

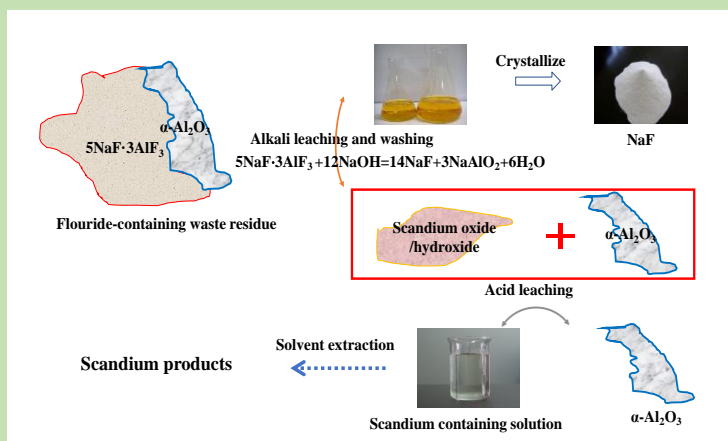
Recovery of scandium and fluorine from molten salt electrolysis waste residues

Yunfeng FU, Weiwei WANG*

The China ENFI Engineering Co., Ltd., Beijing 100038, China

Abstract: To realize the detoxification treatment of the fluorine-containing waste residue from the production of an Al–Sc master alloy by molten salt electrolysis and recover valuable elements, based on the characteristics of a high fluoride and low scandium content in mineralogical compositions, the two-stage hydrometallurgical leaching of electrolytic slag from the Al–Sc alloy prepared by molten salt electrolysis was conducted for the recovery of fluorine and scandium. X-Ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), ion chromatograph (IC), inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-OES), scanning electron microscope (SEM) were employed to investigate the trend and distribution of fluorine, scandium, and aluminum in detail. Results revealed that during the alkali leaching process, the fluorine in the molten salt slag was converted into sodium fluoride with low solubility, and almost all of the fluorine can be dissolved into the solution by washing with water. The scandium in the molten salt slag remained in the alkali leaching slag; therefore, the separation of fluorine and scandium was realized. By utilizing the insolubility of α - Al_2O_3 in less concentrated sulfuric acid at a low temperature, the alkali leaching slag was then leached by sulfuric acid to separate and recover scandium from α - Al_2O_3 . Effects of the leaching agent concentration, liquid to solid ratio, leaching temperature, time, and other process parameters on the leaching rates in the alkali leaching and acid leaching processes were investigated. The optimum reaction conditions were determined to be a sodium hydroxide concentration of 100 g/L, a liquid to solid ratio of 12:1, a leaching temperature of 90 °C, and a leaching time of 1.5 h for the alkali leaching process, and the sulfuric acid concentration of 1.5 mol/L, a liquid to solid ratio of 6:1, a leaching temperature of 90 °C, and a leaching time of 50 min for the acid leaching process. Under the optimized parameters, the leaching rates of soluble aluminum and fluorine in the molten salt residue after alkali leaching were 97.12% and 98.71%, respectively. The purity of the sodium fluoride product reached 98.70%. Furthermore, the leaching rate of scandium reached 92.01% during the subsequent acid leaching process.

Key words: fluoride-containing waste residue; recovery of rare earth; scandium; hydrometallurgical leaching



收稿: 2019-10-22, 修回: 2019-12-17, 网络发表: 2020-01-07, Received: 2019-10-22, Revised: 2019-12-17, Published online: 2020-01-07

基金项目: 国家博士后自然科学基金资助项目(编号: 2019M650972; 2019M650973; 2017M621034)

作者简介: 付云枫(1987-), 男, 辽宁省鞍山市人, 博士, 工程师, 化学工艺专业, E-mail: fuyf@enfi.com.cn; 王玮玮, 通讯联系人, E-mail: wangweiwei@enfi.com.cn.

引用格式: 付云枫, 王玮玮. 从熔盐电解废渣中回收钪和氟. 过程工程学报, 2020, 20(8): 929-937.

Fu Y F, Wang W W. Recovery of scandium and fluorine from molten salt electrolysis waste residues (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(8): 929-937, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219323.

从熔盐电解废渣中回收钪和氟

付云枫, 王玮玮*

中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038

摘要: 为无害化处理熔盐电解法制备铝钪中间合金过程产生的熔盐电解废渣并回收其中的有价元素, 针对熔盐电解废渣氟盐高、稀土元素钪含量低的特点, 提出了一种氢氧化钠-硫酸两步浸取的全湿法处理熔盐电解废渣, 回收氟、钪的新工艺。利用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线荧光光谱仪(XRF)、离子色谱仪(IC)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)、扫描电镜(SEM)对碱浸-酸浸过程中氟、钪元素的走向分布进行了系统考察。结果表明, 碱浸过程中熔盐电解废渣中的氟转化成溶解度较低的氟化钠, 通过水洗使氟几乎全部进入溶液, 而钪留在碱浸水洗渣中, 实现了氟、钪分离。利用碱浸水洗渣中的铝以难溶于酸的 α - Al_2O_3 形式存在的特性, 通过酸浸将碱浸水洗渣中的钪溶解, 实现了钪和铝的分离与回收。通过研究碱浸、酸浸过程中浸出剂浓度、液固比、浸出温度和时间等工艺参数对浸出率的影响, 得到最佳工艺参数: 碱浸过程氢氧化钠浓度100 g/L, 液固质量比12:1, 温度90℃, 浸出时间1.5 h; 酸浸过程硫酸浓度1.5 mol/L, 液固质量比6:1, 温度90℃, 浸出时间50 min。碱浸后熔盐电解废渣中可溶性铝和氟的浸出率分别达97.12%和98.71%, 氟化钠产品纯度达到98.70%, 酸浸过程钪的浸出率达到92.01%。

关键词: 氟盐废渣; 稀土回收; 钪; 湿法浸出

中图分类号: TF845.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)08-0929-09

1 前言

钪是铝合金铸造晶粒组织最强的变质剂和加工半成品最有效的抗再结晶剂, 添加微量钪可改善传统铝合金的综合性能。但钪的熔点高达 1541℃, 化学性质活泼, 制备含钪铝合金时, 钪必须以中间合金的形式加入, 因此钪中间合金成为制取铝钪合金的关键原材料^[1]。目前, 国内外铝钪中间合金的制备方法主要有对掺法、金属热还原法、熔盐电解法等^[2,3]。对掺法是高温下将金属钪与铝直接熔合制备铝钪中间合金的一种原始方法, 需用纯金属钪, 熔制过程中钪的烧损较大, 制备成本高, 且制备的中间合金中钪偏析严重^[1,4]; 金属热还原法是采用氟化钪或氧化钪为原料, 金属铝为还原剂, 高温下钪原料在铝熔体中被铝还原为金属钪, 新生成的钪向铝熔体扩散, 形成铝钪中间合金产品, 该方法需要在较高温度和真空下进行, 设备要求复杂, 此外, 该法制备的铝钪中间合金产品同样存在产品中钪偏析的问题^[2,4-7]。熔盐电解制备铝钪中间合金是在熔盐体系下将钪化合物和氧化铝一同电解, 被还原的钪和铝溶解形成铝钪合金, 这种方法制备的铝钪合金以氧化钪或氯化钪为原料, 原料成本低, 制备过程可连续进行, 且产品不易偏析, 是最有希望实现大型工业化生产的制备方法^[2,8-10]。目前所用熔盐体系主要为氟化物熔盐体系。随熔盐电解进行, 原料带入的杂质、熔盐挥发及氧化钪和氧化铝沉

积等均会造成熔盐变质, 导致体系中熔盐电解质不再满足正常生产需求。此时, 必须更换新的熔盐电解质, 从而形成含钪熔盐电解废渣^[11-14]。

制备铝钪中间合金产生的熔盐电解废渣中氟含量高, 是冶金化工行业危险固体废物, 对环境的影响较大。此外, 残留在电解渣中的钪含量为 0.5%~2%^[2,15-17], 回收价值较高, 因此, 安全高效地回收处理熔盐电解废渣中的氟和钪不仅是环境保护的必然要求, 也会带来一定的经济效益。由于熔盐电解法制备铝钪中间合金的工艺商业化应用程度不高, 且相比于其他低熔点稀土金属熔盐电解废渣的稀土元素含量较低^[16,18-20], 目前对于熔盐电解法制备铝钪中间合金产生的熔盐电解废渣中有价组分回收的研究较少。本工作针对氟化物体系下熔盐电解法制备铝钪中间合金产生的熔盐电解废渣中的氟和钪进行系统地回收工艺研究, 为回收熔盐电解废渣中低含量的有价金属钪提供新思路, 同时也为工程化设计提供基础数据参考。

2 实验

2.1 材料与试剂

实验原料为 800~1000℃ 高温下熔盐电解制备铝钪中间合金产生的含氟熔盐电解废渣, 具体化学成分见表 1。可以看出, 熔盐电解废渣中的主要元素为 Na, Al 和 F, 含量分别为 11.52wt%, 24.39wt%和 41.17wt%。此外,

Sc 含量为 0.59wt%。熔盐电解废渣的物相分析如图 1 所示。可以看出, 熔盐电解废渣中 Na, Al 和 F 主要以 $5\text{NaF}\cdot 3\text{AlF}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形式存在, Sc 由于含量较少且分散, 未检测出明显的衍射峰。实验中使用的氢氧化钠、硫酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)等试剂均未经进一步处理。

表 1 熔盐电解废渣的主要化学组成
Table 1 Main chemical composition of molten salt electrolytic waste residue

Composition	Na	Al	F	Sc	Si
Content/wt%	11.52	24.39	41.17	0.59	0.09

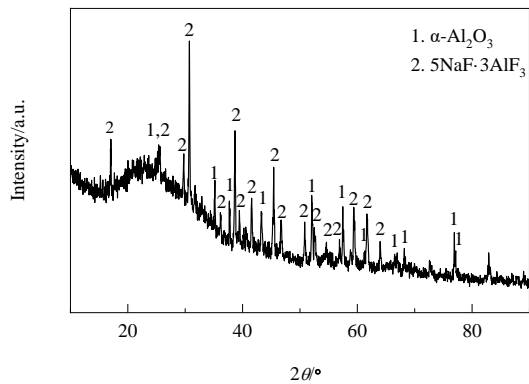


图 1 熔盐电解废渣的 XRD 谱
Fig.1 XRD pattern of molten salt electrolytic waste residue

2.2 实验设备与分析仪器

用 HH-S4 恒温水浴锅(江苏金怡科技有限公司)进行碱浸和酸浸, 用 Philips PW223/30 型 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 Philips 公司)进行物相分析, 用 Optima5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES, 美国 PerkinElmer 公司)和 Axios 型 X 射线荧光光谱仪(XRF, 荷兰帕纳科公司)分别定量或半定量检测液相和固相中的金属离子含量, 用 JSM-7500F 扫描电子显微镜(SEM, 日本 JSM 公司)表征浸出渣和产品微观形貌, 用 DX-500 离子色谱仪(IC, 美国 Dionex 公司)检测溶液中氟离子含量。

2.3 实验方法

将熔盐电解废渣磨细过 200 目(74 μm)筛子后, 放入烘箱干燥 12h 作为原料备用。将固定量的原料与一定浓度的氢氧化钠溶液在设定温度下反应, 反应结束后过滤, 得到滤液和滤渣, 用热水充分浆洗滤渣后, 将碱浸渣烘干, 分析滤液中 Al 和 F 的含量, 计算浸出率。为回收碱浸渣中的 Sc, 用盐酸浸出碱浸渣中的 Sc, 浸出后过滤分离得到酸浸液和酸浸渣, 分析酸浸液和酸浸渣

中的 Sc, 计算浸出率。碱浸渣和酸浸渣中的 Al, Sc 采用混合强酸溶解, 再用 ICP-OES 分析其含量, 碱浸液和酸浸液经过稀释, 调酸后采用 ICP-OES 分析其中 Al, Sc 含量, 采用离子色谱仪分析其中的 F 含量。

3 结果与讨论

3.1 探索实验

在氢氧化钠浓度 120 g/L, 液固比为 10:1, 浸出温度 90℃, 浸出时间 2h 条件下, 对熔盐电解废渣进行碱浸出实验, 浸出后过滤, 得到碱浸液和碱浸渣, 将碱浸渣在 90℃ 下用水洗 1h 后过滤分离, 得到水洗液和水洗渣, 对碱浸渣和水洗渣进行物相分析, 结果如图 2 所示, 对碱浸液、水洗液中的 Al, F 和 Sc 进行分析, 结果见表 2。

由图 2 可以看出, 熔盐电解废渣经过碱浸后得到的碱浸渣中主要物质为 NaF 和 Al_2O_3 , Al_2O_3 为 α 型, 这种氧化铝在酸碱溶液中性质稳定, 不易被浸出。经水洗后, 碱浸渣中溶解度较低的 NaF 溶解至水中, 因此, 水洗渣与碱浸渣对比, 少了 NaF 的衍射峰, 表明水洗渣的主要成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

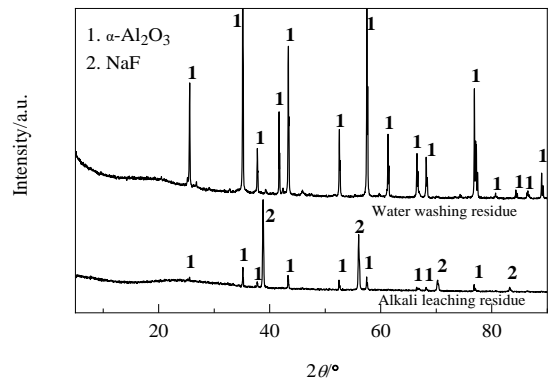


图 2 碱浸渣和水浸渣的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of the residues of alkali leaching and water washing

表 2 碱浸出和水洗结果
Table 2 Results of alkali leaching and water washing

	Al	F	Sc
Concentration in leaching liquor/(g/L)	13.26	16.94	0
Alkali leaching ratio/%	59.81	45.25	0
Washing ratio/%	1.2	53.31	0
Leaching rate/%	61.01	98.56	0

由表 2 可以看出, 在碱浸和水洗过程中 Al, F 和 Sc 的浸出率分别为 61.01%, 98.56% 和 0。在碱浸过程中有 59.81% 的 Al 被浸出至溶液中, 而水洗液中的 Al 仅为

1.2%, 表明水洗过程仅将粘附在碱浸渣表面的 Al 洗下来。此外, F 在碱浸液和水洗液中的分布分别为 45.25% 和 53.31%, 这是因为被浸出的 NaF 在水溶液中的溶解度小, 仅部分 NaF 浸出到碱浸液中, 其余结晶析出, 存在于碱浸渣中, 在随后的水洗过程中, 这部分 NaF 溶解, 图 2 也验证了这一结论。值得注意的是, 在碱浸液和水洗液中并未检测出 Sc, 表明 Sc 在碱浸和水洗过程中均不会被浸出, 存在于渣中得到富集。

结合图 2 和表 2 可以看出, 熔盐电解废渣中的 Al 主要以两种形式存在: 可碱溶性 Al 以 $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ 形式存在, 难溶性 Al 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形式存在。为测定两部分 Al 的比例, 采用稀酸溶解法测定以 $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ 形式存在

的 Al 含量, 采用碱焙烧(无水硼砂和碳酸钠作为助熔剂)后酸浸的方法测定熔盐电解废渣中存在的全部 Al, 结果见表 3。

表 3 熔盐电解废渣中 Al 的主要存在形式及含量
Table 3 Main existence forms and contents of Al in molten salt electrolytic waste residue

Existence form	$5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Content/wt%	15.58	8.81

因此, 确定处理熔盐电解废渣的工艺为采用碱浸后水洗的方法从浸出液中回收 NaF, 对碱浸-水洗渣进行酸浸回收其中的 Sc。整体工艺流程如图 3 所示。

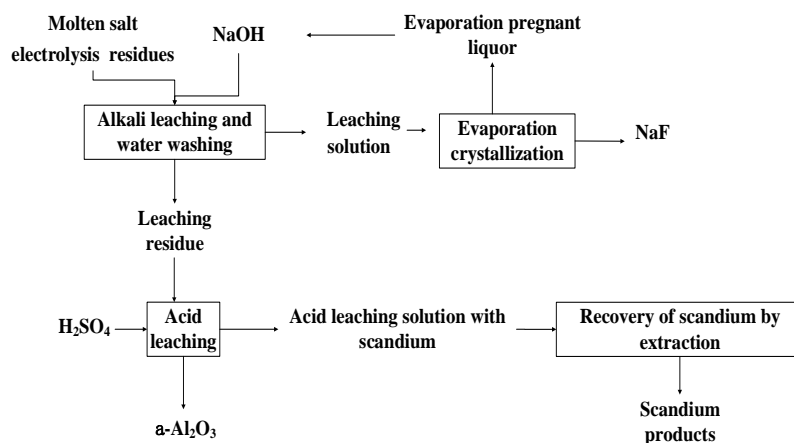


图 3 处理熔盐电解废渣的原则流程图

Fig.3 Principle flow chart for treatment of molten salt electrolytic waste residues

3.2 碱浸回收 NaF 单因素实验

碱浸过程是液固两相之间的反应, 溶液体系中的各种工艺参数对反应效果影响较大。为确定较优的碱浸工艺, 对碱浸过程的碱浓度、液固比、温度和时间进行了单因素实验研究。

3.2.1 碱浓度

在液固比 10:1、碱浸温度 90°C 、浸出时间 2 h、搅拌效果良好的条件下, 考察了不同氢氧化钠浓度(80, 100, 120, 160, 200 g/L)对 Al 和 F 浸出率的影响, 结果如图 4 所示。可以看出, 随氢氧化钠浓度由 80 g/L 增加至 100 g/L, 熔盐电解废渣中可溶的 Al 和 F 的浸出率分别由 74.56% 和 80.17% 上升至 93.77% 和 95.66%, 这是因为氢氧化钠浓度增加, 提高了反应物的量, 使固相在浸出体系中提高了反应机会。当氢氧化钠浓度继续增加至 200 g/L 时, 可溶的 Al 和 F 的浸出率分别下降至 65.66% 和 69.91%, 这主要是因为高浓度的氢氧化钠会降低产物 NaF 在溶液中的溶解度, 造成大量 NaF 结晶析出, 包裹

在反应物表面, 阻止了液相与固相反应物的接触。因此, 适宜的 NaOH 浓度为 100 g/L。

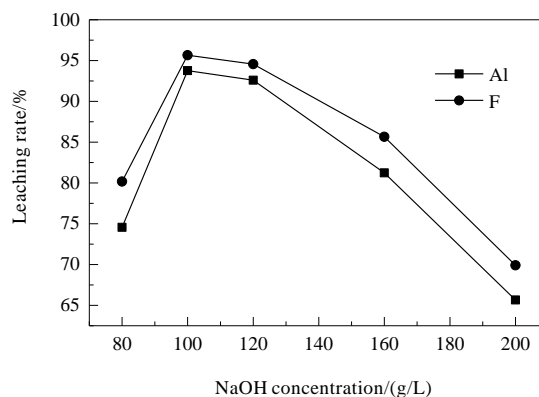


图 4 氢氧化钠浓度对 Al 和 F 浸出率的影响

Fig.4 Effect of NaOH concentration on leaching rate of Al and F

3.2.2 液固比

高液固比有利于生成物特别是可溶性产物在浸出

体系的扩散,提高浸出率,但过高的液固比会加大反应过程物料处理量,增加能源消耗。为确定较优的液固比,在氢氧化钠浓度 100 g/L、浸出温度 90℃、浸出时间 2 h 的条件下,考察了不同液固比(8:1, 10:1, 12:1 和 14:1)对 Al 和 F 浸出率的影响,结果如图 5 所示。可以看出,当液固比由 8:1 上升至 12:1 时,熔盐电解废渣中可溶的 Al 和 F 的浸出率分别由 77.49% 和 79.31% 上升至 97.97% 和 98.28%,这是因为增加液固比有利于新生成的 NaF 溶解在浸出液中,避免了其包裹在反应物表面阻碍反应进一步进行。当液固比由 12:1 继续增加至 14:1 时,Al 的浸出率基本稳定不变。因此,适宜的液固比为 12:1。

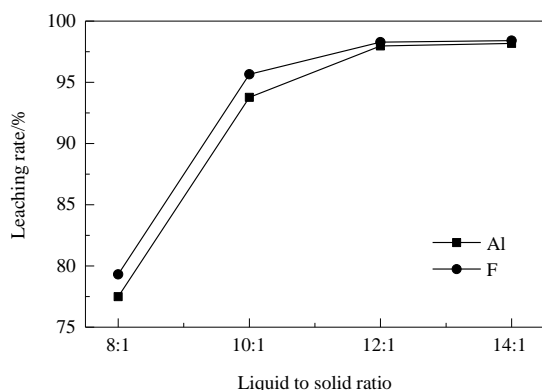


图 5 液固比对 Al 和 F 浸出率的影响

Fig.5 Effect of liquid to solid ratio on leaching rate of Al and F

3.2.3 温度

为确定合适的碱浸出温度,在氢氧化钠浓度 100 g/L、液固比 12:1、浸出时间 2 h 的条件下,考察不同浸出温度(60, 70, 80 和 90℃)对 Al 和 F 浸出率的影响,结果如图 6 所示。可以看出,当碱浸温度由 60℃ 提高至 90℃ 时,Al 和 F 的浸出率分别由 69.11% 和 72.31% 提高

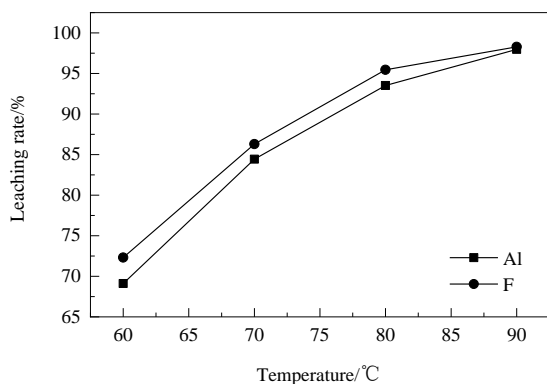


图 6 浸出温度对 Al 和 F 浸出率的影响

Fig.6 Effect of leaching temperature on leaching rate of Al and F

至 97.97% 和 98.28%,这是因为提高反应温度不仅在热力学上有利于反应进行,在动力学上也会促进反应物和产物的扩散。因此,适宜的碱浸出温度为 90℃。

3.2.4 时间

在搅拌良好、氢氧化钠浓度为 100 g/L、液固比为 12:1、浸出温度为 90℃ 的条件下,考察了浸出反应时间分别为 0.5, 1, 1.5 和 2 h 时 Al 和 F 的浸出率,结果如图 7 所示。可以看出,当碱浸时间由 0.5 h 延长至 1.5 h 时,Al 和 F 的浸出率分别由 72.67% 和 74.79% 增加至 97.12% 和 98.71%,浸出时间进一步增加时,Al 和 F 的浸出率变化不大,表明反应 1.5 h 时熔盐电解废渣中的可溶性铝反应较彻底。因此,适宜的浸出时间为 1.5 h。

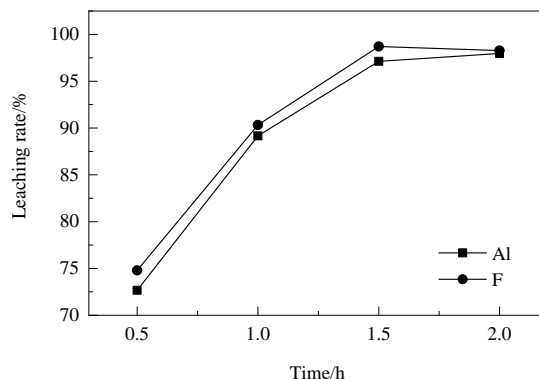


图 7 不同浸出时间下 Al 和 F 的浸出率

Fig.7 Leaching rates of Al and F under different leaching times

3.2.5 碱浸水洗渣与 NaF 产品

碱浸后水洗渣的化学成分、SEM 照片及 EDS 分析结果分别如表 4、图 8 及表 5 所示。由表 4 可以看出,经过碱浸水洗后,熔盐电解废渣中以 $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ 形式存在的 Na, Al 和 F 被浸出至溶液中,浸出渣主要以难溶的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形式存在,此外,经碱浸水洗后,Sc 含量从熔盐中的 0.59wt% 提升至碱浸水洗渣中的 2.62wt%,得到富集。

表 4 碱浸后水洗渣的化学成分

Table 4 Main chemical composition of washing residue after alkali leaching

Composition	Al	Sc	F	Na
Content/wt%	49.53	2.62	0.49	1.17

熔盐电解废渣经碱浸和水洗后,产物 NaF 溶解在碱浸出液和水洗液中,由于碱浸液和水洗液中的主要成分为 NaAlO_2 , NaOH 和 NaF ,而相比于其他组分,NaF 在溶液中的溶解度较低,仅为 4.89 g(80℃),因此,易通

过蒸发结晶将 NaF 从碱浸液或水洗液中回收, 并作为反应物返回至前端的熔盐电解中使用。

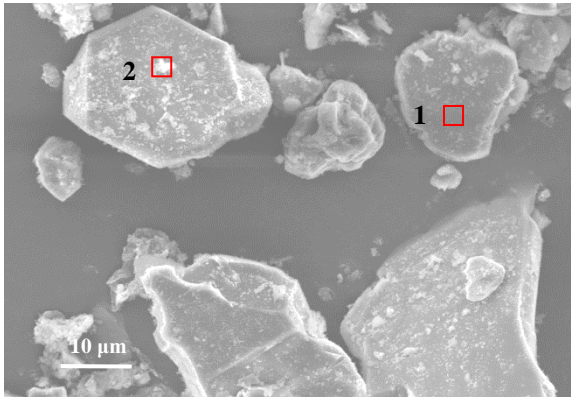


图 8 碱浸水洗渣的 SEM 照片
Fig.8 SEM image of washing residue after alkali leaching

表 5 图 8 中区域 1 和 2 的 EDS 分析结果
Table 5 EDS analysis results of area 1 and 2 in fig.8

Area in fig.8	Element weight/wt%					Total
	O K	F K	Na K	Al K	Sc K	
1	44.84	1.51	2.39	50.47	0.79	100
2	52.28	0.86	1.87	37.85	7.14	100

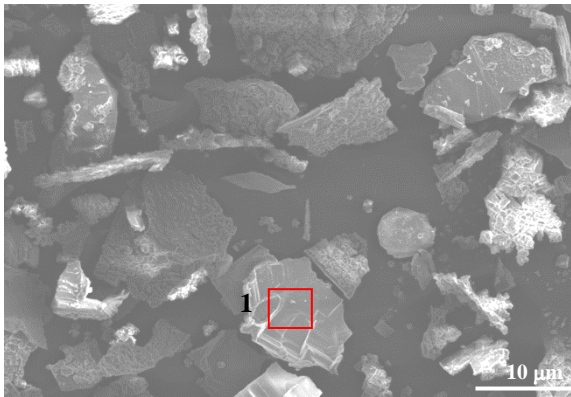


图 9 碱浸液蒸发结晶产物 NaF 的 SEM 照片
Fig.9 SEM image of evaporative crystallization product NaF of alkali leaching solution

表 6 图 9 中区域 1 的 EDS 分析结果
Table 6 EDS analysis results of area 1 in fig.9

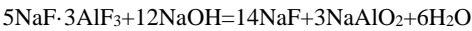
Element	Weight/wt%
F K	55.57
Na K	44.43
Total	100

图 9 和表 6 分别为碱浸液蒸发结晶得到的产物 NaF 的 SEM 照片和 EDS 分析结果。可以看出, 碱浸液通过蒸发结晶得到的 NaF 为小片晶体组合成块状, 表面光

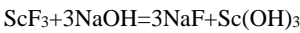
滑。将 NaF 产品溶解并采用离子色谱对其水溶液进行分析, 通过计算可知蒸发结晶得到的 NaF 产品纯度可达 98.70%。

3.2.6 碱浸过程的反应机理

熔盐电解废渣中的主要组分为 5NaF·3AlF₃ 和 α-Al₂O₃, 由于 α-Al₂O₃ 在低温稀碱条件下性质稳定, 因此, 碱浸过程中发生的主要反应为



从上式可以看出, 熔盐电解废渣中可溶性的 Al 以 5NaF·3AlF₃ 形式存在, 在碱浸过程中被碱解离, 以 AlO₂⁻ 形式进入溶液中。此外熔盐电解废渣中的 F 主要以 5NaF·3AlF₃ 形式存在, 推测还有很少一部分以 ScF₃ 形式存在(由于含量较低, 在图 1 中难以检测出其衍射峰), ScF₃ 在碱浸过程中被分解为 F⁻, 反应方程式为



由于溶液中只有 Na⁺ 为阳离子, 因此, F 以 NaF 形式存在。此外由于 NaF 的溶解度很低, 溶液中的 NaF 以固体形式析出。在水洗过程中 NaF 溶解至水洗液中。

此外, 熔盐电解废渣中的 Sc 主要以 Sc₂O₃ 和 ScF₃ 两种形式存在, 推测在碱浸过程中只有 ScF₃ 会转化为 Sc(OH)₃, 因此熔盐电解废渣中 Sc 在碱浸和水洗过程中以固相存在于浸出渣中, 得到富集。

3.3 酸浸回收 Sc 的单因素实验

为回收碱浸水洗渣中的 Sc, 采用酸浸的方法, 对酸种类、酸浓度、液固比、浸出温度和时间进行单因素实验, 确定合适的工艺条件。

3.3.1 酸种类及酸浓度

硫酸和盐酸是常见的用于浸出工艺的酸, 为确定合适的浸出酸种类, 在 H⁺ 浓度 4 mol/L、液固比 10:1、浸出温度 90℃、浸出时间 1 h、搅拌良好的条件下, 对比了用硫酸和盐酸浸出 Sc 和 Al 的浸出率, 结果见表 7。可以看出, 用相同 H⁺ 浓度的硫酸和盐酸浸出碱浸水洗渣时, 硫酸浸出得到的 Sc 浸出率为 91.69%, 盐酸浸出时 Sc 浸出率仅为 57.25%。且在浸出温度 90℃ 下, 盐酸的挥发性使浸出溶液中酸的有效含量降低, 因此, 酸浸实验选择硫酸为浸出剂。

表 7 用硫酸和盐酸浸出 Sc 和 Al 的浸出率
Table 7 Leaching rates of Sc and Al with sulfuric acid and hydrochloric acid

Acid	Leaching rate/%	
	Sc	Al
H ₂ SO ₄	91.69	0.33
HCl	57.25	0.46

在液固比为 10:1、浸出温度 90℃、浸出时间 1 h、搅拌良好的条件下,考察了硫酸中 H^+ 浓度分别为 1, 2, 3 和 4 mol/L 时 Sc 和 Al 的浸出率,结果如图 10 所示。可以看出,当 H^+ 浓度由 3 mol/L 升高至 4 mol/L 时,Sc 的浸出率基本不变,表明再提高酸浓度并不能带来更高的 Sc 浸出效率,同时,Al 的浸出率稳定在 0.2%~0.4% 之间,不随酸浓度增加而增加,因此适宜的硫酸 H^+ 浓度为 3 mol/L,即硫酸浓度为 1.5 mol/L。

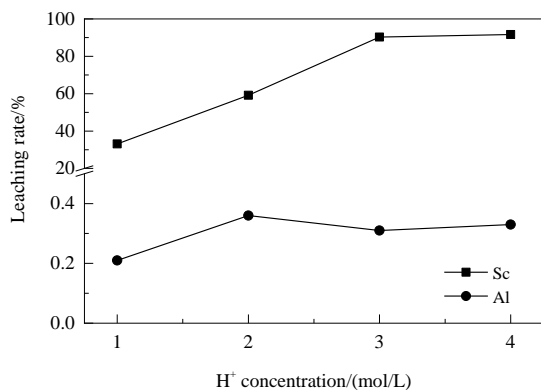


图 10 不同酸浓度下 Sc 和 Al 的浸出率

Fig.10 Leaching rates of Sc and Al under different H^+ concentrations

3.3.2 液固比

碱浸渣中的 Sc 含量较低,因此为得到 Sc 浓度较高的浸出液,在硫酸 H^+ 浓度为 3 mol/L、浸出温度为 90℃、浸出时间为 1 h、搅拌良好的条件下,考察了液固比分别为 5:1, 6:1, 8:1 和 10:1 时 Sc 和 Al 的浸出率,结果如图 11 所示。可以看出,在液固比较低(5:1)时,Sc 浸出率仅为 80.79%,当液固比提升至 6:1 时,Sc 浸出率达 91.12%后不再随液固比增加而增加,此时,Al 浸出率随液固比变化不大。因此,适宜的液固比为 6:1。

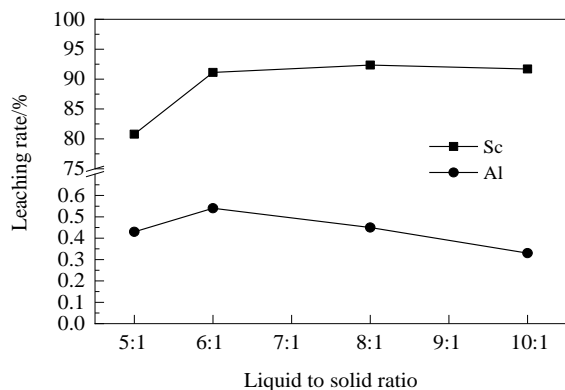


图 11 不同液固比下 Sc 和 Al 的浸出率

Fig.11 Leaching rates of Sc and Al under different liquid to solid ratios

3.3.3 温度

为获得较优的浸出温度,在硫酸 H^+ 浓度为 3 mol/L、液固比为 6:1、浸出时间为 1 h、搅拌良好的条件下,分别考察了温度为 60, 70, 80 和 90℃ 下 Sc 和 Al 的浸出率,结果如图 12 所示。可以看出,当浸出温度较低(60℃)时,Sc 的浸出率较低,为 44.89%,当浸出温度逐步升高至 90℃ 时,Sc 的浸出率也升高至 91.12%,此外,当浸出温度由 60℃ 升高至 90℃ 时,Al 的浸出率变化不大,稳定在 0.5% 以下。因此,适宜的酸浸出温度为 90℃。

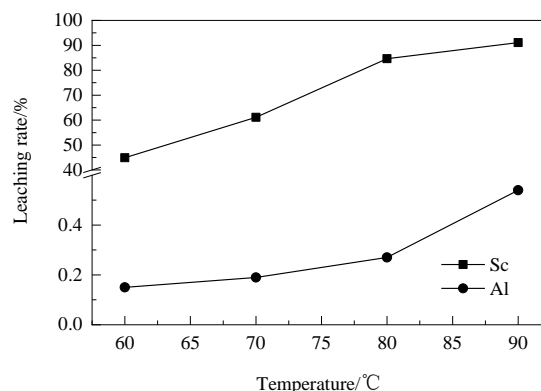


图 12 不同温度下 Sc 和 Al 的浸出率

Fig.12 Leaching rates of Sc and Al under different temperatures

3.3.4 时间

在硫酸 H^+ 浓度为 3 mol/L、液固比为 6:1、浸出温度为 90℃、搅拌良好的条件下,考察了不同浸出时间下 Sc 和 Al 的浸出率,结果如图 13 所示。可以看出,浸出时间达 50 min 时,Sc 的浸出率为 92.01%,且不再随时间增加而升高,Al 的浸出率变化不大,因此确定适宜的浸出时间为 50 min。

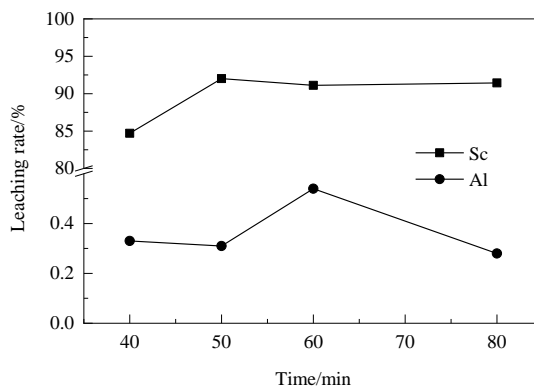


图 13 不同浸出时间下 Sc 和 Al 的浸出率

Fig.13 Leaching rates of Sc and Al under different leaching times

3.3.5 酸浸出液和酸浸出渣

经酸浸后约有 92% 的 Sc 进入酸浸液中被分离并回收, 在最优条件下酸浸出液和酸浸出渣的化学成分见表 8。此外, 剩余的 Sc 残留在酸浸出渣中, 对其进行 SEM-EDS 分析, 结果如图 14 和表 9 所示。由表 8 可以看出, 经过酸浸后, 浸出液中的 Sc 浓度可达 3.27 g/L, 同时杂质离子 Al 浓度仅为 0.31 g/L, 有利于后续 Sc 的萃取回收, 浸出渣中 Al 含量为 56.17wt%, 由图 14 可以看出, 浸出渣是晶体结构完整、呈块状的 α -Al₂O₃, 表面有细小颗粒, 且 EDS 分析(表 9)可知小颗粒中含 Sc, 因此推断熔盐电解过程中, 会有部分 Sc₂O₃ 与 Al₂O₃ 溶解在一起, 当熔盐排除电解体系温度降低后, 这部分 Sc 被 Al₂O₃ 包裹, 难以浸出。EDS 分析中出现的含量很低的 Si 可能是由电解过程中的 Al 源带入的, 其含量为 0.92wt%, 远大于表 1 中的 0.09wt%, 这是因为电镜观测的区域较小, 而熔盐电解废渣中的 Si 含量在如此小的区域内不是完全均匀, 导致电镜分析结果过高。此外, Pt 含量为 3.68wt%, 是由于电镜测试过程中样品经过喷金前处理增加样品的导电性所导致。C 是熔盐电解过程中石墨电极落入熔盐电解废渣中, 其性质稳定, 在碱浸和酸浸过程中均以渣的形式存在。

表 8 酸浸液和酸浸渣的主要化学成分				
Table 8 Main chemical composition of acid leaching liquor and residue	Al	Sc	F	Na
Acid leaching liquor/(g/L)	0.31	3.27	—	0.03
Acid leaching residue/wt%	56.17	0.04	0.03	0.51

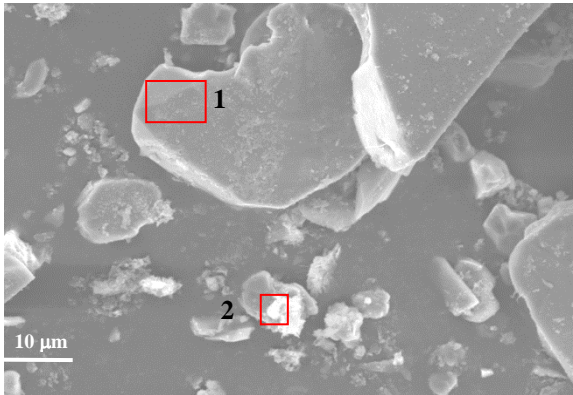


图 14 酸浸渣的 SEM 照片
Fig.14 SEM image of acid leaching residue

3.3.6 酸浸过程的反应机理

酸浸过程是 Sc 从渣进入溶液的过程, 也是 Sc 与 Al 分离的过程, 发生的主要化学反应有

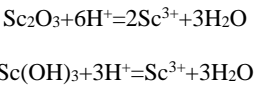


表 9 图 14 中区域 1 和 2 的 EDS 分析结果
Table 9 EDS analysis results of area 1 and 2 in fig.14

Area in fig.14	Element	Weight/wt%
1	O K	32.62
	F K	3.9
	Al K	63.49
	Total	100
2	C K	19.45
	O K	33.34
	F K	14.86
	Na K	0.5
	Al K	15.06
	Si K	0.92
	S K	5.04
	Sc K	7.17
	Pt K	3.68
	Total	100

可以看出, 碱浸后的物料中的 Sc 主要以 Sc₂O₃ 和 Sc(OH)₃ 两种形式存在, 经酸浸出后 Sc 以 Sc³⁺ 离子形式进入溶液, 而 Al 以 α -Al₂O₃ 形式留在酸浸渣中, 因此通过酸浸实现碱浸水洗渣中 Sc 与 Al 的分离, 为后续回收 Sc 制备 Sc 产品做准备。

为提高熔盐电解废渣中的钪回收率, 应进一步考察粒度对碱浸和酸浸过程中 Al 和 Sc 的影响。此外, 碱浸过程中生成溶解度较低的 NaF 会影响 5NaF·3AlF₃ 的分解, 从而影响后续酸浸提 Sc 的浸出率, 因此, 采用机械活化和超声强化是后续研究的重点。

4 结 论

采用化学法回收对氟化物体系熔盐电解法制备铝钪中间合金产生的电解废渣中的 Sc 回收工艺进行了系统研究, 经过氢氧化钠碱浸-硫酸酸浸工艺处理后, 不仅无害化处理了含氟的熔盐电解废渣, 同时将其中的 F、Sc 和 Al 转化为可利用的化工产品, 得到以下结论:

- (1) 优化后的碱浸工艺为氢氧化钠浓度 100 g/L、液固比 12:1、温度 90℃、浸出时间 1.5 h 时, 熔盐电解废渣中的可溶 Al 和 F 浸出的浸出率分别为 97.12% 和 98.71%。
- (2) 碱浸渣经过水洗后, 在硫酸浓度为 1.5 mol/L、液固比为 6:1、温度 90℃、50 min 时, Sc 的浸出率为 92.01%。剩余的钪因包裹在残渣中, 难以浸出。

参考文献

- [1] 吕子剑, 翟秀静. 钪冶金 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 102.
Lü Z J, Zhai X J. Scandium metallurgy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 102.
- [2] 田忠良, 杨树, 赖延清, 等. 熔盐电解法制备铝-钪中间合金的研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2013, 5(1): 55-58.
Tian Z L, Yang S, Lai Y Q, et al. Research progress of aluminum-scandium master alloys prepared by molten salt electrolysis [J]. Mineral Protection and Utilization, 2013, 5(1): 55-58.
- [3] Castrillejo Y, Vega A, Vega M, et al. Electrochemical formation of Sc-Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl-KCl. determination of thermodynamic properties [J]. Electrochimica Acta, 2014, 118: 58-66.
- [4] Liu X, Xue J L, Guo Z C, et al. Segregation behaviors of Sc and unique primary Al_3Sc in Al-Sc alloys prepared by molten salt electrolysis [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2019, 35(7): 1422-1431.
- [5] 唐冲冲, 常化强, 包晓刚, 等. 铝锶热还原 Sc_2O_3 制备铝钪中间合金 [J]. 中国稀土学报, 2012, 30(6): 680-685.
Tang C C, Chang H Q, Bao X G, et al. Preparation of Al-Sc master alloy by thermal reduction of Sc_2O_3 with Al-Sr [J]. Chinese Journal of Rare Earth, 2012, 30(6): 680-685.
- [6] 路贵民, 刘学山. 冰晶石熔体中 Al 热还原法制备 Al-Sc 合金 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 1(1): 171-174.
Lu G M, Liu X S. Preparation of Al-Sc alloy from cryolite melt by Al thermal reduction method [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1999, 1(1): 171-174.
- [7] 滕国春, 翟秀静, 李俊福, 等. 铝钪合金的熔盐电解法制备研究 [J]. 有色矿冶, 2009, 25(1): 26-28.
Teng G C, Zhai X J, Li J F, et al. Study on preparation of Al-Sc alloy by molten salt electrolysis [J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2009, 25(1): 26-28.
- [8] 张明杰, 李金丽, 梁家骅. 熔盐电解法生产 Al-Sc 合金 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2003, 24(4): 358-360.
Zhang M J, Li J L, Liang J X. Production of Al-Sc alloy by molten salt electrolysis [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2003, 24(4): 358-360.
- [9] 张明杰, 梁家骅. 铝钪合金的性质及生产 [J]. 材料与冶金学报, 2002, 1(2): 110-114.
Zhang M J, Liang J X. Properties and production of Al-Sc alloy [J]. Chinese Journal of Materials and Metallurgy, 2002, 1(2): 110-114.
- [10] Liu X, Guo Z C, Xue J L, et al. Effects of synergetic ultrasound on the Sc yield and primary Al_3Sc in the Al-Sc alloy prepared by the molten salts electrolysis [J]. Ultrason Sonochem, 2019, 52: 33-40.
- [11] 李广宇, 杨少华, 李继东. 熔盐电解法制备铝钪合金的研究 [J]. 轻金属, 2007, 5(1): 54-57.
Li G Y, Yang S H, Li J D. Study on preparation of Al-Sc alloy by molten salt electrolysis [J]. Chinese Journal of Light Metal, 2007, 5(1): 54-57.
- [12] 郭瑞. 熔盐电解法制备铝钪合金的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2008: 11.
Guo R. Study on preparation of Al-Sc alloy by molten salt electrolysis [D]. Shenyang: Northeastern University, 2008: 11.
- [13] 向燕, 郑鑫, 张蔚, 等. $KF-AlF_3-Sc_2O_3$ 熔盐体系下沉阴极法制备 Al-Sc 合金的实验研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(2): 37-41.
Xiang Y, Zheng X, Zhang W, et al. Experimental study on preparation of Al-Sc alloy by sinking cathode method in $KF-AlF_3-Sc_2O_3$ molten salt system [J]. Chinese Journal of Rare Metals and Cemented Carbides, 2018, 46(2): 37-41.
- [14] Sun X Y, Lu G M, Fan S D. Electrochemical mechanism of electrolysis codeposition of Mg-Sr alloy in molten salt [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5): 1629-1634.
- [15] 杨少华, 邱竹贤, 张明杰. 铝钪合金的应用及生产 [J]. 轻金属, 2006, 4(1): 55-57.
Yang S H, Qiu Z X, Zhang M J. Application and production of Al-Sc alloy [J]. Chinese Journal of Light Metal, 2006, 4(1): 55-57.
- [16] Chen Y, Ye K, Zhang M L. Preparation of Mg-Yb alloy film by electrolysis in the molten LiCl-KCl-YbCl₃ system at low temperature [J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(1): 128-133.
- [17] Li Y M, Wang F L, Zhang M L, et al. Study on electrochemical preparation of Al-Li-Y alloys from Y_2O_3 in LiCl-KCl-AlCl₃ molten salts [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(4): 378-382.
- [18] 刘毅, 张宝勇. 从钇电解渣中回收钇的实验 [J]. 江西冶金, 1990, 5(1): 33-35.
Liu Y, Zhang B Y. Recovery of yttrium from yttrium electrolytic slag [J]. Chinese Journal of Jiangxi Metallurgy, 1990, 5(1): 33-35.
- [19] 肖勇, 陈月华, 崔小震. 稀土熔盐电解废料回收工艺研究 [J]. 世界有色金属, 2016, 3(1): 26-28.
Xiao Y, Chen Y H, Cui X Z. Study on recycling technology of rare earth molten salt electrolysis waste [J]. Chinese Journal of World Nonferrous Metals, 2016, 3(1): 26-28.
- [20] 刘玉城. 从钙热还原稀土冶炼渣中提取稀土研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2016: 7.
Liu Y C. Extraction of rare earth from rare earth smelting slag by calcium thermal reduction [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016: 7.