

非高纯氧化钪制备高纯无水氯化钪熔盐的试验

肖军辉^{1,2,3}, 梁冠杰², 黄雯孝², 丁威³, 彭杨³, 吴强³

(1. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621010; 2. 国土资源部放射性与稀有稀散矿产重点实验室, 广东 韶关 12026; 3. 四川省非金属矿粉体改性与高质化利用技术工程实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要: 采用惰性气体气流中一步快速升温脱除氯化铵和剩余结晶水工艺, 利用非高纯氧化钪制备高纯无水氯化钪熔盐。工艺条件的影响试验结果表明: 在脱氯化铵和剩余结晶水阶段温度为 400℃、保温时间为 120 min、升温速度为 11℃/min、氯化铵与氧化钪重量比=1.8:1、氧化钪与辅盐重量比=1:5、惰性气体流量为 6.0L/min 的综合工艺条件下, 高纯无水氯化钪熔盐中钪的水解率为 1.95%。扫描电镜形貌及电子探针微区成分分析表明, 高纯无水氯化钪熔盐结晶状态较好, 其他杂质元素的含量较低。

关键词: 钪; 氧化钪; 无水氯化钪; 熔盐

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.06.011

中图分类号: TF19; TQ073; TQ026 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 06-0057-06

钪属于分散稀土元素之一且在地壳中的含量较多。但钪过于分散, 导致钪的提取分离工艺比较复杂。同时, 钪作为一种比较活泼的金属, 易与酸、氧、二氧化碳和水等结合, 失去像铅一样的光泽^[1-5]。氧化钪(Sc_2O_3)是作为钪的最常见化合物, 通过高温灼烧的氧化钪不易溶于稀酸, 可溶于沸的浓硝酸中。氯化钪熔盐(ScCl_3)是进一步制备金属钪及铝钪合金的重要原料。目前, 制备高纯无水氯化钪熔盐(ScCl_3)的关键点是如何降低氯化钪熔盐中钪的水解率^[6-8]。为此, 本试验利用非高纯 Sc_2O_3 (纯度为 84.33%), 采用快速升温脱除氯化铵和剩余结晶水的新工艺, 进行制备高纯无水 ScCl_3 熔盐试验, 以得到合适的工艺条件。

1 原料及方法

1.1 原料

本次试验的主要原料为非高纯 Sc_2O_3 , 纯度为 84.33%, 该原料是从含钪钛矿石通过选矿富集分

离提纯后得到含钪粗精矿, 采用湿法冶金工艺进一步分离提纯粗精矿中的钪后制备成为非高纯氧化钪产品, 其主要化学成分分析结果见表 1。

表 1 试样化学成分分析结果/%
Table 1 Analysis results chemical composition of samples

Sc_2O_3	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	S
84.33	2.53	2.68	1.68	2.12	1.89	1.55	1.03	0.024

其他试验原料为: 氯化钪中添加的辅盐氯化铵、氨水、冰醋酸、无水醋酸钠、抗坏血酸、盐酸、EDTA、氧化锌、二甲酚橙、络黑 T, 纯度均为分析纯。试验主要设备仪器为: 高温电炉、低温电炉, 恒温水浴锅、振荡器、真空干燥箱、真空管式气氛炉、玻璃烧杯、瓷坩埚、玻璃棒等。

1.2 方法

先将 Sc_2O_3 用浓盐酸加热溶解, 再将辅盐和 NH_4Cl 用蒸馏水加热溶解, 把两溶液混合后, 将混合液过滤, 滤液充分搅拌后放在普通电炉上加热蒸发, 待溶液有大量晶体析出时把溶液移至恒

收稿日期: 2017-07-11

基金项目: 四川省科技计划资助(2018FZ0092); 国土资源部放射性与稀有稀散矿产重点实验室开放课题(RRSM-KF2018-02)

作者简介: 肖军辉(1981-), 男, 博士后, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为选冶理论与工艺。

温水溶锅里加热,使水分尽量蒸发完全,然后将溶液移至真空干燥箱中真空蒸发,脱部分结晶水,待氯化钪熔盐中的水分蒸发完全后,取出熔盐块磨成粉末状,最后把熔盐放入真空管式气氛炉中脱氯化铵和剩余结晶水,制得无水氯化钪熔盐,将制得的无水氯化钪熔盐置于干燥器中保存,钪的水解率=可溶性钪的含量/钪的总含量×100%,试验原则流程见图1。

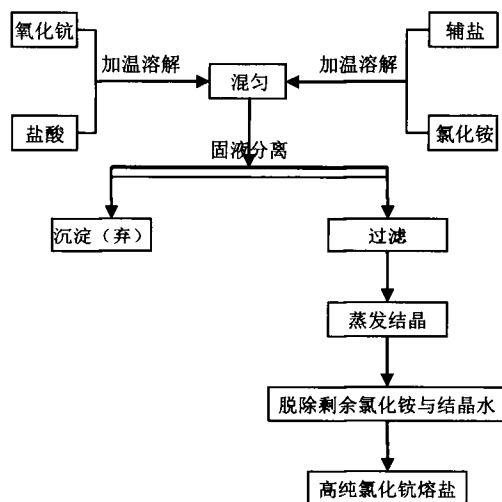
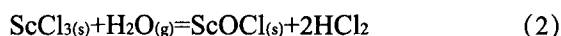


图1 冶金流程

Fig.1 Metallurgy flow

2 结果与讨论

在制备高纯无水氯化钪熔盐的过程中,主要是防止氯化钪水解生成 ScOCl 的量,由于熔盐中 ScOCl 含量的高低会影响钪的回收率,并且对铝镁钪中间合金的制备工艺有不利的影响^[9-12],含结晶水稀土氯化物的脱水方法有真空脱水和惰性气体气流保护下脱水两种^[13-16]。熔盐制备过程中钪的水解及化合反应式为(2)、(3)。



结合本次氧化钪试验原料的性质及对熔盐纯度的质量要求等因素,采用在惰性气体气流保护条件下脱除氯化铵和剩余结晶水的工艺,分别考查温度、氯化铵用量、时间、升温速度和惰性气体流量对钪水解率的影响规律。

2.1 脱氯化铵和剩余结晶水温度的影响

温度是影响钪水解率的关键因素之一。温度过低,氯化钪的水解产物 ScOCl 与氯化铵不能很好的反应;温度过高,氯化铵升华速度加快, ScOCl 被氯化的程度降低。在升温速度 $12^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 120 min,惰性气体流量 7.5 L/min ,原料重量配比 $K=Q$ 氧化钪: Q 氯化铵: Q 辅盐 = 1:2:5 的条件下进行脱氯化铵和剩余结晶水温度的影响试验,结果见图1。

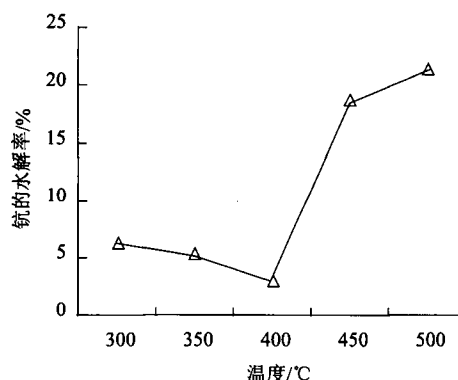


图2 温度的影响结果

Fig.2 Effect results of temperature

从图2可知,温度对钪的水解率比较明显,当温度为 400°C 时,钪的水解率呈现最低值为2.4%。当温度低于 400°C 时,温度升高,钪的水解率降低;当温度升高至 450°C 时,钪的水解率升高明显。由于温度低于 400°C 时,水解产物 ScOCl 与氯化铵反应不彻底,导致钪的水解率升高;温度高于 400°C 时,氯化铵升华速度加快, ScOCl 相应的不能被氯化完全。因此,综合考虑脱氯化铵和剩余结晶水的温度为 400°C 比较合适。

2.2 氯化铵用量影响的影响

氯化铵的用量对钪的水解率也有较大影响。氯化铵的用量过少或者过多,可能导致 ScOCl 氯化不完全或者导致试剂成本提高,不利于具体实施。试验条件为:温度 400°C 、保温时间 120 min、惰性气体流量 7.5 L/min 、升温速度 $12^\circ\text{C}/\text{min}$ 、氧化钪与辅盐重量比 = 1:5,氯化铵用量对钪的水解率的影响结果见图3。

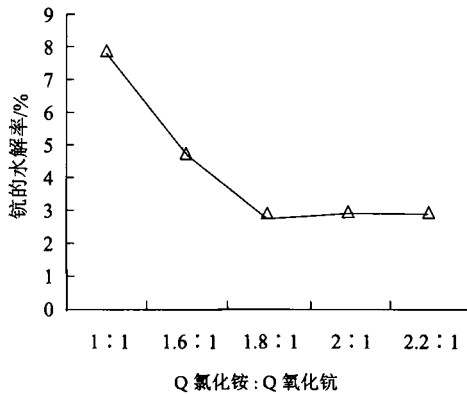


图3 氯化铵用量的影响结果

Fig.3 Effect of dosage of ammonium chloride

从图3可知,随着氯化铵用量的增大,钪的水解率下降趋势比较明显。当氯化铵与氧化钪重量比=1.8:1时,钪的水解率降至2.90%;用量提高至2.0:1时,钪的水解率不变。因此,原料中氯化铵与氧化钪的重量比选择1.8:1比较合适,钪的水解率为2.90%。

2.3 脱氯化铵和剩余结晶水时间的影响试验

脱氯化铵和剩余结晶水时间也是影响钪水解率的主要因素之一。时间过短,ScOCl氯化不完全,钪的水解率偏高,且氯化铵也不易脱除完全,严重影响氯化钪熔盐的质量;反之,降低生产效率。试验条件:温度400℃,升温速度12℃/min,惰性气体流量7.5 L/min,氯化铵与氧化钪重量比=1.8:1,氧化钪与辅盐重量比=1:5,脱氯化铵和剩余结晶水时间对钪的水解率的影响结果见图4。

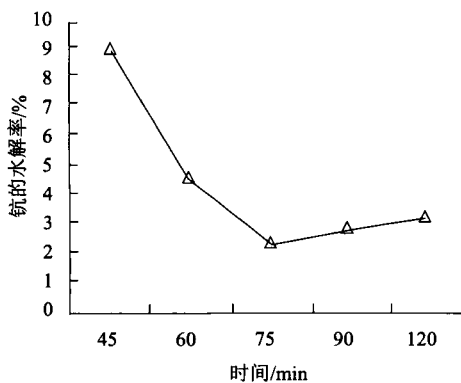


图4 时间的影响结果

Fig.4 Effect results of time

从图4可知,当时间低于75 min时,钪的水解率下降明显;当时间延长至120 min时,钪的水

解率呈现最低值为2.4%。由于时间过短,ScOCl氯化不彻底;反之,时间过长,因氯化铵升华完毕,惰性气体中的水蒸汽易使氯化钪水解,导致钪的水解率升高。故脱氯化铵和剩余结晶水的时间选择75 min比较合适。

2.4 升温速度的影响

由于在惰性气体气流保护下脱除氯化钪中的结晶水,对升温速度有严格要求,目的是使其中的结晶水快速气化的同时水蒸汽被惰性气体迅速带走,尽量减少水蒸汽与氯化钪发生水解反应几率。试验条件:温度400℃,保温时间120 min,惰性气体流量7.5 L/min,氯化铵与氧化钪重量比=1.8:1,氧化钪与辅盐重量比=1:5,升温速度对钪的水解率的影响结果见图5。

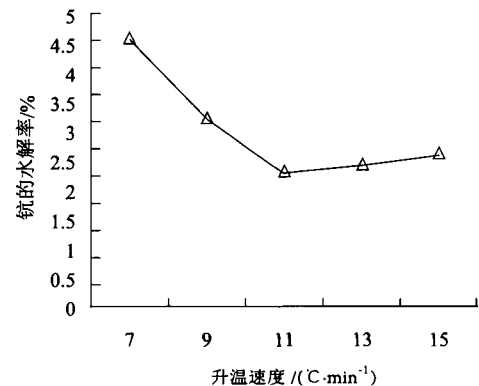


图5 升温速度的影响结果

Fig.5 Effect results of rate of warming

从图5知,升温速度在小于11℃/min范围内时,提高升温速度,有利于降低钪的水解率;升温速度为10℃/min,钪的水解率降至最小值2.3%。升温速度提高至15℃/min时,钪的水解率反而升高至2.6%。这与熔盐中的结晶水升华速度较慢,水蒸汽与氯化钪的作用时间较长等因素有关。故升温速度选择11℃/min比较合适。

2.5 惰性气体流量的影响

惰性气体在制备熔盐过程中的主要作用是保护过程气氛以及水蒸汽的排出。试验条件:温度400℃,保温时间120 min,升温速度11℃/min,氯化铵与氧化钪重量比=1.8:1,氧化钪与辅盐重量比=1:5,惰性气体流量的影响结果见图6。

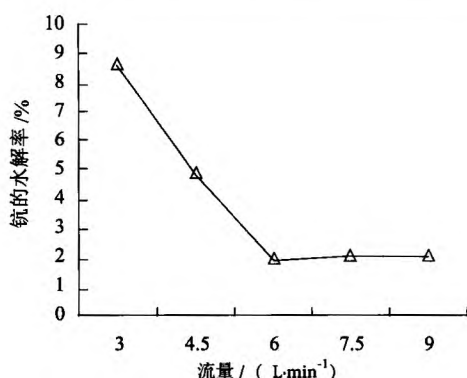


图 6 惰性气体流量的影响结果

Fig. 6 Effect results of flow rate of inert gas

从图 6 知,随着惰性气体流量的增加,钪的水解率先降低后升高。惰性气体流量增加到 9.0 L/min 时,钪的水解率降低至 2.0%;惰性气体流量继续增加,钪的水解率变化较小,这表明惰性气体流量过小,水蒸气不能及时的排出,氯化钪与水蒸气作用时间增加,从而会导致钪的水解率升高,故惰性气体流量以 6.0 L/min 比较合适。

2.6 综合条件重复试验

经过对无水氯化钪熔盐制备过程中脱氯化铵和剩余结晶水阶段综合工艺条件影响试验研究结果表明:在脱氯化铵和剩余结晶水阶段的温度为 400℃、保温时间为 120 min、升温速度为 11℃/min、氯化铵与氧化钪重量比=1.8:1、氧化钪与辅盐重量比=1:5、惰性气体流量为 6.0 L/min 的综合工艺条件下,可得到钪的水解率为 1.90% 的高纯无水氯化钪熔盐。为进一步验证综合条件的可重复性,在所得综合工艺条件进行重复试验,结果见表 2、3。

表 2 综合条件重复试验结果

Table 2 Repetition test results of general conditions

重复次数	1	2	3	4	平均
钪水解率	1.8	2.0	2.1	1.9	1.95

表 3 高纯无水氯化钪熔盐主要化学成分分析结果 /%

Table 3 Analysis results of main chemical composition of materials

Sc	Cl	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
29.52	70.03	0.002	0.03	0.01	0.05	0.006	0.02	0.003

从表 2、3 中数据可知,综合工艺条件试验重

复试验结果比较稳定,钪的水解率平均为 1.95%。这说明采用快速升温至一定温度脱氯化铵和剩余结晶水的工艺,利用非高纯氧化钪原料制备高纯无水氯化钪熔盐是可行的,无水氯化钪熔盐中钪的水解率较低。纯相比较,制备的无水氯化钪熔盐中的钪含量为 29.52%,已经接近氯化钪熔盐中钪的理论含量为 $45 / (45 + 35.5 \times 3) \times 100\% = 29.70\%$,同时熔盐中的其他杂质含量也较低。

2.7 无水氯化钪熔盐产品分析

为进一步考查高纯无水氯化钪熔盐产品的质量,采用 SEM (扫描电镜) 和 EPMA (电子探针) 对无水氯化钪熔盐产品进行晶体形貌及微区成分进行分析,结果见图 7 及表 4。

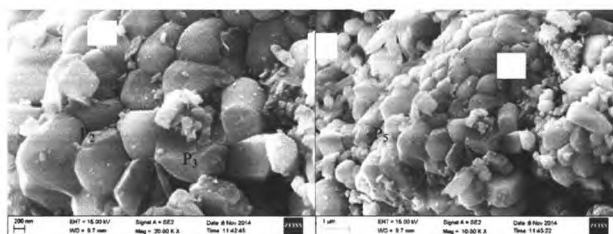


图 7 高纯无水 ScCl₃ 熔盐 SEM 形貌分析

Fig. 7 SEM images analysis of high-purity anhydrous ScCl₃

表 4 高纯无水 ScCl₃ 熔盐电子探针成分分析结果 /%

Table 4 Analysis results of electronic probe composition of high-purity anhydrous ScCl₃

位置	Sc	Cl	Si	Ca	Al	总数
P1	29.531	70.112	0.008	0.003	0.015	99.669
P2	29.626	70.214	0.005	0.004	0.011	99.86
P3	29.318	70.008	0.006	0.005	0.044	99.381
P4	29.422	70.112	0.009	0.002	0.051	99.596
P5	29.567	70.205	0.011	0.008	0.063	99.854
P6	29.669	70.218	0.012	0.007	0.059	99.965
平均值	29.522	70.145	0.009	0.005	0.041	99.721

从图 7 和表 4 中数据可知,无水氯化钪熔盐结晶状态较为良好,不同位置的电子探针微区成分也表明各项杂质元素的含量也较低,已经结晶氯化钪熔盐的理论纯度,也进一步说明采用采用惰性气体气流中一步快速升温脱除氯化铵和剩余结晶水的工艺,利用非高纯氧化钪制备高纯无水氯化钪熔盐是可行的。

3 结 论

(1) 采用快速升温至一定温度脱氯化铵和剩余结晶水的新工艺,即在惰性气体气流中一步快速升温进行氯化铵和剩余结晶水的脱除制备高纯无水 ScCl_3 熔盐,通过条件影响试验得到了非高纯 Sc_2O_3 制备高纯无水 ScCl_3 熔盐综合条件为:脱氯化铵和剩余结晶水阶段温度为 400°C 、保温时间为 120 min、升温速度为 $11^\circ\text{C}/\text{min}$ 、氯化铵与氧化钪重量比 $=1.8:1$ 、氧化钪与辅盐重量比 $=1:5$ 、惰性气体流量 $=6.0\text{ L}/\text{min}$,且所得无水氯化钪熔盐中钪的水解率为 1.95%,试验指标比较理想。

(2) SEM 形貌、EPMA 微区成分分析表明,无水氯化钪熔盐结晶状态较为良好,各项杂质元素的含量也较低,已经结晶氯化钪熔盐的理论纯度,也进一步说明采用采用惰性气体气流中一步快速升温脱除氯化铵和剩余结晶水的工艺,利用非高纯氧化钪制备高纯无水氯化钪熔盐是可行的。

参考文献:

- [1] Liao Chunsheng, Wu Sheng, Cheng Fuxiang, Wang Songling, Liu Yan, Zhang Bo, Yan Chunhua. Clean separation technologies of rare earth resources in China [J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(4):331-336.
- [2] Kudryavskii Yu P. Technology of deep removal of impurities from scandium oxide with the acquisition of high-purity scandium oxide [J]. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2011, 52(5):420-422.
- [3] Li Ji-Guang, Ikegami Takayasu, Mori Toshiyuki, Yajima Yoshiyuki. Sc_2O_3 nanopowders via hydroxyl precipitation: Effects of sulfate ions on powder properties [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(6):1008-1013.
- [4] Liu Jie, Meng Junping, Liang Jinsheng, Huo Xiaoli. Effect of far infrared radiation ceramics containing rare earth additives on surface tension of water [J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 39(9):890-894.
- [5] Xu Guoyin, Liu Dianwen, Wang Purong, Xu Bingliang, Zhao Wenjuan. Research on scandium recovery and extraction process [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 634-638(1):3488-3492.
- [6] Champion Martin J D, Farina, Paolo, Levason William, Reid Gillian. Trivalent scandium, yttrium and lanthanide complexes with thia-oxa and seleno-oxa macrocycles and crown ether coordination [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(36):13179-13189.
- [7] Zhang, Guifang, Gao Likun, Chen Xiaoming. Study on scandium separation from rare earth ore in Yunnan Province [J]. *Journal of Rare Earths*, 2005, 23(S3):531-535.
- [8] Lee Woei-Shyan, Chen Tao-Hsing. Mechanical and microstructural response of aluminum-scandium (Al-Sc) alloy as a function of strain rate and temperature [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2-3):734-745.
- [9] Chen Ai-Mei Shi Qing-Shan, Xie Xiao-Bao, Huang Xiao-Mo, Chen Yi-Ben. Research progress of rare earth elements biological effect on algae [J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(4):103-109.
- [10] Xiao Junhui, Feng Qiming, Xu longhua. Preparation of Al-Mg-Sc Intermediate Alloy by Aluminum and Manganese Thermics Reduction Method [J]. *Rare Metal Materials And Engineering*, 2013, 42(S2):428-431.
- [11] 张忠宝, 张宗华. 钪的资源与提取技术 [J]. *云南冶金*, 2006, 35(5):23-25.
- [12] GAO Li-kun, CHEN Yun. A study on the rare earth ore containing scandium by high gradient magnetic separation [J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(4):622-626.
- [13] Korovin V., Shestak Y. Scandium extraction from hydrochloric acid media by Levextrel-type resins containing di-isooctyl methyl phosphonate [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 95(3-4):346-349.
- [14] 崔文鹏, 孙泽炼, 周骏宏, 等. 织金磷矿中伴生稀土的提取研究 [J]. *稀土*, 2014, 35(4):42-46.
- [15] 杨涛, 刘吉波, 包新军. 新疆某铜钪矿中钪的分布状态研究 [J]. *稀土*, 2014, 35(4):35-41.
- [16] Xu Dong, Wu Jieting, Jiao Lei, Xu Hongxing, Zhang Peimei, Yu Renhong, Cheng Xiaonong. Highly nonlinear property and threshold voltage of Sc_2O_3 doped $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ -based varistor ceramics [J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(2):158-163.

(下转 47)

参考文献：

- [1] 肖琴, 满瑞林, 杨萍, 等. 重晶石矿制备活性重晶石的研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2012(6):50-54.
- [2] 李占远. 我国重晶石资源分布与开发前景 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(5):86-88.
- [3] 杨宏义, 夏祖正. 从硫化矿浮选尾矿中回收重晶石 [J]. 有色金属: 选矿部分, 1980(4):61.
- [4] 夏亮, 梁菁菁. 安徽某重晶石矿选矿试验 [J]. 现代矿业, 2016(03):79-80.
- [5] 袁华玮, 刘全军, 张辉, 等. 云南某萤石与重晶石共生矿选矿工艺 [J]. 过程工程学报, 2015(05):807-812.

Experimental Research on Flotation of a Low-grade Lead-barite Ore in Sichuan

Yuan Jingjie, Zhao Hualun, Li Bing rong, Zhou Zheng

(Sichuan Institute of Metallurgical Geology & Exploration, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: In this paper, the chemical composition and process mineralogy of a lead-barite ore was studied detailedly. The flotation exploration and condition test research were carried on and the lead sulfide mixed floating-separation-barite flotation process of was determined. In the closed-circuit test, the lead concentrate could be got with the Pb grade of 61.43% and recovery rate of 61.43%, while barite ore concentrate could be got including 95.95% of BaSO_4 and a recovery rate of 97.82%. Pyrite concentrate whose yield was 1.66% and the grade of effective sulfur was 25.24% was produced.

Keywords: Galena; Barite; Flotation

////////////////////////////////////
(上接 61 页)

Test of Using Non Highly Purified Scandia Preparation of Highly Purified Anhydrous Scandium Trichloride Fused Salt

Xiao Junhui^{1,2,3}, Liang Guanjie², Huang Wenxiao², Ding Wei³, Peng Yang³, Wu Qiang³

(1. School of Environment and Resource of Southwest University of science and technology, Mianyang, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Radioactive and Rare Scattered Minerals, Ministry of Land and Resource s, Shaoguan, Guangdong, China; 3. Sichuan Engineering Lab of Non-metrallic Mineral Powder Modification and High-value Utilization, Mianyang, Sichuan, China)

Abstract: Ammonium chloride and residual water of crystallization were removed by fast warming step in inert gas flow new technology, using highly purified scandia preparation of high purity anhydrous scandium trichloride. Test results of process condition influence show that scandium hydrolysis rate was 2.3% in high-purity anhydrous ScCl_3 fused salt under the comprehensive condition of the residual water of crystallization in ammonium chloride and phase temperature was 400°C , weight ratio of ammonium chloride and scandia was 1.8:1, weight ratio of scandia and auxiliary was 1:1.5, time of heat preservation is 120 min, temperature $11^\circ\text{C}/\text{min}$, inert gas fluid flow was 6.0 L/min. Images of scan and micro area composition of electronic probe analysis indicated that crystalline state of high purity anhydrous scandium trichloride is preferably and other impurities are lower.

Keywords: Scandium; Scandia; Anhydrous scandium trichloride; Fused salt