауға болады. Ал 2:4 қатынасында (42 (б)-сурет) ерітіндідегі скандий иондарының қалдық концентрациясының ең төмен мәндері (ең жоғары сорбция) анықталды.Алынған тәжірибелік деректер «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (5:1) және «Lewatit CNP LF:AВ-17-8» (2:4) интерполимерлік жүйелерінің европий (III) және скандий(III) иондарына сорбциялық белсенділігін растайды.



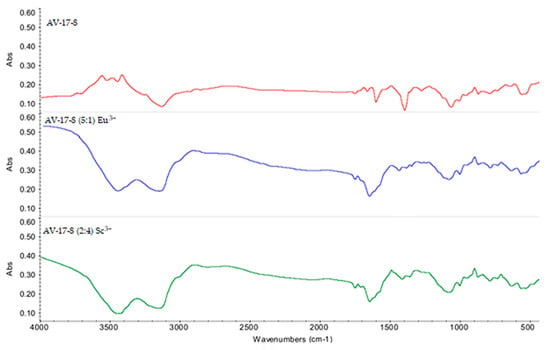
Сурет 42 – 48 сағат сорбциядан кейін ерітіндідегі (a) Eu3+ және (b) Sc3+ иондарының қалдық концентрациясының ICP-OES талдауы

43-суретте бастапқы Lewatit CNP LF (сорбцияға дейін), Lewatit CNP LF (5:1) (Eu3+ иондарының сорбциясынан кейін) және Lewatit CNP LF (2:4) (Sc3+ иондарының сорбциясынан кейін) FTIR спектрлері көрсетілген.Мақсатты СЖМ сорбциясынан кейін (толқындық сандар аралығы 3300–2500 см−1, олар карбоксил тобындағы O-H созылуына сәйкес келеді) абсорбцияның өзгеруі байқалады. Мұнда интерполимерлік жүйелермен Eu3+ және Sc3+ иондарын қарқынды сорбциялау және карбон тобының сутегін металл иондарымен алмастыру жағдайында абсорбция мәндері жойылды.



Сурет 43 – FTIR спектрлері: бастапқы Lewatit CNP LF; Lewatit CNP LF (5:1) (Eu3+ иондарының сорбциясынан кейін); Lewatit CNP LF (2:4) (Sc3+ иондарының сорбциясынан кейін)

44-суретте бастапқы AВ-17-8 (сорбцияға дейін), AВ-17-8 (Eu3+ иондарының сорбциясынан кейін); және AВ-17-8 (2:4) (Sc3+ иондарының сорбциясынан кейін) FTIR спектрлері көрсетілген. Мақсатты СЖМ сорбциясынан кейін абсорбцияның өзгеруі (толқындық сандар интервалы 3400–3300 см−1, олар карбоксил тобындағы N-H созылуына сәйкес келеді) байқалады. Мұнда интерполимерлік жүйелермен Eu3+ және Sc3+ иондарының қарқынды сорбциясы және біріншілік аминнің гидроксидтік тобын ықтимал ауыстыруына байланысты абсорбция мәндері жойылды. Фурье түрлендіру инфрақызыл спектроскопиясы (FTIR) полимер сорбенттерін сипаттау үшін кеңінен қолданылатын аналитикалық әдіс ретінде полимер сорбенттерінің химиялық құрылымы мен құрамы туралы егжей-тегжейлі ақпарат беру үшін пайдалы. Әсіресе функционалды топтар мен химиялық заттарды анықтау үшін пайдалы әдіс.



Сурет 44 – FTIR спектрлері: бастапқы AВ-17-8; AВ-17-8 (5:1) (Eu3+ иондарының сорбциясынан кейін); АВ-17-8 (2:4) (Sc3+ иондарының сорбциясынан кейін) [142].

3.6 Lewatit:АВ-17-8 интерполимерлі жүйесінің сорбция дәрежесіне рН әсерін зерттеу

Жұмыста ерітіндінің рН мәнінің Lewatit CNP LF:АВ-17-8 ИП жүйелерінің скандийді сорбциялау дәрежесіне әсері зерттелді. Бастапқы және сорбциядан кейінгі қалдық ерітінділеріндегі скандийдің концентрациясы спектрофотометриялық әдіспен анықталды. ИП жүйелердің скандийді сору дәрежесі (2) формула бойынша есептелді. Алынған тәжірибелік мәліметтер 14-кестеде берілген. Аммиак ерітіндісімен қышқылды бейтараптандыру және рН жоғарылату кезінде ИП жүйелердің ерітіндіден скандийді сору дәрежесі жоғарылады. Нәтижелер зерттелетін рН 2-4 диапазонында АВ-17-8 сорбция дәрежесінің өзгеруі 12%-дан аспайтынын көрсетеді. Ал Lewatit CNP LF 6:0 қатынасында сорбция дәрежесі рН 2-ден 4-ке дейін жоғарылағанда, 7,95%-дан 52%-ға дейін артқан (45-сурет). Интерполимерлік жүйедегі (1:5 моль:моль) катиониттің сорбция дәрежесі 12,96% -дан 65%-ға дейін көтерілген (46-сурет).

Кесте 14 – Әртүрлі рН мәндерінде Lewatit CNP LF:АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінің скандий иондарын сору дәрежесі

|  | **Қалдық концентрация, мг/л** | | | **Сорбция дәрежесі, ƞ %** | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **pH=2** |  | | |  | | |
| t, сағат | **6:0** | **1:5** | **0:6** | **6:0** | **1:5** | **0:6** |
| 1 | 48,89 | 48,59 | 49,67 | 5,763 | 6,342 | 4,260 |
| 3 | 48,17 | 47,547 | 48,545 | 7,151 | 8,352 | 6,428 |
| 6 | 47,856 | 45,289 | 48,654 | 7,756 | 12,704 | 6,218 |
| 24 | 47,755 | 45,174 | 47,68 | **7,951** | **12,926** | **8,096** |
| **pН=3** |  | | |  | | |
| t, сағат | **6:0** | **1:5** | **0:6** | **6:0** | **1:5** | **0:6** |
| 1 | 46,89 | 46,59 | 46,59 | 9,618 | 10,197 | 10,197 |
| 3 | 46,3 | 45,865 | 45,865 | 10,756 | 11,594 | 11,594 |
| 6 | 45,285 | 45,16 | 45,43 | 12,712 | 12,953 | 12,433 |
| 24 | 46,59 | 45,43 | 45,59 | **10,197** | **12,433** | **12,124** |
| **pH=4** |  | | |  | | |
| t, сағат | **6:0** | **1:5** | **0:6** | **6:0** | **1:5** | **0:6** |
| 1 | 40,07 | 37,582 | 49,59 | 22,764 | 27,560 | 4,414 |
| 3 | 38,74 | 36,089 | 48,865 | 25,328 | 30,438 | 5,811 |
| 6 | 34,75 | 34,752 | 46,43 | 33,019 | 33,015 | 10,505 |
| 24 | 24,468 | 17,73 | 45,59 | **52,837** | **65,825** | **12,124** |



Сурет 45 – Әртүрлі рН мәндерінде Lewatit CNP LF катионалмастырғыш шайырының скандий иондарын сору дәрежесі



Сурет 46 – Әртүрлі рН мәндерінде Lewatit CNP LF:АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінің скандий иондарын сору дәрежесі

3.7 Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерімен Lu3+ және Sc3+иондарын бөлу

Жерасты шаймалау ерітінділерінен (концентрациясы өте төмен 0,2-0,4 мг/л) скандийді бөліп алу үшін сорбциялық-экстракциялық аралас технологияны қолдану тиімді. Скандийді ең қиын бөлінетін элементтерден (СЖЭ, Y,U, Th, AI, Fe және т.б.) тазарту үшін оның жоғары таза қосылыстарын алу кезінде ион алмасу әдісі ұсынылады [125, 391 б.].

Минералды қышқылдардың ерітінділерінен, соның ішінде күкірт қышқылды ортадан скандийді бөліп алу үшін бірқатар зерттеулер жүргізілді. Скандийді әртүрлі элементтерден (Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Mn, Y, СЖЭ, Mo, Se, U, Th, V, Fe және басқалары) бөлу үшін АН-1, АН-2F, ЭДЭ-10P, AB-I6, AВ-17, AН-31, Дауэкс-1г8 анион алмастырғыштары, КУ-1, КУ-2, КУ-21, КБ-2, СФ, ВФ, Дайион катионалмастырғыштары және басқада иониттер сыналды.

Скандий иондарының моно және полиядролы гидроксо кешендерінің түзілуімен гидролизге бейімділігі жоғары болғандықтан, скандий әлсіз қышқылды катионалмастырғыштармен басқа сирек жер элементтеріне қарағанда көбірек мөлшерде сорбциялануы керек. Карбоксилді ионалмастырғыштардың гидратталмаған күйде радиусы аз, ал гидратталған күйде радиусы үлкен және гидратация энергиясы жоғары иондарға селективтілігі жақсы байқалады.

ЖШ ерітінділерінен скандий мен торийді алу және концентрлеу үшін катионалмастырғыштар, атап айтқанда құрамында фосфоры бар СФ-3, СФ-4 және СФ-5, сульфополистиролды КУ-2, КУ-2-8 Н, Amberlite IR120 және т.б., сондай-ақ азот-фосфор-мышьяктан тұратын комплекс түзуші АРСО және НФОС макрокеуекті ион алмастырғыштары ерекше қызығушылықа ие [125, 397 б.].

Осыған орай келесі зерттеуімізде күшті қышқылды катионит Amberlite IR120, әлсіз қышқылды катионит Lewatit CNP LF және күшті негізді анионит АВ-17-8 негізінде құрылған Amberlite IR120:AB-17-8, Lewatit CNP LF:АВ-17-8 интерполимер жүйелерімен лютеций сульфаты октогидраты және скандий сульфаты тұздарынан дайындалған (қоспа) ерітіндіде сорбция жүргізілді. Ерітіндідегі лютеций мен скандий иондарының бастапқы концентрациясы С(Lu3+)=50,94 мг/л, С(Sc3+)=51,88 мг/л. Сорбция уақыты 72 сағат.

Алдыңғы зерттеулерімізде Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимер жүйелерінің өзара активтену барысында электрохимиялық қасиеттерінің өзгерісі зерттелген [143]. 47-суретте Amberlite IR120 және АВ-17-8 негізіндегі интерполимерлік жүйелермен бастапқы ион алмастырғыш сорбенттердің сорбциялық дәрежесі сипатталған. Бұл ион алмастырғыш сорбенттер әртүрлі сорбциялық технологияларда кеңінен зерттелген, бұрыннан бізге белгілі полимерлер. Индуктивті байланысқан атомдық эмиссонды спектроскопияның нәтижелері Amberlite IR120:АВ-17-8 интерполимер жүйелерінің түйінаралық буындарымен лютеций және скандий иондарының байланысу процесінің күрделілігін көрсетеді. Интерполимерлі жүйелердің сорбциялық белсенділігін салыстыратын болсақ, күшті қышқылды катионит Amberlite IR120 АВ-17-8-ге қарағанда металл иондарымен әлдеқайда жақсы байланысқан.



Сурет 47 – Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимер жүйелерінің Lu және Sc иондарын сорбциялау дәрежесі

Катиониттің мөлшері басым аймақтарда сорбция процесі айтарлықтай жақсы жүрген, максималды сорбция дәрежесі лютеций иондары үшін Amberlite IR120 6:0 (91,4%±4,51), Amberlite IR120:AВ-17-8 5:1 (87,8%±3,17) және 4:2 (76,44%±2,53) молярлық қатынасында байқалады (15-кесте). Ал скандий иондары үшін осы молярлық қатынастардағы полимерлердің сорбция дәрежесі біршама төмен. Атап айтсақ, Amberlite IR120 6:0 (47,45%±2,81), Amberlite IR120:AВ-17-8 5:1 (39,36%±2,34) және 4:2 (31,61%±1,2). Әрі қарай, интерполимер жүйесінде АВ-17-8 мөлшерінің жоғарылауымен иондардың сорбциясы төмендеп, 0:6 молярлық қатынасында, яғни жеке АВ-17-8-де сорбция процесі өте нашар (ƞlu=1.37%±0,18, ƞSc=4.43%±0,74) жүргенін байқаймыз.

Кесте 15 – Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимер жүйелерінің Lu және Sc иондарын сорбциялау дәрежесі

| **Сорбция дәрежесі (ƞ,%)** | | |
| --- | --- | --- |
| Amberlite IR120:AВ-17-8 ИП жүйелерінің молярлы қатынастары | **Lu** | **Sc** |
| 6:0 | **91,40165±4,51** | 47,45567±2,81 |
| 5:1 | **87,88771±3,17** | 39,36006±2,34 |
| 4:2 | **76,44287±2,53** | 31,61141±1,2 |
| 3:3 | **65,52807±2,7** | 20,16191±1,17 |
| 2:4 | 52,25756±1, | 15,82498±1,22 |
| 1:5 | 29,5053±1,21 | 10,29298±1,09 |
| 0:6 | 1,374166±0,18 | 4,433308±0,74 |

Ары қарай алынған нәтижелер бойынша 1 моль полимер тізбегінің металл иондарымен байланысу дәрежесі есептелді (48-сурет). Графиктен көрініп тұрғандай, жүйедегі аниониттің мөлшері жоғарылаған сайын екінші компоненттің байланысу дәрежесі артқан. Бұл құбылысты полимерлердің өзара активтену әсерінен катиониттің құрылымындағы қосымша торлардың ашылуымен түсіндіруге болады. Есептеу нәтижелері 16-кестеде берілген. Лютеций иондары үшін ИП жүйенің 6:0 мольдік қатынасында 𝜃=7,76мг/моль болса, катиониттің мөлшерін азайтып, ал аниониттің мөлшерін көтергенде жүйенің байланысу дәрежесі біртіндеп өскен. ИП жүйенің 1:5 мольдік қатынасында байланысу дәрежесі 𝜃=15,03мг/моль. Бұл жерде сорбция процесі негізінен катионитте жүрген, ал екінші полимер анионит активтендіру процесіне қатысқан. Скандий иондары үшін полимерердің байланысу дәрежесінде қатты өзгеріс байқалмайды. Барлық молярлық қатынаста 𝜃 бір деңгейде сақталған.



Сурет 48 – 1 моль полимер тізбегінің лютеций және скандий иондарымен байланысу дәрежесі (сорбциядан кейін)

Кесте 16 – 1 моль полимер тізбегінің байланысу дәрежесі (Lu3+, Sc3+ иондарына қатысты), мг/моль (сорбциядан кейін)

| **𝜃, mg/mol** | | |
| --- | --- | --- |
| Amberlite IR120:AВ-17-8 ИП жүйелерінің молярлы қатынастары | **Lu** | **Sc** |
| 6:0 | 7,76 | 4,103 |
| 5:1 | 8,954 | 4,084 |
| 4:2 | 9,735 | 4,1 |
| 3:3 | 11,127 | 3,487 |
| 2:4 | 13,31 | 4,105 |
| 1:5 | 15,03 | 5,34 |
| 0:6 | 0,00616 | 0,00783 |

Лютеций және скандий иондарына қаныққан ИП жүйелерге 2% HNO3 қышқылымен бөлме температурасында десорбция жүргізілді. Десорбция ұзақтығы 72 сағат. Полимер матрицасынан қышқыл ерітіндісіне өткен металл иондарының концентрациясы индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды спектроскопияда анықталды. Алынған зерттеу нәтижелері бойынша катиониттен десорбцияланған иондардың концентрациясы 49-суретте көрсетілген. Лютеций иондары бойынша максимум нүктелер полимерлердің 6:0, 5:1 және 4:2 қатынастарында тіркелген. Ал скандий иондары катиониттің мөлшері азайған сайын біртіндеп түскен. Катиониттің сорбция дәрежесі лютеций иондарында жоғары болғандықтан, бұл жерде де десорбция нәтижелері Lu3+ жоғары екені байқалады. Бірақ металл иондары қышқыл ерітіндісіне толық ауыспағандықтан (17-кесте), қосымша тағы 1-2 цикл десорбция процесін жүргізу қажет болады.



Сурет 49 – Лютеций және скандий иондарының десорбциясы.

Кесте 17 – Лютеций және скандий иондарының десорбциясы

| **Десорбция (мг/л)** | | |
| --- | --- | --- |
| Amberlite IR120:AВ-17-8 ИП жүйелерінің молярлы қатынастары | **Lu** | **Sc** |
| 6:0 | 17,31 | 11,14 |
| 5:1 | 16,74 | 9,31 |
| 4:2 | 14,37 | 7,25 |
| 3:3 | 15,46 | 5,39 |
| 2:4 | 11,66 | 3,73 |
| 1:5 | 7,40 | 2,39 |

Ион алмасу тепе-теңдігінің күйі келесі параметрлермен сипатталады: таралу коэффициенті және сорбциялық қабілеттілік. Ерітіндімен тепе-теңдік күйде тұрған ионалмастырғыштың кез келген затпен байытылуын немесе сол заттың азаюын оның таралу коэффициенті Kd сипаттайды. Ал бөліну коэффициенті β ион алмастырғыштың иондарды бөлу қабілетін сандық түрде анықтауға мүмкіндік береді. Ол ион алмастырғыштың селективтілігін, яғни белгілі бір ионның екіншісіне қарағанда артық сорбцияланғанын көрсетеді. Сол себепті ары қарай ИП жүйелердің таралу коэффициенті мен бөлу коэффициентіне есептеулер жүргізілді (18-кесте). Таралу коэффициенті **Kd˃1** жоғары болса, демек мақсатты иондарды сорбциялық әдіспен бөлуге болатындығын көрсетеді. Ал **Kd˂1** төмен болса, онда сорбенттің сол ионға сорбциялық қабілеті нашар екенін білдіреді [125, 73 б.]. Есептелген таралу коэффициенттері Amberlite IR120:AВ-17-8 ИП арқылы ерітіндідегі лютецийді скандийден тиімді бөліп алуға болатынын дәлелдейді (Kd(6:0)Lu=17,75 мл/мг; Kd(6:0)Sc=1,50 мл/мг; Kd(5:1)Lu=14,51 мл/мг; Kd(5:1)Sc=1,29 мл/мг.

Егер бөлу коэффициенті **βLu/Sc**=1 болса, сорбент Lu3+және Sc3+ ионына сұрыпты емес және оларды бір-бірінен бөлу мүмкін емес. Ал **βLu/Sc** ˃1болса, демек ұсынылып отырған интерполимерлі жүйе Lu3+ ионына сұрыпты екенін көрсетеді [125, 74 б.]. 18-кестеде берілген бөлу коэффициентінен (β) осы жүйенің лютецийге сұрыпты екені байқалады.

Кесте 18 – Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінде лютеций (ІІІ) және скандий (III) иондары үшін таралу және бөлу коэффициенттерінің мәндері

| Amberlite IR120:AВ-17-8 ИП жүйелерінің молярлы қатынастары | *Таралу коэффициенті (Kd, мл/мг)* | | *1 моль полимерге есептелген таралу коэффициенті (Kd, мл/мг)* | | *Бөлу коэффициенті (β)* |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Lu3+** | **Sc3+** | **Lu3+** | **Sc3+** | **βLu/Sc** |
| 6:0 | **17,7523** | 1,50827 | 2,958721 | 0,251378 | 11,77001 |
| 5:1 | **14,51216** | 1,298156 | 2,902431 | 0,259631 | 11,17906 |
| 4:2 | **8,1125** | 1,155581 | 2,028125 | 0,288895 | 7,020284 |
| 3:3 | **6,330034** | 0,840942 | 2,110011 | 0,280314 | 7,527312 |
| 2:4 | **5,472862** | 0,940005 | 2,736431 | 0,470002 | 5,822169 |
| 1:5 | **4,185464** | 1,1474 | **4,185464** | 1,1474 | 3,647781 |
| 0:6 | 0,001214 | 0,001514 | 0,000202 | 0,000252 | - |

1 моль полимерге есептелген таралу коэффициенті 50-суретте диаграмма түрінде сипатталған. Мұнда ИП жүйенің барлық қатынасында лютеций иондарының таралу коэффициенті скандиймен салыстырғанда жоғары. 1:5 молярлық қатынасында КdLu=4,185 мл/мг. Зерттеу нәтижелері Lu3+, Sc3+ иондары бар күрделі ерітінділерден лютецийді скандийден бөліп алу үшін күшті қышқылды катионалмастырғышпен күшті негізді анионалмастырғыш негізінде құрылған Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимерлі жүйесін ұсынуға болатынын көрсетеді.



Сурет 50 – Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінде лютеций (ІІІ) және скандий (III) иондарының таралу коэффициенттері

3.8 Lewatit CNPLF:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерімен Lu3+ және Sc3+ иондарын бөлу

Алдыңғы зерттеулерімізде Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерімен скандий, лютеций және европий тұздарының жеке-жеке дайындалған модельді ерітінділеріне сорбция жүргізілді. Өзара активтелген ионалмастырғыштардың белгілі бір мольдік қатынастарында скандий, лютеций және европий иондарына максималды сорбция мәндері тіркелді. Келесі зерттеуде осы интерполимерлік жүйелердің СЖМ концентраттарынан скандийді бөліп алу қабілетін болжау мақсатында құрамында лютеций және скандий иондары бар (қоспа) ерітіндіде сорбция жүргізілді. 51-суретте Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінің Lu3+, Sc3+иондарына қатысты сорбция дәрежесі берілген. Lewatit CNP LF:AВ-17-8 ИП жүйелерінің 6:0 және 5:1 молдік қатынастарында максимум сорбция дәрежесі (Sc3+) тіркелді. Бұл осы қатынаста екі полимердің де интерполимерлі жүйеде өзара активтенуіне байланысты күшті иондалған күйге өткендігімен байланысты болуы мүмкін. Лютеций иондары үшін полимерлердің сорбция дәрежесі біршама төмен.

Lewatit CNP LF:AВ-17-8 (X:Y) интерполимер жүйесінде 72 сағат әрекеттесуден кейін ион алмастырғыштардың 6:0, 5:1 қатынасы сорбциялық белсенділік көрсетті. Катиониттің мөлшері төмендеген сайын, сәйкесінше сорбция дәрежесіде төмендеген. Мұнда сорбция негізінен катионалмастырғышта жүргені көрініп тұр. Себебі жеке анион алмастырғыш (0:6) сорбция процесіне қатыспағанын 19-кестеден көруге болады.



Сурет 51 – Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимер жүйелерінің Lu және Sc иондарын сорбциялау дәрежесі

Кесте 19 – Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимер жүйелерінің Lu және Sc иондарын сорбциялау дәрежесі

| **Сорбция дәрежесі (ƞ,%)** | | |
| --- | --- | --- |
| Lewatit CNPLF:AВ-17-8 ИП жүйелерінің молярлы қатынастары | **Lu** | **Sc** |
| 6:0 | 23,335±1,17 | **58,479±1,7** |
| 5:1 | 22,342±1,19 | **55,194±1,54** |
| 4:2 | 17,846±1,4 | **34,994±1,18** |
| 3:3 | 15,640±1,23 | 30,021±1,1 |
| 2:4 | 7,654±0,67 | 21,213±0,97 |
| 1:5 | 5,092±0,39 | 10,909±0,65 |
| 0:6 | 1,374166±0,15 | 4,433308±0,27 |

Ары қарай ИП жүйелердің лютеций және скандий иондарына сұрыптылығын анықтау мақсатында 1 моль полимердің металл иондарымен байланысу дәрежесі есептелді (52-сурет). Суретте полимерлердің мольдік қатынастарының полимер тізбегінің байланысу дәрежесіне әсері және сорбция процесінің өзгеру динамикасы сипатталған. Жоғарыда (51-сурет) сорбция дәрежесі 6:0 және 5:1 қатынастарында жоғары болғанымен, металл иондарының 1 моль полимер тізбегімен байланысу дәрежесін есептегенде төмендегі нәтижелерді көрсетті: 1) Бастапқы полимерлердің (6:0 қатынасындағы Lewatit CNP LF немесе 0:6 қатынасындағы АВ-17-8) лютеций және скандий иондарымен байланысу дәрежесі интерполимерлі жүйелердің байланысу дәрежелерінен төмен. 2) ИП жүйелердің белгілі бір қатынастарында макромолекулалардың байланысу дәрежелері ең жоғары деңгейге жетеді.

Суреттен 1:5 мольдік қатынасында скандий иондары үшін максималды байланысу дәрежесі болатынын көруге болады. Интерполимерлі жүйелердің өзара активтенуі полимерлердің электрохимиясына, конформациялық қасиеттеріне әсер ететіні 3.1 бөлімде сипатталған. Бұл зерттеу нәтижелері полимерлердің өзара активтенуі сорбция процесіне тікелей әсер ететінін тағы бір дәлеледейді. 20-кестеде ИП жүйелердің байланысу дәрежесі сандық түрде келтірілген. Барлық мольдік қатынаста скандий иондарының байланысу дәрежесі лютецийден жоғары.



Сурет 52 – 1 моль полимер тізбегінің лютеций және скандий иондарымен байланысу дәрежесі (сорбциядан кейін)

Кесте 20 – 1 моль полимер тізбегінің байланысу дәрежесі (Lu3+, Sc3+ иондарына қатысты), мг/моль (сорбциядан кейін)

| **𝜃, mg/mol** | | |
| --- | --- | --- |
| Lewatit CNPLF:AВ-17-8 ИП жүйелерінің молярлы қатынастары | **Lu** | **Sc** |
| 6:0 | 1,9812 | 3,3272 |
| 5:1 | 2,2762 | 3,4442 |
| 4:2 | 2,2728 | 3,2418 |
| 3:3 | 2,6557 | 3,4623 |
| 2:4 | 1,9495 | 3,168 |
| 1:5 | 2,594 | 4,622 |
| 0:6 | 0,00616 | 0,00783 |

Лютеций және скандий иондарына қаныққан ИП жүйелерге 2% HNO3 қышқылымен бөлме температурасында десорбция жүргізілді. Десорбция ұзақтығы 72 сағат. Алынған зерттеу нәтижелері 53-суретте көрсетілген. Скандий иондары лютеций иондарымен салыстырғанда көбірек десорбцияланған. Полимерлердің 6:0, 5:1 және 4:2 қатынастарында максимум мәндер тіркелді. ИП жүйенің 6:0, 5:1 және 4:2 қатынастарында Sc3+ үшін сәйкесінше Сdes=20,8 мг/л, 17,9 мг/л және 13,4 мг/л. Ал Lu3+ иондары үшін Сdes= 12,5 мг/л, 12,1 мг/л және 9,95 мг/л (21-кесте).



Сурет 53 – Лютеций және скандий иондарының десорбциясы.

Кесте 21 – Лютеций және скандий иондарының десорбциясы

| **Десорбция (мг/л)** | | |
| --- | --- | --- |
| Lewatit CNPLF:AВ-17-8 ИП жүйелерінің молярлы қатынастары | **Lu** | **Sc** |
| 6:0 | 12,5 | 20,8 |
| 5:1 | 12,1 | 17,9 |
| 4:2 | 9,95 | 13,4 |
| 3:3 | 8,63 | 10,9 |
| 2:4 | 5,61 | 7,73 |
| 1:5 | 3,49 | 5,31 |

Келесі ИП жүйелердің таралу коэффициенті мен бөлу коэффициентіне есептеулер жүргізілді (22-кесте). Есептелген таралу коэффициенттері Lewatit CNP LF:AВ-17-8 ИП арқылы ерітіндідегі скандийді лютецийден бөліп алуға болатынын дәлелдейді Kd(6:0)Lu=0,508мл/мг; Kd(6:0)Sc=1,044 мл/мг; Kd(5:1)Lu=0,575 мл/мг; Kd(5:1)Sc=0,993 мл/мг. Бөлу коэффициенті **βSc/Lu**=2,055, яғни ұсынылып отырған интерполимерлі жүйе Sc3+ионына сұрыпты екенін көрсетеді. 22-кестеде берілген бөлу коэффициентінен (β) осы жүйенің скандийге сұрыпты екені байқалады.

Кесте 22 –Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінде лютеций (ІІІ) және скандий (III) иондарының таралу және бөлу коэффициенттері

| LewatitCNP LF:AB-17-8ИП жүйелердің молярлы қатынастары | *Таралу коэффициенті (Kd, мл/мг)* | | *1 моль полимерге есептелген таралу коэффициенті (Kd, мл/мг)* | | *Бөлу коэффициенті (β)* |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Lu3+** | **Sc3+** | **Lu3+** | **Sc3+** | **βSc/Lu** |
| 6:0 | 0,508317 | 1,044528 | 0,084719 | 0,174088 | 2,054887 |
| 5:1 | 0,575394 | 0,993739 | 0,115079 | 0,198748 | 1,727057 |
| 4:2 | 0,543083 | 0,833076 | 0,135771 | 0,208269 | 1,533973 |
| 3:3 | 0,617367 | 0,833603 | 0,205789 | 0,277868 | 1,350257 |
| 2:4 | 0,414426 | 0,695591 | 0,207213 | 0,347796 | 1,678447 |
| 1:5 | 0,536549 | 0,978035 | 0,536549 | 0,978035 | 1,822825 |
| 0:6 | 0,001214 | 0,001514 | 0,000202 | 0,000252 | - |



Сурет 54 – Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінде лютеций (ІІІ) және скандий (III) иондарының таралу коэффициенттері

1 моль полимерге есептелген таралу коэффициенті 54-суретте диаграмма түрінде сипатталған. Мұнда ИП жүйенің барлық қатынасында скандий иондарының таралу коэффициенті лютециймен салыстырғанда жоғары. 1:5 молярлық қатынасында KdSc=1. Зерттеу нәтижелері Lu3+, Sc3+ иондары бар күрделі ерітінділерден скандийді лютецийден бөліп алу үшін әлсіз қышқылды катионалмастырғышпен күшті негізді анионалмастырғыш негізінде құрылған Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимерлі жүйесін ұсынуға болатынын көрсетеді.

**Үшінші бөлімге қорытынды**

1. Lewatit CNP LF және АВ-17-8 ионалмастырғыш шайырларының негізінде молярлық қатынастары әртүрлі (X:Y) Lewatit CNP LF:АВ-17-8 интерполимерлі жүйелер құрылды.

2. Интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық қасиеттеріне құрамындағы компоненттердің бастапқы күйлерінің әсері және сорбциялық қасиеттері зерттелді.

3. Молярлық қатынастары әртүрлі Lewatit CNP LF:АВ-17-8 және Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерімен СЖМ концентраттарынан скандий және лютеций иондарын сұрыптап бөлудің ғылыми - тәжірибелік әдісі құрылды.

# ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеу нәтижесінде қышқылдық және негіздік функционалды торланған полимерлер негізінде скандий иондарына сұрыпты интерполимерлі жүйелер құрылды және технологиялық ерітінділерден скандийді бөлудің ғылыми-тәжірибелік негіздері әзірленді. Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде келесі тұжырымдамалар жасалды:

1. Әлсіз қышқылды катионит Lewatit CNP LF және күшті негізді анионит АВ-17-8 ионалмастырғыш шайырларының бастапқы электрохимиялық және көлемдік – гравиметриялық қасиеттері зерттеліп, олардың негізінде әртүрлі молярлық қатынаста (X:Y) Lewatit CNP LF:АВ-17-8 интерполимерлі жүйелері құрылды.

2. Өңделген интерполимерлі жүйелердің су ортасындағы электрохимиялық қасиеттеріне полимерлердің бастапқы күйлерінің әсері зерттелді. Lewatit CNP LF:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінің оңтайлы қатынасы (X:Y) таңдалып, сорбциялық қасиеттері зерттелді. Скандий иондарының ең жоғары сорбциясы келесі молярлық қатынастарда жүретіні анықталды: 5,6:0,4 (73%); 5,2:0,8 (58,3%) және 5:1 (56,86%).

3. Молярлық қатынастары әртүрлі Lewatit CNP LF:АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерімен сулы ерітінділерден скандий иондарын сорбциялау процесінің параметрлері есептелді. Жеке Lewatit CNP LF (6:0) байланысу дәрежесі 4,16 мг/моль. ИП жүйеде 1:5 молярлық қатынасында байланысу дәрежесі 11,14 мг/моль. Таралу коэффициенті Kd(6:0)Lu=0,508 мл/мг; Kd(6:0)Sc=1,044 мл/мг; Kd(5:1)Lu=0,575 мл/мг; Kd(5:1)Sc=0,993 мл/мг. Бөлу коэффициенті βSc/Lu=2,055.

4. СЖМ концентраттарынан скандий және лютеций иондарын сұрыптап бөлудің ғылыми - тәжірибелік әдісі құрылды. Күшті қышқылды катионалмастырғыш пен күшті негізді анионалмастырғыш негізінде құрылған  Amberlite IR120:AВ-17-8 интерполимерлі жүйелерімен Sc3+  иондарынан Lu3+ иондарын оңтайлы бөліп алу әдісі анықталды. Amberlite IR120:AВ-17-8 ИП жүйелерінің максималды таралу коэффициенті КdLu=4,185 мл/мг, КdSc =1,1474 мл/мг. Бөлу коэффициенті βSc/Lu=11,77.

*Қойылған міндеттер шешімінің толықтығын бағалау.* Диссертациялық жұмыста қойылған міндеттер толығымен орындалды. Жүргізілген тәжірибелік зерттеу жұмыстарының нәтижесінде: Lewatit CNP LF, AB-17-8 өндірістік иониттерінің негізінде интерполимерлі жүйелер құрылды және олардың электрохимиялық, көлемдік-гравиметриялық, сорбциялық қасиеттері зерттелді. Алғаш рет Lewatit CNP LF:AB-17-8 ИП жүйелерінің өзара активтену процесіне полимерлердің бастапқы күйлерінің әсері зерттелді. Молярлық қатынастары әртүрлі функционалдық полимерлердің сулы ерітінділерден скандий иондарын сорбциялық бөлу процесі бойынша жаңа деректер алынды. Lewatit CNP LF:АВ-17-8 және Amberlite IR120:АВ-17-8 интерполимерлі жүйелердің молярлық қатынастарын өзгерту арқылы, скандийді лютеций иондарынан бөліп алу әдісі анықталды.

# ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Krystyna P., Krzysztof K., Mateusz P. Separationand purification of scandium: From industry to medicine. // Separation & Purification Reviews. – 2018. – DOI:10.1080/15422119.2018.1430589.

2 Botelho J., Espinosa D. C. R., Vaughan J., Tenório J. A. S. Recovery of scandium from various sources: A critical review of the state of the art and future prospects // Minerals Engineering. – 2021. – №172.

3 Захаров В.В. Особенности кристаллизации алюминиевых сплавов, легированных скандием // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2011. – № 9. – С. 12-18.

4 Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Иманғазы А.М., Химэрсэн Х. Особенности создания новых селективных макромолекулярных систем по отношению к ионам неодима, рения и скандия // Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития химической науки, производства и образования в условиях глобализации: сборник научных трудов. – Алматы. – 2021. – С. 105-119.

5 Willey Lowell A. Aluminum scandium alloy. // Патент № 3619181. США 09.11.1971.

6 Lee J. A., Chen P. S. Aluminium–scandium alloys: material characterization, friction stir welding and compatibility with hydrogen peroxide // Project №. 04-13: Marshall Space Flight Center, Alabama. – USA. – 2004.

7 Wang Y., Pan Q., Song Y., LI C., Li Z., Chen Q., Yin Z. Recrystallization of Al-5,8 Mg-Mn-Sc-Zr alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – V. 23. – №. 11.– P. 3235-3241.

8 Zhang W., Xing Y., Jia Z., Yang X., Liu Q., Zhu C. Effects of Mg content on primary Mg2Si phase in hypereutectic Al–Si alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2014. – V.24. – № 12. – P. 3866-3870.

9 Riva S., Yusenko K.V., Lavery N.P., Jarvis D.J., Brown S.G.R. The scandium effect in multicomponent alloys // International Materials Reviews.– 2016. –№ 61(3). – P. 203–228. doi:10.1080/09506608.2015.1137692.

10 Nüssla R., Jewulab T., Binningerb C., Drozdb R., Ruileb W., Beckmeiera D., Sulimaa T., Eiselea I., Hanscha W. Enhanced stress durability of nano resonators with scandium doped electrodes // Materials Characterization. – 2010. – V. 61. –№ 11. – P. 1054-1060.

11 Jyothi R.K., Thenepalli T., Ahn J.W., Parhi P.K., Chung K.W., Lee J.Y. Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste // Journal of Cleaner Production. – 2020. – 122048. doi:10.1016/j.jclepro.2020.122048.

12 Jinshu W., Fan Y., Yuntao C., Wei L., Meiling Z. Application of rare earth oxide in cathode materials // Journal of Rare Earths. – 2011. –№ 13. – P. 383-389.

13 Dostálová T., Jelínková H. Lasers for Medical Applications Diagnostics, Therapy and Surgery //A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – 2013. – P. 604-627.

14 Prokhorov A.M., Lukashev A.V., Hcherbakov I.A., Vartapetov S.K., Kochiev D.G. Handbook of Solid-State Lasers Materials, Systems and Applications // A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – 2013. – P. 572-597.

15 Maini A.K. Lasers and Optoelectronics: Fundamentals, Devices and Applications Wiley // Chichester: Wiley. – 2013.– P. 615.

16 Er:YAG Polycrystalline ceramics: the effects of the particle size distribution on the structural and optical properties. Ceram. Int. – 2015.

17 Nikova M.S. et al. The scandium impact on the sintering of YSAG: Yb ceramics with high optical transmittance. Ceram. Int. – 2021.

18 Ferrier A. et al. Scandium doped Tm: YAG ceramics and single crystals: coherent and high resolution spectroscopy // J. Lumin. – 2018.

19 Petrosyan A.G. et al. Site occupation and solubility limit of Sc in Lu3Al5O12 // J. Cryst. Growth – 2012.

20 Красильников В. Н., Гырдасов О. И., Бакланова И. В., Переляева Л. А., Жилина Е.Ф., Вовкотруб Э.Г. Строение и люминесцентные свойства наноструктурных твердых растворов Sc1-XEuX(CH3COO)3 // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2012. – Т.48. – №2. – С. 102-106.

21 Chena J., Luob M., Yeb N.. Chena J. Syntheses, characterization and nonlinear optical properties of sodium–scandium carbonate Na5Sc(CO3)4·2H2O // Solid State Sciences. – 2014. – V. 36.– P. 24–28.

22 Temluxame P., Laosiripojana N., Assabumrungrat S., Puengjinda P., Kim-Lohsoontorn P. Phase transformation and electrical properties of bismuth oxide doped scandium cerium and gadolinium stabilized zirconia (0.5Gd0.5Ce10ScSZ) for solid oxide electrolysis cell // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – doi:10.1016/j.ijhydene.2020.08.085.

23 Ni M., Leung M.K., Leung D.Y. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC) // Int J Hydrogen Energy. – 2008.

24 Sherif S.A., Goswami D.Y., Stefanakos E.K., Steinfeld A. Handbook of hydrogen energy // CRC Press. –USA:New York. – 2014.

25 Лукин Е. С., Макаров Н. А., Попова Н. А., Лемешев Д. О. Прозрачный керамический материал и способ его получения. Патент №2473514. // опубл. 22.02.2011.

26 Akinribide O.J., Mekgwe G.N., Akinwamide S.O., Gamaoun F., Abeykoon C., Johnson O.T., Olubambi P.A. A review on Optical Properties and Application of Transparent Ceramics // J. Mater. Res. Technol. – 2022. – № 21. – С. 712-738. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.09.027.

27 Masłowska K., Redkiewicz P., Halik P.K., Witkowska E., Tymecka D., Walczak R., Choiński J., Misicka A., Gniazdowska E. Scandium-44 Radiolabeled Peptide and Peptidomimetic Conjugates Targeting Neuropilin-1 Co-Receptor as Potential Tools for Cancer Diagnosis and Anti-Angiogenic Therapy. // Biomedicines. – 2023. – № 11. – 564 p. <https://doi.org/10.3390/biomedicines11020564>

28 Müller C., Domnanich K.A., Umbricht C.A., van der Meulen N.P. Scandium and terbium radionuclides for radiotheranostics: Current state of development towards clinical application // Br. J. Radiol. – 2018. – № 91, 20180074.

29 Walczak R., Krajewski S., Szkliniarz K., Sitarz M., Abbas K., Choiński J., Jakubowski A., Jastrzębski J., Majkowska A., Simonelli F., et al. Cyclotron production of 43Sc for PET imaging // EJNMMI Phys. – 2015. – № 2, 33.

30 Komissarova L.N. Inorganic and Analytical Chemistry of Scandium // (Inst. Geokhim. Anal. Khim. RAN. – Moscow. 2001. – [in Russian]

31 Speros D.M. Datta R.K., Lynch D.A. Chemical Reactivity in Halide Discharges; Effects of Condensed Phases and Common Components. // J. Electrochem. Soc. – 1981. – № 128-4. – P. 778-786.

32 Minaev I.F., Zyuzin A.M. // RF Patent Appl. – 2009. – No. 2008144254/09.

33 Kobayashi S., Busujima T., Nagayama S. A novel classification of Lewis acids on the Basis of Activity and selectivity // Chem. Eur. J. – 2000. – P. 3491.

34 Russell D.R., Fawcett J., Platt A.W.G. Structures and catalytic properties of triphenylphosphine oxide complexes of scandium and lanthanide triflates // Polyhedron. – 2002. – V. 21. – № 3. – P. 287-293.

35 Gambogi J. Scandium [WWW Document]. USGS. URL https://pubs.usgs.gov/ periodicals/mcs2021/mcs2021-scandium.pdf (accessed 3.21.21).

36 Gambogi J. Rare Earths [WWW Document]. USGS. URL https://pubs.usgs.gov/ periodicals/mcs2021/mcs2021-rare-earths.pdf (accessed 3.21.21).

37 Williams-Jones A.E., Vasyukova O.V. The Economic Geology of Scandium, the Runt of the Rare Earth Element Litter // Economic Geology. – 2018. – № 113(4). – P. 973-988. doi:10.5382/econgeo.2018.4579.

38 Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Totkhuskyzy B., Haponiuk J.Adsorption methods for the extraction and seperation of rare earth elements // Минералдық шикізаттарды кешенді пайдалану. –2021. – №3 (318). – 12-23 б. DOI: 10.31643/2021/6445.24.

39 Pezzotta F., Diella V., Guastoni A. Scandium silicates from the Baveno and Cuasso al Monte NYF-granites, southern Alps (Italy) // Mineralogy and genetic inferences: American Mineralogist. – 2005. – v. 90. – P. 1442-1452.

40 Dill H.G., Webber B., Fussl M., Melcher F. The origin of thehydrous scandium phosphate, kolbeckite, from the Hagendorf-Pleystein pegmatite province Germany // Mineralogical Magazine. – 2006. – v. 70. – P. 281-290.

41 European Commission: 2017 list of critical raw materials for the EU. – Brussels. – 2017.

42 Fernandez V. Rare-earth elements market: a historical and financial perspective // Resour. Policy. – 2017. – № 53. – P. 26-45. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.05.010>.

43 Обзор рынка скандия в СНГ. – М.:Инфомайн. – 2014. – 68 с.

44 Быховский Л.З., Архангельская В.В., Тигунов Л.П., Ануфриева С.И. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства скандия в России и других странах СНГ // Минеральные ресурсы России Экономика и управление. – 2007. – № 5. – С. 16-27.

45 Kalashnikov A.O., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Bazai A.V., Sokharev V.A., Konopleva N.G., Mikhailova J.A., Goryainov P.M., Ivanyuk G.Y. Scandium of the Kovdor baddeleyite-apatite-magnetite deposit (Murmansk Region, Russia) // Mineralogy, spatial distribution, and potential resource: Ore Geology Reviews. – 2016. – v. 72. – P. 532-537.

46 Lapin A.V., Tolstov A.V., Kulikova I.M., Distribution of REE, Y, Sc, and Th in the unique complex rare-metal ores of the Tomtor deposit // Geochemistry International. – 2016. – v. 54 – P. 1061-1078.

47 Gusev A.I., Gusev N.I., Efimova I.V. Magmatism and mineralisation of Kumir, Altai // Rudy i metally. – 2009. – v. 6 – P. 21-28.

48 <https://www.gov.kz/memleket/entities/energo/press/article/details/15644?lang=kk>

49 Алтынбек А.Д., Дуйсебаев Б.О., и др. Разработка и испытание технологии извлечения ППК (золота и РЗМ) методами экстракции в тонких пленках // IX международной научно-практической конференции: «Актуальные проблемы урановой промышленности. – Алматы. – 2019. – С 254-255.

50 Ismail N., Hisyam A., Abd Aziz M.A., Mohd Yunus M.Y. Selection of Extractant in Rare Earth Solvent Extraction System: A Review // Int. J. Recent Technol. Eng. –2019. – № 8 С. 728-743.

51 Wang C., Li D. Extraction mechanism of Sc(III) and separation from Th(IV), Fe(III) and Lu(III) with bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid in n-hexane from sulphuric acid solutions // Solvent Extr. Ion Exch. – 1994. – № 12. – P. 615-631.

52 Zhang X.K., Zhou K.G., Chen W., Lei Q.Y., Huang Y., Peng C.H. Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach // J. Cent. S. Univ. –2019. – № 26. – P. 458-466.

53 Hirashima Y., Mugita M., Shiokawa J. Synergistic extraction of lanthanoids with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid and some reagents // J. Inorg. Nucl. Chem. –1976. – № 38. – P. 1199-1202.

54 Goonan T.G. Rare Earth Elements: End Use and Recyclability // US Department of the Interior: U.S. Geological Survey. – Reston, VA, USA. – 2011.

55 Graetz G. Uranium mining and First Peoples: The nuclear renaissance confronts historical legacies. J. Clean. Prod. – 2014. – № 84. – P. 339-347.

56 Li D.Q., Zuo Y., Meng S.L. Separation of thorium (IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method // J. Alloy. Compd. – 2004. – № 374. – P. 431-433.

57 Li D.Q., Wan X., Lin D., Xie Y., Lin S., Wang Z., Li Y., Ji E. Extraction separation of rare earth elements, scandium and thorium with mono (2-ethyl hexyl) 2-ethyl hexyl phosphonate (HEH(EHP)) // Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC '80, 3. –Liege, Belgium, 1980. – Paper №.80-202.

58 Liao C., Jia J., Zhang Y., Xu G., Yan C., Li B., Xu G. Extraction of scandium from ion-adsorptive rare earth deposit by naphthenic acid // J. Alloy. Compd. – 2001. – 323-324, 833-837. doi: 10.1016/s0925-8488(01)01155-0

59 Basov V. World’s Largest Uranium Producing Countries in 2020 – Report. Available online: https://www.kitco.com/news/2021-09-16/World-s-largest-uranium-producing-countries-in-2020-report (accessed on 2 December 2021).

60 Lash L.D., Ross J.R. Vitro chemical recovers costly scandium from uranium solutions // Min. Eng. – 1961. – № 13. – P. 966-969.

61 Frondel C., Ito J., Montgomery A. Scandium content of some aluminium phosphate //Am. Mine. – 1968. – № 53. – P. 1223-1231.

62 Solymar K., Zambo J., et al. Method for processing bauxites. // Patent No. 3944648. United States. – 1976.

63 Banvolgyi G., Zoldi J., et al. Process for producing alumina // Patent No. 5122349. United States. – 1992.

64 Ochsenkuhn-Petropulu M., Lyberopulu Th., Parissakis G. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method //Anal. Chim. – 1995. – № 315. – P. 231-237.

65 Piga L., Pochetti F., Stoppa L. Recovering metals from red mud generated during alumina production. JOM.– 1993. – № 45. – P. 54-59.

66 Rayzman V.L., Filipovich I.K. Integrating coal combustion and red mud sintering at an alumina refinery. // JOM.– 1999. – № 51 (8). – P.16-18.

67 Smirnov D.I., Molchanova T.V. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production // Hydrometallurgy. – 1997. – № 45 – P. 249-259.

68 Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. // Тез. докл. X межд. науч.-тех. конф. «Наукоемкие химические технологии – 2004» Волгоград: РПК «Политехник». – 2004. – С. 383.

69 Kostikova G., Mal’Tseva I., Zhilov V. Extraction Recovery of Scandium and Concomitant Elements with Isoamyldialkylphos- phine Oxide from Different Media // Rus. J. Inorg. Chem. –2019. – № 64. – P. 277-282. [CrossRef]

70 Abhilash, Hedrich S., Schippers A. Distribution of scandium in red mud and extraction using Gluconobacter oxydans // Hydrometallurgy. – 2021. – № 202, 105621. [CrossRef]

71 Mao J.Z., Fan J.Q., Yu Z.H. Scandium extraction from Panzhihua titanium tailin // Min. Metall. Eng. – 1996. – №16 (4). – C. 48–52.

72 Кудрявский Ю.П. Концентрирование скандия из отходов титанового производства // Цветные металлы. – 1999. – № 1. – С.60-65.

73 Li D.Q., Wang C. Solvent extraction of scandium (III) by Cyanex 923 and Cyanex 925 // Hydrometallurgy. – 1998. – №48. – C. 301-312.

74 Feuling R.J. Patent No. US5049363. United States. Recovery of scandium, yttrium and lanthanides from titanium ore. -1991.

75 Shaoquan X., Suqing L. Review of the extractive metallurgy of scandium in China (1978–1991) // Hydrometallurgy. – 1996. – № 42 – P. 337-343.

76 Shedd K.B. Tungsten. Minerals Yearbook // United States Geological Survey. – 2000.

77 Zhong X. Technology of extracting scandium oxide by primary amine // Chin. J. Rare Met. – 2002. – № 26 – P. 527-529 (in Chinese).

78 Gongyi G., Yuli C., Yu L. Solvent Extraction off Scandium from Wolframite Residue // JOM.–1988. – № 40. – P. 28-31.

79 Shaoquan X., Suqing L. Review of the extractive metallurgy of scandium in China (1978–1991) // Hydrometallurgy. – 1996. – № 42. – P. 337-343.

80 Vanderpool C.D., McInnis M.B., Ladd J.A. Recovery of Tungsten, Scandium, Iron, and Manganese Values from Tungsten Bearing Material. // Patent US4624703A. U.S. – 1986.

81 Richardson M. Jervois Mining announces major scandium deposit in New South Wales. In Australian Rare Earth Newsletter; Australian Mineral Foundation. – Glenside, Australia. – 1998.

82 Smyshlyaev D., Botalov M., Bunkov G., Rychkov V., Kirillov E., Kirillov S., Semenishchev V. Scandium Recovery from Slags after Oxidized Nickel Ore Processing // In AIP Conference Proceedings; AIP Publishing LLC. – Melville, NY, USA. – 2017.

83 Ditze A., Kongolo K. Recovery of scandium from magnesium, aluminium and iron scrap // Hydrometallurgy. – 1997. – № 44 – P. 179-184.

84 Koryakov V., Medvedev A.S. Improvement of sulfuric acid pressure leaching of complex scandium-bearing ores // Tsvetnye Mettally Non Ferr. –1994. – № 2 – P. 45-56.

85 Akira K., Kosuke M., Hiromasa Y. European Patent EP0775753. Processes for Recovering Scandium from Nickel-Containing Oxide Ore. – 1999.

86 Haslam M. An Investigation into the Feasibility of Extracting Scandium from Nickel Laterite Ores // In Proceeding of ALTA 1999 Nickel/Cobalt Pressure Leaching & Hydrometallurgy Forum; ALTA Metallurgical Services. – Victoria, Australia. – 1999. – P. 231-238.

87 Huston D., Doublier M., Downes P. Geological Setting, Age and Endowment of Major Australian Mineral Deposits-A Compilation // Common wealth of Australia, Geoscience Australia. – 2021.

88 Филатов Ю.А. Алюминиевые сплавы системы Al–Mg–Sc для сварных и паяных конструкций // Металловедение. – 2013. – №2. – С.36-42.

89 Sokolova Y.V., Pirozhenko K.Y., Makhov S. V. Concentration of Scandium during Processing the Distillate of Production of the Aluminum–Scandium Foundry Alloy // Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Proceedings of Higher Schools. Nonferrous Metallurgy). – 2015. – № 6. – С. 12.

90 Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E. C. Adsorption of Rare Earth Metals: A Review of Recent Literature // J. Mol. Liq. – 2016. – P. 954-962.

91 Syed S. Recovery of gold from secondary sourcesa review // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 115–116. – P. 30–51

92 Zou D., Li H., Chen J., Li D. Recovery of scandium from spent sulfuric acid solution in titanium dioxide production using synergistic solvent extraction with D2EHPA and primary amine N1923 // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol.197, 105463.

93 Tavlarides. L., Bae J., Lee C. Solvent Extraction, Membranes, and Ion Exchange in Hydrometallurgical Dilute Metals Separation // Sep. Sci. Technol. –1987. – Vol. 22. – P. 581–617.

94 Трэйбал Р. Жидкостная экстракция // Москва : Химия. – 1966. – С.724

95 Swain B., Akcil A., Lee J.C. Red mud valorization an industrial waste circular economy challenge; review over processes and their chemistry // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*.* –2022. – Vol. 52. – P. 520–570.

96 Wang W., Cheng C.Y. Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: A review // J. Chem. Technol. Biotechnol. –2011. – Vol. 86. – P.1237–1246

97 Liao C., Jia J., Zhang Y., Xu G., Yan C., Li B., Xu G. Extraction of scandium from ion-adsorptive rare earth deposit by naphthenic acid // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol. 323. – P.833–837.

98 Wang Y., Yue S., Li D., Jin M., Li C.Z. Solvent extraction of scandium (III), yttrium (III), lanthanides (III), anddivalent metal ions with sec-nonylphenoxy acetic acid // Solvent Extr. Ion Exch. –2002. – Vol. 20. – P.701–716.

99 Xu Y.H., Ma. P.Q., Zhang X., Wu G.Q. The use of long chain fatty acids for solvent extraction of rare earths // China Patent. – 2003.CN1455009.

100 Preston J.S., du Preez A.C. Solvent extraction of the trivalent lanthanides and yttrium by mixtures of 3,5-diisopropylsalicylic acid and neutral organophosphorus compounds // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1994. – Vol. 60. – P.317–325. <https://doi.org/10.1002/jctb.2806003>

101 Peppard D.F., Driscoll W.J., Siromen S.J., Mason G.W. Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1957. – № 4. – P.334–343.

102 Qureshi I.H., Mcclendon L.T., Lafleur F.D. Extraction Studies of the Group III B-VII B Elements and the Lanthanides Utilizing Bis (2-Ethyl-Hexyl) Orthophosphoric Acid // Radiochimica Acta. – 1969. – № 2.

103 Zhu T. Solvent extraction in China // Hydrometallurgy. – 1991. – Vol. 27 (2). – P. 231–245.

104 Ritcey G.M. Extractants in Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy // 2nd edn. G.M. Ritcey & Associates Inc., Ottawa. – 2006. –Vol. 1. – P. 69–184.

105 Langade A.D., Shinde V.M. Solvent extraction of scandium (III) // Anal Chem. – 1980. – Vol. 52. – P.2031–2033.

106 Коровин С.С., Глубоков Ю.М., Петров К.И. Взаимодействие хлоридов металлов с фосфорорганическими соединениями // Химия процессов экстракции. – 1972. – С. 162-171.

107 Zhang P., You S., Zhang L., Feng S., Hou S. A solvent extraction process for the preparation of ultrahigh purity scandium oxide // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol. 47. – P. 47–56.

108 Poskanzer A.M., Foreman B.M. A summary of TTA extraction coefficients // J. Inorg Nucl Chem. – . 1961. – Vol. 16. – P.323–336.

109 Jordanov V.M., Atanassova M., Dukov I.L. Solvent extraction of lanthanides with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 // Sep. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 37. – P. 3349–3356.

110 Lesnov A.E., Sazonova E.A. Extraction of scandium ions by 1-Alkyl-3- methyl-2-pyrazolin-5-ones from perchlorate solutions // Russ. J Inorg Chem. – 2007. – Vol. 52. – P. 979–982.

111 Kuroda R., Hikawa I. Separation of scandium and rare earths by anion exchange in acetic acid-HC1 mixtures // Neurobiology of Learning & Memory. – 2015. – Vol. 118(1). – P. 209–215.

112 Sokolova Y.V. Sorption purification of scandium(III) to remove zirconium(IV) impurity in hydrochloric acid solutions // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – Vol. 74(3). – P. 414–416.

113 Rourke W. J., Natansohn S. Ion exchange method for the purification of scandium // Journal of Biochemistry. – 2003. – Vol. 134(3). – P.447–457.

114 Peng Z., Li Q., Li Z., Zhang G., Cao Z., Guan, W. Removal of impurities from scandium solutions by ion exchange // Journal of Central South University. – 2018. – Vol. 25(12). – P. 2953–2961. DOI:10.1007/s11771-018-3965-7

115 Lin W., Zeng J. Separation of Sc with Ca, Mg, Fe, Ti, Al and Mn by ion exchange // Metallurgical Analysis. – 1989. – Vol. 9(2): 1.

116 Rourke W.J., Lai W., Natansohn S. Liquid extraction procedure for the recovery of scandium. – 1990. – US Patent No. 4898719.

117 Napol’skikh J., Shoppert A., Loginova I., Kirillov S., Valeev D. Selective Recovery of Scandium (Sc) from Sulfate Solution of Bauxite Residue Leaching Using Puromet MTS9580 Ion-Exchange Sorption // Metals. – 2024. – Vol. 14, 234. <https://doi.org/10.3390/met14020234>

118 Nguyen N.V., Iizuka A., Shibata E., Nakamura T. Study of adsorption behavior of a new synthesized resin containing glycol amic acid group for separation of scandium from aqueous solutions // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 165. – P. 51-56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.016>

119 Sole K.C., Mooiman M.B., Hardwick E. Ion Exchange in Hydrometallurgical Processing: An Overview and Selected Applications // Separation & Purification Reviews.– 2017. – Vol. 47(2). – P. 159–178. DOI:10.1080/15422119.2017.1354304

120 Pehlivan E., Altun T. Ion-exchange of Pb2+, Cu2+, Zn2+, Cd2+, and Ni2+ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80 // Journal of Hazardous Materials. –2007. – № 140(1-2). – P. 299-307. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.011.

121 <https://www.sigmaaldrich.com/KZ/en/product/mm/115131>

122 Kurian M. Cerium oxide-based materials for water treatment - A review. // J. Environ. Chem. Eng.–2020.–№ 8(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104439>

123 Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов // Л.: Химия. –1980.– 95 с.

124 Углянская В.А. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов // Воронеж: ВГУ. – 1989.– 205 с.

125 Нестеров Ю. В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания // Москва: Юникор-Издат. – 2007. – 480 с.

126 Kurenkova V.F. Practicum on chemistry and physics of polymers // Chemistry. – Moscow. – 1990.

127 Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Иманғазы А.М., Химэрсэн Х. Создание принципиально новой технологии группового извлечения ионов редкоземельных металлов из продуктовых растворов металлургии // Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития химической науки, производства и образования в условиях глобализации: сборник научных трудов. – Алматы. – 2021. – С. 90-104.

128 Pearson R.G. Hard and soft acids and bases // J. Am Chem Soc. – 1963. – № 85(22) – P. 3533-3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>

129 Alfarra A., Frackowiak E., Béguin F. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons // Appl Surf Sci. – 2004. – № 228(1-4) – P. 84-92. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.033>.

130 Matharu K., Mittal S.K., Ashok Kumar S.K., Sahoo S.K. Selectivity enhancement of Arsenazo (III) reagent towards heavier lanthanides using polyaminocarboxylic acids: A spectrophotometric study // Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. – 2015. – № 145 – P. 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.054>.

131 Jumadilov T.К., Khimersen Kh., Haponiuk J. Influence of Initial States on the Electrochemical Behavior of Industrial Ionites in the Interpolymer System Lewatit CNPLF-АВ-17-8 // Advanced Polymer Structures.- AAP press.- 2023. – P. 83-95. Book chapter.

132 Jumadilov T.K., Imangazy A.M., Khimersen K., Haponiuk J.T. Remote interaction effect of industrial ion exchangers on the electrochemical and sorption equilibrium in scandium sulfate solution // Polymer Bulletin. – 2024. – № 81– P. 2023-2041. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04800-x>.

133 Джумадилов Т.К., Иманғазы А.М., Кондауров Р.Г., Химерсен Х., Тотхусқызы Б. Способ извлечения скандия из продуктивных растворов. Патент на полезную модель № 6583 РК. Бюл. №43 от 29.10.2021

134 Jumadilov T.К., Khimersen Kh., Haponiuk J. Selectivity of the interpolymer system based on industrial ionites Lewatit CNP LF® and AB-17-8 to scandium ions // Современные проблемы науки о полимерах. Узбекско-Казахский Симпозиум: Сборник тезисов. – Ташкент. – 2022. – С. 42-43.

135 Melnikov Y., Kondaurov R., Agibayeva L. Effect of Lanthanum Sorption on the Behavior of Rarely Crosslinked Acidic and Basic Polymer Hydrogels during Remote Interaction // Polymers – 2023. – № 15, 1420. <https://doi.org/10.3390/polym15061420>.

136 Kusku O., Rivas B. L., Urbano B. F., Arda M., Kabay N., Bryjak M. A comparative study of removal of Cr (VI) by ion exchange resins bearing quaternary ammonium groups // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2014. – № 89 (6) – P. 851-857.

137 Pashkov G. L., Saikova S. V., Panteleeva M. V., Linok E.V. Ion-exchange synthesis of α-modification of nickel hydroxide // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – № 48 (5) – P. 671-676.

138 Khalil M., Dakroury G. A., Borai E.H. Efficient sorption and group separation of rare earth elements using modified CuO nanocomposite // J.Surfaces and Interfaces. – 2022. – №. 33. doi:10.1016/j.surfin.2022.102233.

139 Kumari A., Panda R., Jha M.K., Kumar J.R., Lee J.Y. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review // Minerals Engineering – 2015. – №. 79– P. 102-115.

140 Jumadilov T.К., Khimersen Kh., Mukatayeva Zh. S., Korganbayeva Zh.K., Haponiuk J. Features of the scandium ions interaction with the interpolymer system Lewatit CNP LF (H+) - AB-17-8 (OH-) system // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2023. – 2(82). – P. 109-117. DOI: https://doi.org/10.51580/2023- 2.2710-1185.18

141 Jumadilov T.К., Khimersen Kh., Haponiuk J. Features of extraction of scandium and lutetium ions by the interpolymer systems Lewatit CNP LF-AB-17-8 // Chem. J. Kaz. – 2023. – № 4(84) – P. 74-84. (In Kaz.). <https://doi.org/10.51580/2023-4.2710-1185.41>.

142 Imangazy A., Jumadilov T., Khimersen K., Bayshibekov A. Enhanced Sorption of Europium and Scandium Ions from Nitrate Solutions by Remotely Activated Ion Exchangers // Polymers.–2023. – № 15, 1194. https://doi.org/10.3390/ polym1505119.

143 Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Kondaurov R.G., Imangazy A.М. Impact of neodymium and scandium ionic radii on sorption dynamics of amberlite IR120 and AB-17-8 remote interaction // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2021. – 4(76). – P. 26–41. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.47>.

# ҚОСЫМША А

# патент Скандий_page-0001.jpg