

doi:10.3969/j.issn.1005-3026.2016.10.010

# 离子交换法净化氯化钪溶液

李青刚<sup>1,2</sup>, 李兆洋<sup>1</sup>, 孙盼<sup>1</sup>, 张贵清<sup>1,2</sup>

(1. 中南大学冶金与环境学院, 湖南长沙 410083; 2. 中南大学难冶有色金属资源高效利用国家工程实验室, 湖南长沙 410083)

**摘 要:** 在不同 pH 值、时间及络合剂 EDTA 影响下, 研究了阳离子交换树脂对氯化钪溶液的深度净化效果. 实验结果表明: 在 pH=2、接触时间 3h 左右时树脂对  $Sc^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  的吸附情况较好, 对  $Zr^{4+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  吸附性能差, 能直接实现  $Sc^{3+}$  与  $Zr^{4+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  的分离. 添加抗坏血酸将溶液中  $Fe^{3+}$  还原成  $Fe^{2+}$  并添加络合剂 EDTA 络合  $Sc^{3+}$  后, 树脂吸附  $Fe^{2+}$  与  $Al^{3+}$  而不吸附  $Sc^{3+}$ . 经两段离子交换法, 氯化钪溶液中 Fe, Ti, Al, Ca, Zr, Si 的去除率分别达到 93.3%, 100%, 99.80%, 98.22%, 99.63%, 100%.

**关键词:** 钪; 净化; 离子交换; 络合剂; 阳离子交换树脂

中图分类号: TD 954 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2016)10-1410-05

## Purifying Scandium Chloride Solution by Ion Exchange

LI Qing-gang<sup>1,2</sup>, LI Zhao-yang<sup>1</sup>, SUN Pan<sup>1</sup>, ZHANG Gui-qing<sup>1,2</sup>

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Refractory Nonferrous Metals Resources, Central South University, Changsha 410083, China. Corresponding author: LI Qing-gang, E-mail: xlshlqg@csu.edu.cn)

**Abstract:** The effect of the strong acid styrene type cation exchange resin on deep purification of scandium chloride solution was studied under the different pH value, contact time and the complexant of EDTA. The results showed that when the pH value is 2 and contact time is 3 hours, the resin has great advantage on adsorbing  $Sc^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  and  $Fe^{3+}$ , whereas the adsorption performance of  $Zr^{4+}$ ,  $Si^{4+}$  and  $Ti^{4+}$  is poor. Therefore, the separation between  $Sc^{3+}$  and  $Zr^{4+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  can be achieved. Adding the complexant of EDTA to complex  $Sc^{3+}$  and the ascorbic acid to reduce  $Fe^{3+}$  to  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Al^{3+}$  instead of  $Sc^{3+}$  can be absorbed on resin. Through the two-stepped ion exchange process, the removal rate of Fe, Ti, Al, Ca, Zr, Si in scandium chloride solution can be 93.3%, 100%, 99.80%, 98.22%, 99.63% and 100%, respectively.

**Key words:** scandium; purification; ion exchange; complexant; cation exchange resin

作为一种具有许多优异性能的稀有金属元素, Sc 在国防、航天、电子、激光等领域具有重要的应用前景<sup>[1]</sup>. 但 Sc 的独立矿物很少, 常伴生在其他矿物中, 在矿物冶炼过程中进入废水、废渣中, 如钛白废水、钨渣、赤泥等, 因此 Sc 的提取、提纯等湿法冶金过程始终伴随着 Sc 与 Ti, Fe, Al, Ca 等杂质的分离问题. 针对 Sc 的提取与净化技术, 研究者们提出了化学沉淀、溶剂萃取及离子交换等方法<sup>[2]</sup>. 化学沉淀法只能对杂质进行初步分离, 很难得到高纯度的钪化合物, 且回收率较低<sup>[3-4]</sup>. 由于选择性高, 溶剂萃取法在 Sc 的湿法冶金中占有重要地位, 钟学明<sup>[5]</sup>用伯胺 N1923、叔

胺 N235 分步萃取可制得质量分数为 90% 的氧化钪; Kimua 等<sup>[6]</sup>研究了 P507 萃取分离 Sc 与 Fe, Al, Ca, Y 等杂质; 黄桂文等<sup>[7]</sup>选用 P350-HCl 体系制得质量分数为 99.99% 以上的氧化钪; Karve 等<sup>[8]</sup>和 Vibhute 等<sup>[9]</sup>通过 0.1 mol/L 季铵盐 Aliquat 336S 有效萃取 Sc, 而与  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  等杂质分离. 相对于溶剂萃取法, 离子交换法在 Sc 的湿法冶金过程中应用和研究较少, Sokolova<sup>[10]</sup>通过阳离子交换法实现了 Sc 与 Zr 的有效分离. 另外, 也有采用离子交换色谱法<sup>[11]</sup>和 PMBP 萃淋树脂<sup>[12]</sup>制得 99.99% 以上的氧化钪的研究报道.

收稿日期: 2015-11-16

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAB19B00).

作者简介: 李青刚(1966-), 男, 陕西咸阳人, 中南大学教授.

上述研究存在工艺流程复杂、萃取剂易乳化、损失大、解析难等问题。本文提出了一种两段离子交换净化工艺,能从氯化钪溶液中分离 Ti, Fe, Al, Zr, Ca, Si 等杂质,适用于从钛白废酸、赤泥中经过富集后的氧化钪提纯工艺步骤。该工艺流程简单易操作,避免了使用萃取剂造成的乳化及萃取剂损失等问题。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂 A:浙江争光实业股份有限公司生产,树脂粒径为 0.4 ~ 0.7 mm。

氯化钪溶液:用电子天平称取一定量的氧化钪(99.9%),以及试剂级三氯化铁、氯化铝、碳酸钙、四氯化钛、氧氯化锆、硅酸钠等,加入盐酸溶液中使其溶解,通过 NaOH 溶液调节 pH 值,定容。

### 1.2 实验过程

量取 100 mL 料液与 10 mL 经过处理的树脂置于锥形瓶,将锥形瓶放入气浴恒温振荡器中开始振荡吸附。控制温度为 25 °C,反应一定时间后取出。分析采用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP),各种元素的吸收峰分别为 Sc 361.38 nm, Ti 337.27 nm, Fe 238.20 nm, Al 317.93 nm, Zr 343.82 nm, Ca 317.93 nm, Si 251.61 nm, 分析吸附前后料液中各个成分的浓度,通过差值法推算出负载树脂中各元素的浓度及吸附率、解析率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值和吸附时间的影响

含 Sc 原料经富集、提取后产物的主要成分如表 1 所示。

表 1 料液中各元素的质量浓度

Table 1 Mass concentration of elements in feed solution  $g \cdot L^{-1}$

Sc	Fe	Al	Ca	Zr	Ti	Si
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	0.1

pH 值及吸附时间对树脂吸附分离 Sc 与杂质的影响如图 1 和图 2 所示。由图 1 可知,树脂对  $Sc^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  的吸附率随 pH 值升高而增加。pH = 2 时,  $Sc^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  的吸附率分别达到 82.3%, 70.2%, 80.4%; pH 值大于 2 时,吸附率趋于平衡。但  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  的吸附率随 pH 值增加而

降低, pH = 2 时他们的吸附率分别为 20.3%, 6.6%。Ca 的吸附几乎不受 pH 值的影响,始终在 40% 左右, Si 几乎不被吸附。除此之外, pH = 0 时树脂对  $Zr^{4+}$  的选择性较好,而对其他离子选择性较差,可以通过此条件达到 Zr 与其他元素分离的目的。由图 2 可知,树脂对三价离子的吸附力较好,在 0.5 h 时吸附率可达 50% 以上,接触时间若为 3 h,  $Sc^{3+}$  的吸附率可达 80% 以上;而树脂对  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Si^{4+}$  的吸附率始终很低,不受时间影响。

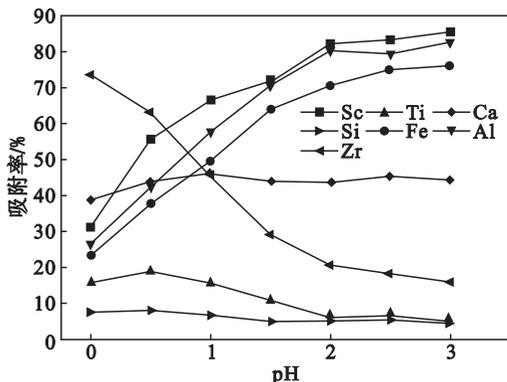


图 1 pH 值对各元素吸附率的影响  
Fig. 1 Effect of pH value on adsorption of Sc, Fe, Al, Zr, Ca, Ti and Si

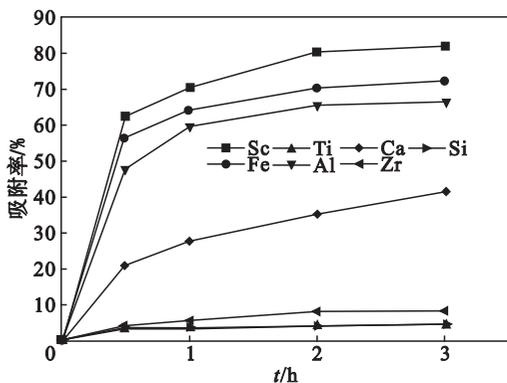


图 2 时间对各元素吸附率的影响  
Fig. 2 Effect of contact time on adsorption of Sc, Fe, Al, Zr, Ca, Ti and Si

### 2.2 络合吸附法分离钪与其他杂质

上述实验结果显示,部分杂质如 Fe, Al, Ca 等随 Sc 一起被吸附,难以彻底分离,对此,根据络合剂 EDTA 与各种阳离子的络合稳定常数(见表 2)的差异,使溶液中部分阳离子生成络合物离子,从而实现 Sc 与杂质的分离。

由表 2 可知,EDTA 与料液中各种阳离子形成络合物的稳定性顺序为  $Zr^{4+} > Fe^{3+} > Sc^{3+} > Ti^{4+} > Al^{3+} > Fe^{2+} > Ca^{2+}$ 。

1) Sc 与 Fe 分离:料液 pH = 2.5,  $Sc^{3+}$  与

$Fe^{3+}$  的质量浓度均为 0.5 g/L,实验结果见图 3.

表 2 EDTA 与各离子络合稳定常数

Table 2 Complex coefficient of EDTA with each ion

Sc <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Zr <sup>4+</sup>
23.1	25.1	14.32	17.3	16.13	10.69	29.5

由图 3 可知,在没有络合剂存在的条件下,树脂对  $Sc^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  的都有较强的选择性,吸附率都接近 100%;在加入理论络合剂量的条件下,树脂对  $Sc^{3+}$  的吸附率降为 60% 左右,而对  $Fe^{3+}$  的吸附率降至 30% 左右.

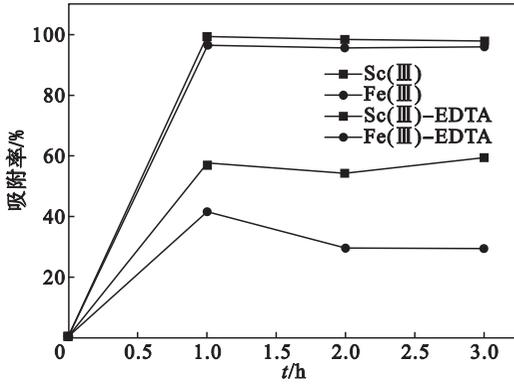


图 3 添加 EDTA 前后  $Sc^{3+}$  与  $Fe^{3+}$  的吸附情况

Fig. 3 Adsorption rate of  $Sc^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  before and after adding EDTA

向溶液中加入还原剂(抗坏血酸)将  $Fe^{3+}$  还原为  $Fe^{2+}$  后,吸附实验结果见图 4.

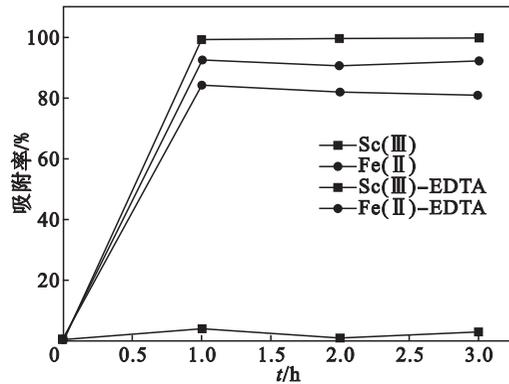


图 4 添加 EDTA 前后  $Sc^{3+}$  与  $Fe^{2+}$  的吸附情况

Fig. 4 Adsorption rate of  $Sc^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  before and after adding EDTA

由图 4 可知,在没有络合剂存在的条件下, $Sc^{3+}$  的吸附率接近 100%, $Fe^{2+}$  的吸附率为 90% 左右,仍然难以分离.在加入  $Sc^{3+}$  理论络合量的 EDTA 条件下,几乎不吸附  $Sc^{3+}$ ,而  $Fe^{2+}$  的吸附率达到 80% 左右.这是由于  $Sc^{3+}$  与 EDTA 生成络合物的稳定性远远大于  $Fe^{2+}$  与 EDTA 生成络合物的稳定性,EDTA 优先与  $Sc^{3+}$  生成稳定的络合

物从而不被吸附, $Fe^{2+}$  则被树脂吸附,从而达到 Sc 与 Fe 的分离.

2) Sc 与 Ti 的分离:料液(pH=2.5)中 Sc 与 Ti 的质量浓度分别为 0.5、0.1 g/L 时,实验结果见图 5.

由图 5 可知,无络合剂条件下 Sc 的吸附率接近 100%,Ti 的吸附率在 50% 以上,因此难以将 Sc 与 Ti 完全分离.添加理论络合量 EDTA 条件下,树脂对  $Sc^{3+}$  的吸附降低到 10% 以下,而对 Ti 的吸附达到 80% 以上,因此可以实现  $Sc^{3+}$  与  $Ti^{4+}$  的彻底分离.

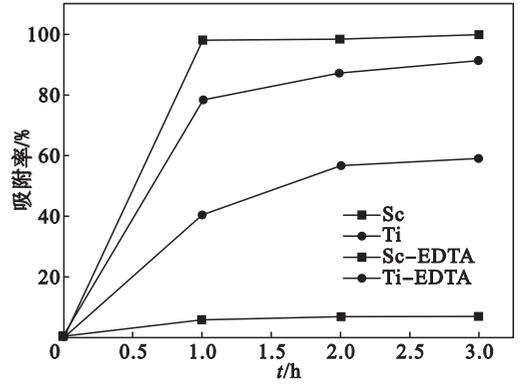


图 5 添加 EDTA 前后 Sc 与 Ti 的吸附情况

Fig. 5 Adsorption rate of Sc and Ti before and after adding EDTA

3) Sc 与 Al、Ca 的分离:料液(pH=2.5)中  $Sc^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  及  $Ca^{2+}$  的质量浓度均为 0.5 g/L,实验结果见图 6.

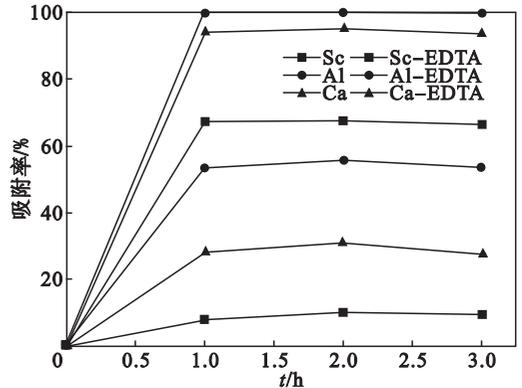


图 6 添加 EDTA 前后 Sc、Al、Ca 的吸附情况

Fig. 6 Adsorption rate of Sc, Al and Ca before and after adding EDTA

由图 6 可知,树脂对  $Sc^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  及  $Ca^{2+}$  吸附率分别为 69.5%、56.1% 和 22.5%,但相差不是很大,不能实现 Sc 与 Al、Ca 的彻底分离.添加 EDTA 络合后,Sc 几乎不被吸附,Al、Ca 的吸附率在 90% 以上,从而实现 Sc 与 Al、Ca 的彻底分离.

4) Sc 与 Zr、Si 的分离:料液(pH=2.5)中 Sc

与 Zr, Si 的质量浓度分别为 0.5, 0.5, 0.1 g/L, 实验结果如图 7 所示. 树脂对 Zr, Si 的吸附率很低, 均在 10% 以下, 而对 Sc 的吸附率在 98% 以上, 可以直接通过树脂实现 Sc 与 Zr, Si 的分离.

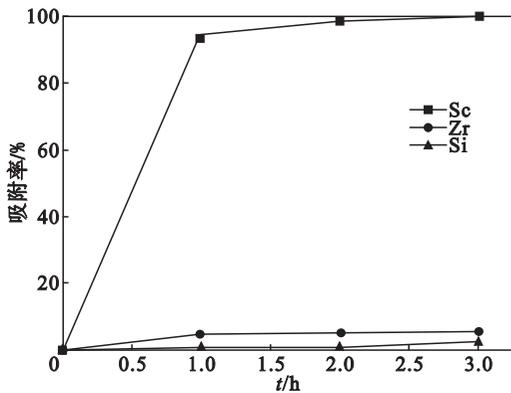


图 7 树脂对 Sc, Zr 和 Si 的吸附率

Fig. 7 Adsorption rate of Sc, Zr and Si with resin

### 2.3 两段离子交换法除去含钽溶液中杂质

根据上述实验结果, 拟定了“两段离子交换法”去除氯化钽溶液中杂质的净化工艺, 工艺流程图如图 8 所示. 在一段吸附过程中除去 Ti, Zr, Si 及部分 Al, Ca, 负载树脂用盐酸解析, 解析液经过抗坏血酸还原、EDTA 络合后进行第二段吸附过程, 除去溶液中的 Fe, Al, Ca 等杂质. 依据图 8 所示的工艺, 进行了流程实验, 两段离子交换过程在玻璃交换柱中进行.

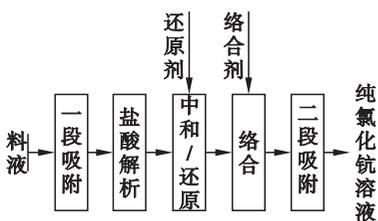
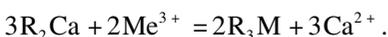


图 8 两段离子交换法工艺流程图

Fig. 8 Flow chart of two-stepped ion exchange process

1) 一段吸附实验结果: 一段吸附流出曲线见图 9, 从两倍树脂体积的流出液中开始检测到 Si, Zr, Ti, 其浓度迅速达到料液中的浓度并保持不变. 在 12 倍左右树脂体积的流出液中开始检测到 Ca, 并迅速升高到初始料液浓度的 3.5 倍后回落到初始浓度. 原因应该是在吸附初期, Ca 也被树脂吸附, 当树脂临近饱和时, Ca 不再被吸附, 而且料液中选择性更强的 Sc, Fe, Al 将先被树脂吸附的 Ca 置换下来, 导致流出液中 Ca 浓度升高并高于料液中的浓度, 交换反应方程式为



式中, Me 为 Sc, Fe, Al 等离子.

随着吸附过程的进行, 流出液中开始出现 Al, 同样, 因树脂对 Sc, Fe 选择性强于 Al, 树脂上吸附的 Al 被 Sc, Fe 置换下来导致交后液中 Al 的浓度上升, 出现了与 Ca 相似的曲线. 在流出液体积为 13 倍树脂体积时开始出现 Sc, Fe, 随后其浓度缓慢上升, 最终达到吸附前的浓度.

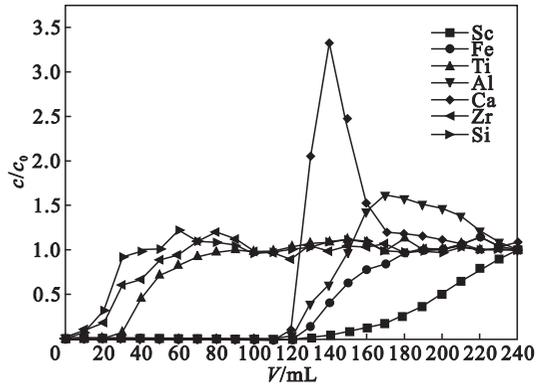


图 9 一段吸附流出曲线

Fig. 9 Effluent curves of dynamic adsorption by resin at pH=2.5

负载树脂用盐酸解析, 解析流出曲线见图 10, 解析液中 Sc 的质量浓度峰值达到 4.60 g/L, 为原料液的 10 倍以上, Fe, Al, Ca 的峰值分别达到 5.51, 3.04 和 1.35 g/L, 而其他元素的质量浓度很低, 得以去除. 收集所有解析液, 经过分析及计算, 一段吸附过程各个杂质去除率见表 3.

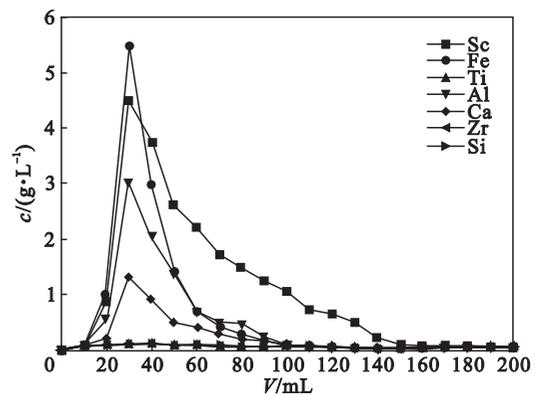


图 10 2 mol/L 盐酸溶液解析曲线

Fig. 10 Elution curves of resin by 2 mol/L HCl

表 3 一段离子交换各杂质去除率

Table 3 Removal rate of impurities by dynamic adsorption

元素	Fe	Ti	Al	Ca	Zr	Si
料液质量浓度 (g·L <sup>-1</sup> )	0.522	0.121	0.498	0.507	0.536	0.108
解析液质量浓度 (g·L <sup>-1</sup> )	0.019	0.118	0.317	0.431	0.530	0.108
去除率 %	36.6	97.5	63.7	85.0	98.9	100

2) 二段离子交换法除 Fe, Al, Ca: 一段吸附解析液经过中和、还原和络合后进行二段吸附,  $\text{Sc}^{3+}$  以络合物形态不被吸附, 而  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  被吸附。分析收集的二段吸附流出液, 经过分析计算, 各杂质去除率见表 4。

表 4 二段吸附各杂质去除率

Table 4 Removal rate of impurities by dynamic complexation adsorption

元素	Fe	Ti	Al	Ca	Zr	Si
料液质量浓度 ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.419	0.003	0.151	0.063	0.005	0
交后液质量浓度 ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.035	0	0.001	0.009	0.002	0
去除率 %	91.6	100	99.34	85.7	60.0	—

经过两段离子交换法, 能够有效地净化氯化钪溶液。通过两段吸附法净化过程, 各杂质的总去除率如表 5 所示。

表 5 两段离子交换法分离杂质综合指标

Table 5 Total removal rate of impurities by two-stepped ion exchange process

元素	Fe	Ti	Al	Ca	Zr	Si
原料液质量浓度 ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.522	0.121	0.498	0.507	0.536	0.108
交后液质量浓度 ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.035	0	0.001	0.009	0.002	0
去除率 %	93.30	100	99.80	98.22	99.63	100

由表 5 可知, 经过两段离子交换吸附, 氯化钪溶液中 Fe, Ti, Al, Ca, Zr, Si 的去除率分别达到 93.3%, 100%, 99.80%, 98.22%, 99.63%, 100%。

### 3 结 论

1) 实验表明阳离子树脂对 Sc 有较好的选择性, 经过一次吸附, 即可实现 Sc 与 Ti, Zr, Si 的分离, 同时 Fe 及部分 Al, Ca 也会被树脂吸附而无法彻底分离。

2) Sc 和  $\text{Fe}^{3+}$  由于与 EDTA 生成络合物最强而难以分离, 因此将料液中  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ , 经

过络合吸附, 可实现 Sc 与 Fe, Al, Ca 的彻底分离。

3) 经过两段离子交换工艺, 氯化钪溶液中 Fe, Ti, Al, Ca, Zr, Si 的去除率分别达到 93.3%, 100%, 99.80%, 98.22%, 99.63%, 100%。

### 参考文献:

- [1] Scott D. Scandia[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1996, 75(6): 150-151.
- [2] 王普蓉, 戴惠新, 高利坤, 等. 钪的回收及提取现状[J]. 稀有金属, 2012, 36(3): 501-506. (Wang Pu-rong, Dai Hui-xin, Gao Li-kun, et al. Status of scandium recovery and extraction[J]. *Chinese Journal of Rare Metals* 2012, 36(3): 501-506.)
- [3] 尹志民, 潘清林, 姜锋, 等. 钪和含钪合金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2007: 71-78. (Yin Zhi-min, Pan Qing-lin, Jiang Feng, et al. Scandium and its alloys[M]. Changsha: Central South University Press, 2007: 71-78.)
- [4] 廖春生, 徐刚, 贾江涛, 等. 新世纪的战略资源——钪的提取与应用[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(4): 289-297. (Liao Chun-sheng, Xu Gang, Jia Jiang-tao, et al. Recovery and application of scandium—a strategic resource of new century[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2001, 19(4): 289-297.)
- [5] 钟学明. 伯胺萃取法提取氧化钪的工艺研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(6): 527-529. (Zhong Xue-ming. Technology of extracting scandium oxide by primary amine[J]. *Chinese Journal of Rare Metals* 2002, 26(6): 527-529.)
- [6] Kimua A, Murai K, Wakamatsu R. Method for recovery of high-purity scandium oxide by solvent extraction: JP09291320A2[P]. 1997-03-14.
- [7] 黄桂文, 曾晓蓉. 从提炼金属钪废渣中分离提取高纯氧化钪工艺研究[J]. 稀土, 1996, 20(3): 19-44. (Huang Gui-wen, Zeng Xiao-rong. Technology in extracting high purity  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  from waste slag from refining Sc metal[J]. *Chinese Rare Earths*, 1996, 20(3): 19-44.)
- [8] Karve M A, Khopkar S M. Separation of scandium(III) as ascorbato complex by extraction with aliquat 336S[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1991, 64(2): 655-658.
- [9] Vibhute C P, Khopkar S M. Separation of scandium(III) as citrate complex by extraction with aliquat 336S[J]. *Indian Journal of Chemistry—Section A*, 1985, 24A(5): 444-446.
- [10] Sokolova Y V. Sorption purification of scandium to remove zirconium impurity in hydrochloric acid solutions[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, 74(3): 414-416.
- [11] Herchenroeder L A, Burkholder H R, Beaudty B J, et al. Chelate additives and the purification of scandium by displacement ion-exchange chromatography[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1989, 155(1): 37-43.
- [12] Korovin V, Shestak Y. Scandium extraction from hydrochloric acid media by leventrel-type resins containing diisooctyl methyl phosphonate[J]. *Hydrometallurgy* 2009, 95(3): 346-349.