

DOI: 10.31319/2519-2884.46.2025.19

УДК 504.062:504.4

Коровін В.Ю., к.х.н., п.н.с., керівник ННЦ «Сорбент», ORCID: 0000-0003-1247-5292, email: sorbent2005@ukr.net

Погорєлов Ю.М., с.н.с., ННЦ «Сорбент», ORCID: 0000-0003-2069-1243, email: yura50_11_08@ukr.net

Шестак Ю.Г., с.н.с., ННЦ «Сорбент», ORCID: 0000-0003-1446-8782, email: or-numiz@ukr.net

Валяєв О.М., с.н.с., ННЦ «Сорбент», ORCID: 0000-0001-9882-059X, email: alexandr.valyaev@gmail.com
Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

Korovin Vadym, Candidate of Chemical Sciences, Leading Research, Head of Sorbent Scientific-Pedagogic Center

Pohorielov Yurii, Senior Research Fellow, Sorbent Scientific-Pedagogic Center

Shestak Yurii, Senior Research Fellow, Sorbent Scientific-Pedagogic Center

Valiaiev Oleksandr, Senior Research Fellow, Sorbent Scientific-Pedagogic Center
Dniprovsky State Technical University, Kamianske

СОРБЦІЯ СКАНДІЮ З РОЗЧИНІВ, ЩО МОДЕЛЮЮТЬ РОЗСОЛИ ОПРІСНЕННЯ МОРСЬКОЇ ВОДИ

Метою роботи була оцінка комерційних та дослідних сорбційних матеріалів щодо селективного концентрування скандію з модельних розсолів опріснення морської води для подальшого їх використання при виготовленні 3D адсорбційних модулів. Для смол, відібраних за результатами попереднього тестування, досліджені рівноважні, кінетичні та динамічні характеристики вилучення скандію, а також його десорбція. Смоли з карбоксильними та імінодіацетатними групами запропоновані для виготовленні адсорбційних модулів. Досліджено вторинне концентрування скандію з десорбату, утвореного при його вилученні з модельного розсолу.

Ключові слова: скандій; сорбція; іонообмінні матеріали; розсоли опріснення морської води; рівновага; кінетика; десорбція.

The study aimed to evaluate commercial and pilot sorption materials for scandium selective concentration from the solutions, which simulated the brines formed at seawater desalination plants, for their further use when manufacturing 3D adsorption modules. Equilibrium, kinetic, and column parameters of scandium recovery and elution were measured for the materials selected during the preliminary study. We proposed using the resins with carboxylic and iminodiacetate functionalities when manufacturing 3D adsorption modules. Scandium secondary concentration was studied from the desorbate formed during scandium recovery from the simulated brine.

Keywords: scandium; sorption; ion-exchange materials; seawater desalination brines; equilibrium; kinetics; stripping.

Постановка проблеми

Майже 16 000 опріснювальних установок, що працюють у світі, скидають зазвичай надсолоний концентрат (так званий розсіл), спричиняючи негативний вплив на навколишнє середовище [1]. Як очікується, згідно з даними Міжнародної водної асоціації (2017 р.), об'єми розсолів щорічно зростатимуть приблизно на 7,8 %. Крім того, розсоли морської води є величезним потенційним джерелом мінералів та металів.

У 2024 році фахівці науково-навчального центру «Сорбент» ДДТУ завершили виконання робіт за проектом 869703 «Розробка радикальних інновацій щодо видобутку мінеральних речовин та металів із розсолів знесолення морської води», що фінансувався Європейською Комісією відповідно до Рамкової програми з досліджень та інновацій «Горизонт 2020» (акронім Sea4Value) [2]. Проект покликаний зменшити негативний вплив розсолів на навколишнє сере-

довище та сприяти подоланню дефіциту мінералів та металів у країнах Європейського Союзу шляхом використання відходів від опріснювальних установок морської води.

Проект виконувався міжнародним консорціумом, що об'єднував дослідницькі організації, університети та промислові компанії з країн Євросоюзу (Іспанія, Німеччина, Італія, Бельгія, Нідерланди, Фінляндія) (рис. 1).



Рис. 1. Організації-учасники проекту Sea4value

При виконанні проекту було передбачено розробку модульного мультикомпонентного процесу, першого промислового методу переробки розсолів. Планувалося, що нові методи сепарації, концентрування та кристалізації в подальшому будуть використані не лише для опріснювальних установок, а й для інших процесів, де утворюються розчини з низькою концентрацією цільових компонентів, наприклад, відходи гірничодобувних підприємств. Нові технології, розроблені під час виконання проекту, покликані справляти мінімальний вплив на навколишнє середовище, забезпечити споживання екологічно чистих реагентів у малій кількості.

У реалізації проекту прийняли участь [2] університети Бремену (Німеччина), Калабрії (Італія), KU Leven (Бельгія), Політехнічний університет Каталонії (Іспанія) та Технологічний університет Лаппеенранта (Фінляндія) (рис. 2).



Рис. 2. Команда проекту

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Геохімія скандію у морській воді вивчена недостатньо [3]. Для металів третьої групи (В), до якої належить скандій, характерним є їх стабільне окиснення (3+) у морській воді [3]. На основі термодинамічних констант з поправкою на іонну силу для багатьох можливих водних хімічних реакцій розраховано [4], що скандій є єдиним металом третьої групи, який сильно гідролізується. При $\text{pH} = 8,0$ домінуючою формою скандію є $\text{Sc}(\text{OH})_3^0$ (співвідношення концентрацій $\text{Sc}(\text{OH})_3^0/\text{Sc}(\text{OH})_2^+$ та $\text{Sc}(\text{OH})_3^0/\text{Sc}(\text{OH})_4^-$ дорівнює приблизно 40), тоді як Y і La переважно утворюють комплекси з карбонатом.

Гідролізовані сполуки скандію в морській воді роблять його подібним [3] до алюмінію, заліза, галію, титану та торію. Подібність скандію до цих хімічно активних металів у морській воді є ще одним свідченням його реакційної здатності. Показано [4], що як Sc, так і Fe знаходяться переважно в нейтральній формі. Скандій також може утворювати органічні комплекси в океані потенційно з тими ж лігандами, що зв'язують залізо.

Для розділення, очищення та попереднього концентрування рідкісноземельних елементів, включаючи скандій, використовують різні технології, такі як адсорбція, рідинна екстракція, хімічне осадження та іонний обмін. Адсорбція та іонний обмін визнані одними з найперспективніших методів, завдяки своїй простоті, високій ефективності та селективності розділення, широкій доступності тощо [5].

Для вилучення скандію з розбавлених промислових розчинів використовують іонообмінні смоли [6], імпрегнати [7], а також смоли типу Levextrel (в країнах колишнього СРСР — тверді екстрагенти (ТВЕКС) [8]), які поєднують властивості іонообмінних смол та селективних екстрагентів розчинників. На нашу думку, використання ТВЕКС для вилучення скандію з розсолів опріснення морської води є недоцільним через вимивання та деградацію екстрагенту у зв'язку з великими об'ємами розсолів, що підлягають переробці.

Для вилучення певних елементів з морської води було запропоновано використання спеціальної 3D-структури з великою площею поверхні та численними каналами, які можна створити за допомогою технології 3D-друку [9, 10]. Поверхня такої структури вкрита сорбційним матеріалом, селективним до певних елементів. Фахівці науково-навчального центру «Сорбент» ДДТУ брали участь у розділі проекту, спрямованому на розробку 3D-друкованих адсорбційних модулів для концентрування скандію.

Формулювання мети дослідження

Метою даної роботи була оцінка комерційних та дослідних сорбційних матеріалів щодо селективного концентрування скандію з відбором смол для подальшого детального вивчення параметрів сорбції та десорбції скандію та їх використання партнерами проекту при виготовленні 3D адсорбційних модулів.

Враховуючи обмеження щодо конфіденційності опублікування матеріалів дослідження, у цій роботі наведено основні методологічні підходи, які були використані при проведенні експериментів.

Виклад основного матеріалу

Проведені роботи були розділені на наступні етапи: попереднє тестування та відбір сорбційних матеріалів для вилучення скандію, дослідження сорбції скандію вибраними смолами у статичному режимі, дослідження сорбції скандію у динамічних умовах, вторинне концентрування скандію, видача рекомендацій партнерам по проекту щодо використання конкретних марок смол при виготовленні 3D адсорбційних модулів.

Попереднє тестування сорбційних матеріалів для вилучення скандію. На основі огляду літератури щодо вилучення скандію з різних промислових розчинів з низькою концентрацією скандію для попереднього тестування було обрано 15 комерційних смол [11—13] (табл. 1) та 7 дослідних волокнистих іонообмінних матеріалів (табл. 2).

Майже всі гранульовані смоли мали макропорувату стирол/полістирольну матрицю, зшити дивінілбензолом (деякі смоли мали поліакрилатну та метакрилатну матрицю) з карбоксильними, імінодіацетатними, амінометилфосфоновими, фосфоновими, фосфоновими, фосфоновими + сульфоновими, фосфонатними, N-метилглюкаміновими та бензидістиламонієвими функціональними групами.

Таблиця 1. Характеристики гранульованих іонообмінних смол

Марка смоли	Характеристика матриці	Виробник
Карбоксильні функціональні групи		
LEWATIT CNP 80	Макропорувата поліакрилатна	Lanxess
Purolite™C115	Порувата поліметакрилатна, зшита	Purolite
KMA	Макропорувата метакрилат-дивінілбензенова	АТ «Смоли»
Імінодіацетатні функціональні групи		
Puromet™MTS9300	Макропорувата стирен-дивінілбензенова	Purolite
LEWATIT MonoPlusTP 207	Макропорувата полістиренова, зшита	Lanxess
LEWATIT MonoPlusTP 208	Макропорувата стиренова	Lanxess
LEWATIT MDS TP 208	Макропорувата стиренова	Lanxess
Амінометилфосфонові функціональні групи		
LEWATIT MonoPlusTP 260	Макропорувата стиренова	Lanxess
Puromet™MTS9500	Макропорувата стирен-дивінілбензенова	Purolite
LEWATIT MDS TP 260	Макропорувата стиренова	Lanxess
Фосфонові функціональні групи		
Puromet™MTS 9560	Макропорувата стирен-дивінілбензенова	Purolite
Фосфонові+сульфонові функціональні групи		
Puromet™MTS 9570	Макропорувата стирен-дивінілбензенова	Purolite
Фосфонатні функціональні групи		
Puromet™MTS 9580	Макропорувата стирен-дивінілбензенова	Purolite
N-метилглюкамінові функціональні групи		
Purolite®S108	Макропорувата стирен-дивінілбензенова	Purolite
Бензидіетиламонієві функціональні групи		
AMH-100	Макропорувата поліакрилатна	АТ «Смоли»

Таблиця 2. Характеристики волокнистих сорбційних матеріалів

Марка матеріалу	Характеристика матеріалу	Виробник
Карбоксильні функціональні групи		
Катіоніт ФІБАН К-4	Штапельне волокно	ІФОХ
Катіоніт ФІБАН К-4	Нетканий матеріал	ІФОХ
Амінометилфосфонові функціональні групи		
Катіоніт ФІБАН Р-1-3	Штапельне волокно	ІФОХ
Хелатні імінодіацетатні-карбоксильні групи		
Катіоніт ФІБАН Х-1	Штапельне волокно	ІФОХ
Катіоніт ФІБАН Х-1	Нетканий матеріал	ІФОХ
Катіоніт ФІБАН Х-2	Штапельне волокно	ІФОХ
Катіоніт ФІБАН Х-1/Х-2	Нетканий матеріал	ІФОХ

Волокнисті іоніти це поліпропіленові та нітронові волокна, модифіковані карбоксильними, хелатними імінодіацетатними + карбоксильними та амінометилфосфоновими функціональними групами.

Експериментальна методика.

Для дослідження вилучення скандію готували скандійвмісний розчин, що моделював розсіл, який утворюється на станціях опріснення морської води: Na_2SO_4 — 6,32 г/л, NaHCO_3 — 0,11 г/л, NaCl — 38,93 г/л, KCl — 1,28 г/л, MgCl_2 — 8,04г/л, CaCl_2 — 1,77 г/л. До приготовленої суміші додавали скандій у вигляді розчину хлориду скандію, концентрація якого перевищувала його вміст у розсолах опріснення морської води. Початкова концентрація скандію варіювалася від 3,155 до 5,127 мг/л.

Попереднє випробування гранульованих та волокнистих сорбентів проводили в статичному режимі шляхом контактування наважки смоли від 0,204 г до 0,048 г (залежно від типу

матеріалу) зі 150 мл модельного розчину протягом 24 годин при температурі 20 ± 2 °C з використанням струшувача з регульованою температурою тип 357 (Elrap, Польща). Для попередньої підготовки смол їх промивали дистильованою водою з контролем рН. Після сорбції розділяли тверду та рідку фази. Кислотність також контролювали у розчині після сорбції. Всі експериментальні дані розраховували на абсолютно суху смолу.

Аналітичні методи.

Концентрацію скандію та основних макрокомпонентів — натрію, калію, кальцію і магнію — вимірювали в усьому діапазоні досліджуваних концентрацій за допомогою атомно-емісійного спектрометра ICP IRIS Intrepid II (ТОВ «Центр радіоекологічного моніторингу», м. Жовті Води). Високі та середні концентрації скандію у водній фазі вимірювали фотоколориметричним методом з індикатором ксиленоловим оранжевим за допомогою спектрофотокolorиметру SPEKOL 11 у кюветі товщиною 10 мм при довжині хвилі $\lambda = 550$ нм (рис. 3).



Рис. 3. Фотоколориметричний аналіз

Кислотність модельного розчину вимірювали з використанням комбінованого скляного електрода ЕСК-10603/7 та рН-метру ОР-211/1. Масову частку вологи сорбентів вимірювали шляхом сушіння при температурі 105 °C до постійної маси в сушильній шафі MLW WS 100 та зважування на аналітичних лабораторних вагах Axis ANG220C.

Рівноважну ємність сорбентів (q_e , мг/г) розраховували за різницею концентрації скандію у водній фазі до і після сорбції за рівнянням:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

де C_0 та C_e — початкова та рівноважна концентрація скандію у водній фазі, відповідно мг/л; V — об'єм модельного розчину, л; m — наважка сорбенту у перерахунку на абсолютно суху смолу, г.

У результаті проведення експериментів встановлено, що сорбенти з фосфоровмісними, імінодіацетатними та карбоксильними групами мають високу сорбційну ємність. Однак фосфоровмісні смоли потребують більш складної десорбції. Тому для подальшого дослідження були вибрані смоли з імінодіацетатними та карбоксильними групами: чотири гранульовані (Lewatit MDS TP 208, Puromet MTS9300, Lewatit CNP 80, Purolite C115) та два волокнисті (ФІБАН X-1 (нетканый), ФІБАН X-1 (штапель) матеріали).

Дослідження сорбції скандію у статичному режимі.

Рівноважний розподіл скандію між смолами Lewatit MDS TP 208, Puromet MTS9300, Lewatit CNP 80, Purolite C115, волокнистими сорбентами ФІБАН X-1 (нетканый), ФІБАН X-1 (штапель) та модельним розчином вивчали методом різних наважок в тих же умовах, що і в наведеному вище розділі.

Експериментальні результати в усьому дослідженому діапазоні рівноважних концентрацій скандію були оброблені за найбільш поширеними моделями з використанням нелінійного регресійного аналізу Фрейндліха (2), Ленгмюра (3), Сіпса (4):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F}, \quad (2)$$

де K_F — константа ізотерми Фрейндліха (мг/г)/(мг/л)^{1/n}; n — емпіричний коефіцієнт;

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}, \quad (3)$$

де q_m — максимальна теоретична сорбційна ємність (мг/г); K_L — константа Ленгмюра (л/мг);

$$q_e = \frac{q_m \cdot (K_S \cdot C_e)^{n_s}}{1 + (K_S \cdot C_e)^{n_s}}, \quad (4)$$

де q_m — максимальна теоретична сорбційна ємність (мг/г); K_S — константа Сіпса (л/мг); n_s — коефіцієнт гетерогенності.

Для апроксимації експериментальних даних та знаходження коефіцієнтів рівнянь використовували програмний пакет OriginPro 2016 (демо-версія). У якості критерію найкращої відповідності моделі експериментальним даним був використаний коефіцієнт детермінації (R^2). На основі математичних моделей розраховані основні параметри рівноважного вилучення скандію (константи моделей, максимальна ємність, фактор гетерогенності) для досліджених сорбентів.

Враховуючи, що концентрація скандію в розсолах станцій опріснення морської води є надзвичайно низькою та складає в середньому від 2 до 6 мкг/л [2], нами для оцінки його коефіцієнту розподілу (K_d) була використана модель Генрі:

$$q_e = K_H \cdot C_e, \quad (5)$$

де K_H — константа моделі Генрі (л/мг).

Була досліджена десорбція скандію зі смол Lewatit MDS TP 208, Puromet MTS9300, Lewatit CNP 80, Purolite C115 та волокнистих сорбентів ФІБАН Х-1 (нетканий), ФІБАН Х-1 (штапель), попередньо насичених скандієм з модельного розчину у статичному режимі. Скандій десорбували шляхом контактування наважки смоли з розчином 1М НСІ при температурі 20±2 °С протягом 24 годин при перемішуванні. Проведено розрахунок коефіцієнту розподілу скандію (K_d) та коефіцієнту селективності (β) щодо основних макрокомпонентів Na, K, Ca, Mg.

На основі отриманих даних встановлено, що як гранульовані, так і волокнисті сорбенти з імінодіацетатними групами демонструють високу ємність та селективність при вилученні Sc з розсолів з низькою концентрацією скандію. Для обробки експериментальних даних при низьких концентраціях скандію в розсолах було запропоновано використовувати модель Генрі.

Кінетика сорбції. Кінетику сорбції скандію смолами Lewatit MDS TP 208, Puromet MTS9300, Lewatit CNP 80, Purolite C115 та волокнистими сорбентами ФІБАН Х-1 (нетканий), ФІБАН Х-1 (штапель) досліджували методом обмеженого об'єму розчину шляхом контактування наважок сорбенту з 1 літром модельного розчину протягом 24 годин при температурі 20±2 °С. Співвідношення твердої та рідкої фаз складало від 1:2500 до 1:20000 залежно від початкової концентрації смоли та скандію. Початкова концентрація скандію від 0,379 до 3,35 мг/л. Робочу фракцію смол відокремлювали за допомогою вібросита MLW Thyg 2. Дослідження проводили в термостатованій камері з перемішуванням пропелерною мішалкою MLW ER 10 зі швидкістю обертання понад 200 об/хв. Температуру контролювали за допомогою ультратермостата MLW UN8.

Наведено інтегральні кінетичні криві залежності ступеня вилучення (F) від часу.

Експериментальні дані були оброблені моделями псевдо-першого (6) та псевдо-другого (7) порядку:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 \cdot \tau)), \quad (6)$$

де q_e та q_t — рівноважна ємність сорбенту та ємність у момент часу τ (хв), відповідно (мг/г); k_1 константа швидкості моделі псевдо-першого порядку, хв⁻¹;

$$q_t = \frac{\tau \cdot k_2 \cdot q_e^2}{1 + \tau \cdot k_2 \cdot q_e}, \quad (7)$$

де k_2 — константа швидкості для моделі псевдо-другого порядку, г/(мг·хв).

На основі експериментальних даних зроблено висновок, що модель псевдо-другого порядку найкраще відповідає експериментальним даним. Розрахункова та експериментальна ємності смол мають близькі значення.

Сорбція скандію у динамічних умовах. Вилучення скандію у динамічних умовах проводили у термостатованій колонці, колонки діаметром 9,0 мм (рис. 4). Кількість смоли Lewatit MDS TP 208 складала 1,97 мл, висота шару 3,1 см. Модельний розчин із середньою концентрацією скандію 0,82 мг/л подавали знизу вгору зі швидкістю 10 об'ємів шару на годину за допомогою насоса SEKO KRONOS 50 FULL при температурі 20 ± 2 °C, що підтримувалася за допомогою ультратермостата MLW UH8.

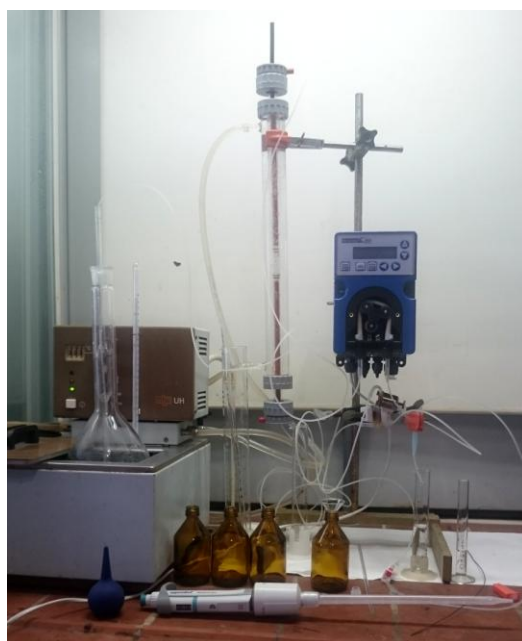


Рис. 4. Установка для вилучення скандію у динамічних умовах

Усього було прокачано 19,86 л імітованого розсолу (час прокачування становив 1007,4 години). Вилучений скандій десорбували соляною кислотою концентрацією 1 моль/л зі швидкістю подачі 3,59 мл/год при температурі 20 ± 2 °C.

Оцінена кількість десорбованого скандію у порівнянні з його кількістю, вилученої при сорбції у динамічному режимі. Розраховано коефіцієнт концентрування $C_F = 1259$.

На основі проведених досліджень видані рекомендації [10] партнерам з Технологічного університету Лаппеенранта щодо використання смоли Lewatit MDS TP 208 для виготовлення 3D адсорбційних модулів.

Вторинне концентрування скандію. Результати, отримані при дослідженні вилучення скандію у динамічному режимі, показали, що десорбат містив скандій у концентрації, недостатній для його подальшої переробки. Тому було визначено за доцільне вивчити його вторинне концентрування.

Для проведення досліджень була відібрана смола Lewatit TP208 у Na^+ та H^+ іонній формі, а також приготовлений розчин, що моделював первинний десорбат скандію.

Рівноважний розподіл скандію досліджували шляхом контактування наважок смол з модельним розчином протягом 24 годин при перемішуванні та температурі 20 ± 2 °C. Експери-

ментальні результати були оброблені моделями Ленгмюра, Сіпса та Фрейндліха. Визначено, що використані моделі описують експериментальні дані з достатньо високим коефіцієнтом детермінації. Ємнісні параметри смоли як в іонній формі Na^+ , так і в іонній формі H^+ є близькими. Іонна форма H^+ смоли Lewatit TP208 є кращою для вторинного концентрування скандію.

Методом обмеженого об'єму розчину досліджена кінетика сорбції скандію смолою Lewatit TP 208 у Na^+ та H^+ іонних формах з модельного десорбату скандію при $\text{pH} = 3$, а також його десорбції соляною кислотою 1 моль/л при температурі 20 ± 2 °C. Експериментальні дані були оброблені моделями псевдо-першого та псевдо-другого порядку. На основі експериментальних даних зроблено висновок, що модель псевдо-першого порядку найкраще описує кінетику сорбції, а модель псевдо-другого порядку кінетику десорбції скандію.

Кислотність десорбату доводили аміаком до $\text{pH} = 1.5\text{—}2.0$, після чого скандій осаджували щавлевою кислотою при температурі 90 °C. Після охолодження розчину оксалат скандію відфільтровували, осад промивали, висушували та прожарювали при температурі 700 °C. Отриманий концентрат оксиду скандію мав чистоту 98,7 %.

Дані, отримані фахівцями ДДТУ під час дослідження, були використані партнерами проекту для виготовлення 3D сорбційних модулів, які були протестовані у пересувній лабораторії, встановленої на опріснювальній станції в Ла-Калета-де-Адехе, Тенеріфе [9] (рис. 5).



Рис. 5. Пересувна лабораторія на опріснювальній станції в Ла-Калета-де-Адехе

Висновки

Проведене випробування 15 комерційних гранульованих іонообмінних смол та 7 волокнистих та дослідних сорбентів щодо вилучення скандію з розчинів, які моделюють розсіл, що утворюється на станціях опріснення морської води.

Для подальшого дослідження були вибрані смоли з карбоксильними Lewatit CNP 80, Purolite C115 та імінодіацетатними групами Lewatit MDS TP 208, Puromet MTS9300, та волокнисті сорбенти ФІБАН Х-1 (нетканий), ФІБАН Х-1 (штапель) з аналогічними групами.

У статичних умовах методом різних наважок визначені параметри рівноваги вилучення скандію з модельних розчинів. Експериментальні дані в усьому дослідженому діапазоні рівноважних концентрацій скандію оброблені моделями Генрі, Фрейндліха, Ленгмюра та Сіпса з використанням нелінійного регресійного аналізу. Розраховані параметри рівноважного вилучення скандію константи моделей, максимальна ємність, фактор гетерогенності.

Методом обмеженого об'єму розчину досліджена кінетика сорбції та де сорбції скандію вибраними гранульованими та волокнистими сорбентами. Результати оброблені моделями псевдо-першого та псевдо-другого порядку.

Досліджена десорбція скандію з сорбційних матеріалів у статичному та динамічному режимі. Проведено розрахунок коефіцієнту розподілу скандію (K_d), коефіцієнту селективності (β) щодо основних макрокомпонентів Na, K, Ca, Mg, а також коефіцієнт концентрування (C_F).

Видані рекомендації партнерам з Технологічного університету Лаппеенранта щодо використання конкретної марки смоли для виготовлення 3D адсорбційних модулів.

Досліджено вторинне концентрування скандію з первинного десорбату смолою Lewatit MDS TP208 у Na^+ та H^+ іонних формах з подальшим отриманням концентрату оксиду скандію чистотою 98,7 %.

Подяка

Дослідження виконано в межах проекту Sea4Value, що фінансувався в рамках програми Європейського Союзу з досліджень та інновацій «Горизонт 2020» за грантовою угодою № 869703.

Список використаної літератури

1. Korovin V., Pogorelov Yu., Shestak Yu. et. al. Processing Desalination Plant Brines to Mitigate Environmental Impact // Тиждень еколога-2021: збірник тез Міжнародного наукового симпозиуму (м. Кам'янське, 18-20 жовтня 2021 р.). Кам'янське, 2021. С. 112.
2. Novel Technologies in Seawater Desalination Plants to Extract Minerals and Metals from Seawater Brines. URL: <https://sea4value.eu> (дата звернення: 10.04.2025).
3. Parker C.E., Brown M.T., Bruland K.W. Scandium in the Open Ocean: A Comparison with Other Group 3 Trivalent Metals // *Geophysical Research Letters*. 2016. Vol. 43(6). P. 2758-2764. DOI: <https://doi.org/10.1002/2016GL067827>.
4. Byrne Robert H. Inorganic Speciation of Dissolved Elements in Seawater: the Influence of pH on Concentration Ratios. *Geochem. Trans.* 2002. Vol. 3(2). P. 11-16.
5. Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E.C. Adsorption of Rare Earth Metals: A Review of Recent Literature // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 221. P. 954-962. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.076>.
6. Mikhaylenko M. Development and Screening of Resins, to Recover REE and Scandium from Different Sources. *The Minerals, Metals & Materials Series*. 2018. P. 2113-2122. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_177.
7. Shenxua Bao, Hawker W., Vaughan J. Scandium Loading on Chelating and Solvent Impregnated Resin from Sulfate Solution. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2017. V. 36(1). P. 100-113. DOI: <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1412917>.
8. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes. Collective Monograph: Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials. CRC Press, Taylor & Francis Group. 2020. P. 261-301.
9. Best Practice Handbook. Valorization of Seawater Brines (2024). URL: https://www.dropbox.com/scl/fi/xk7hlim7xgt0t5chc500r/241024-Sea4Value_Handbook_A5_WEB.pdf?rlkey=n1z8cf80x2auu46ibpqla7upr&e=1&dl=0 (дата звернення: 10.04.2025).
10. Suerbaeva A., Repo E., Redondo C., Periset R., Reig R., Alvez M. et.al. 3D-Printed Ion-Exchange Materials for Recovering Valuable Elements from the Seawater Brines // Desalination for the Environment: Clean Water and Energy: Book of abstracts of Int. Conference (Las Palmas de Gran Canaria, 20–23 June 2022). P. 275. https://www.deswater.com/DWT_articles/vol_265_papers/265_2022_175.pdf
11. Smoly Joint-Stock Company. Products. URL: <http://smoly.com.ua/produksiya> (дата звернення: 17.04.2025).
12. Lanxess Lewatit Ion Exchange Resins. URL: <https://www.lenntech.com/products/resins/lanxess-lewatit/lanxess-lewatit-ion-resins.htm> (дата звернення: 17.04.2025).
13. Purolite Resins Product Guide. URL: <https://www.purolite.com/dam/jcr:bb4577ce-96f9-4756-a629-bc7013331367/product-summary-guide-english.pdf> (дата звернення: 17.04.2025).

SCANDIUM SORPTION FROM THE SOLUTIONS SIMULATES SEAWATER DESALINATION BRINES

Abstract

Seawater desalination plants (SWDP) operating worldwide discharge usually highly saline brines that cause a negative environmental impact and are a potential source of minerals and metals. The research staff of Sorbent Scientific-Pedagogic Center, DSTU implemented the project “Development of radical innovations to recover minerals and metals from seawater desalination brines” during 2020—2024. The project objective was to reduce the negative environmental impact of brines and to assist in overcoming the shortage of valuable minerals and metals in EU countries. The project was carried out by a consortium of universities, research and industrial entities from EU countries (Spain, Germany, Italy, Belgium, the Netherlands, Finland) and funded by the European Commission under the Horizon 2020 Framework Program for Research and Innovation.

It was proposed to use special 3D structured adsorption modules to recover targeted elements from SWDP brines, with a large surface area and numerous channels that may be created using 3D printing. The purpose of this study was to assess commercial and research sorption materials for selective scandium concentration, to select resins for further detailed research of scandium recovery and elution parameters, and to issue recommendations to partners for using sorbents when manufacturing 3D adsorption modules.

We have preliminarily tested 15 commercial granular ion exchange resins and 7 pilot fibrous sorbents to recover scandium from the solutions that simulated SWDP brines.

The following materials were selected for further study based on the preliminary study results: granular ion exchange resins Lewatit CNP 80, Purolite C115 with carboxylic functionalities and Lewatit MDS TP 208, Puromet MTS9300 with iminodiacetic ones as well as fibrous sorbents FIBAN X-1 (non-woven fabric), and FIBAN X-1 (spun fibre) with similar groups.

Equilibrium parameters of scandium recovery from simulated brines were defined in batch mode using the different portion technique. Experimental data were processed using Henry, Freundlich, Langmuir, and Sips fits using nonlinear regression within the entire studied range of equilibrium scandium concentration. Parameters of equilibrium scandium sorption were calculated like fit constants, maximum capacity, and heterogeneity factor.

The kinetics of scandium recovery and elution by selected granular and fibrous sorbents was studied using the limited solution volume method. The results were processed by pseudo-first and pseudo-second order models.

Scandium elution was examined from sorption materials in the batch and column modes. Scandium distribution factor, selectivity regarding the main macro components Na, K, Ca, Mg, and concentration factor were calculated.

We have issued recommendations regarding the use of specific resin for manufacturing 3D adsorption modules to the project partners from Lappeenranta University of Technology.

The secondary concentration of scandium from the primary desorbate was studied for Lewatit MDS TP208 ion exchange resin in Na^+ and H^+ ionic forms, followed by the production of scandium oxide concentrate with a purity of 98.7 %.

References

1. Korovin V., Pogorelov Yu., Shestak Yu., Valiaiev A., Repo E., Bertani M.T. (2021). Processing Desalination Plant Brines to Mitigate Environmental Impact. Book of abstracts: Mizhnarodnyi Naukovyi Sumposium “Tuzhden Ekologa-2021” – International Sci. Symposium “Ecologist’s Week-2021” (p. 112). Kamianske: DSTU.
2. Novel Technologies in Seawater Desalination Plants to Extract Minerals and Metals from Seawater Brines (n.d.). *sea4value.eu*. Retrieved from <https://sea4value.eu>.
3. Parker C.E., Brown M.T., Bruland K.W. (2016). Scandium in the Open Ocean: A Comparison with Other Group 3 Trivalent Metals. *Geophysical Research Letters*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1002/2016GL067827>.

4. Byrne R.H. (2002). Inorganic Speciation of Dissolved Elements in Seawater: the Influence of pH on Concentration Ratios. *Geochem. Trans* 3(2), 11-16.
5. Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E.C. (2016). Adsorption of Rare Earth Metals: A Review of Recent Literature. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 954-962. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.076>.
6. Mikhaylenko M. (2018). Development and Screening of Resins, to Recover REE and Scandium from Different Sources. *The Minerals, Metals & Materials Series*, 2113-2122. Retrieved from: https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_177.
7. Shenxua Bao, Hawker W., Vaughan J. (2017). Scandium Loading on Chelating and Solvent Impregnated Resin from Sulfate Solution. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 36(1), 100-113. Retrieved from: <https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1412917>.
8. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.L. (2008). Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes. *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials* (pp. 261-301). CRC Press, Taylor & Francis Group.
9. Best Practice Handbook. Valorization of Seawater Brines (n.d.). *sea4value.eu*. Retrieved from: https://www.dropbox.com/scl/fi/xk7hlim7xgt0t5chc500r/241024-Sea4Value_Handbook_A5_WEB.pdf?rlkey=n1z8cf80x2auu46ibpqla7upr&e=1&dl=0.
10. Suerbaeva A., Repo E., Redondo C., Periset R., Reig R., Alvez M. et.al. (2022). 3D-printed ion-exchange materials for recovering valuable elements from the seawater brines. Book of Abstracts of the Conference: *Desalination for the Environment: Clean Water and Energy* (p. 275). Retrieved from: https://www.deswater.com/DWT_articles/vol_265_papers/265_2022_175.pdf
11. Smoly Joint-Stock Company. Products (n.d.). *smoly.com.ua*. Retrieved from: <http://smoly.com.ua/produktsiya>.
12. Lanxess Lewatit Ion Exchange Resins (n.d.). *lenntech.com*. Retrieved from: <https://www.lenntech.com/products/resins/lanxess-lewatit/lanxess-lewatit-ion-resins.htm>.
13. Purolite Resins Product Guide (n.d.). *purolite.com*. Retrieved from: <https://www.purolite.com/dam/jcr:bb4577ce-96f9-4756-a629-bc7013331367/product-summary-guide-english.pdf>.

Надійшла до редколегії 05.05.2025