

Current status of scandium resources and application research progress of solvent extraction in the process of scandium extraction

Shuai SUN^{1,2,3}, Hongqian SUN^{2,3}, Jing SONG^{2,3*}, Jingkui QU^{2,3}, Tao QI^{2,3*}

1. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: As one of rare and precious rare earth elements, scandium is extremely dispersed in the crust and often associated with other minerals. With excellent properties of scandium and its compounds, scandium is widely used in aerospace materials, electronic information, nuclear technology and other industries. It is mainly used in aluminum-scandium alloy material, solid oxide fuel cell (SOFC), scandium sodium halogen (HID) lamp, ultralight shape memory magnesium-scandium alloy and fast storage. The technology of scandium recovery is complicated and the cost is high. Scandium is abundant in China, which accounts for 1/3 of the world. The research of scandium extraction and deep processing in China is still weak, and there is a big gap with the world advanced level. This work summarized the resource distribution, supply and demand of scandium, and introduced the technologies and examples of scandium extraction from different scandium containing materials, such as titanium dioxide waste acid, red mud, zirconium smelting materials, tungsten slag, focused on the application of solvent extraction in extracting scandium process, and analyzed the different extraction system of extraction mechanism of scandium, found that low extraction rate, emulsification and three phase problems were the common difficulties of scandium system. In addition, it was proposed that China should lead the designated product standards, focus on the study of methods to improve the recovery of scandium, improve the comprehensive extraction of scandium and symbiotic elements, and constantly develop green extraction technology.

Key learning points:

- (1) The distribution of scandium resources in the world and the market supply and demand were introduced.
- (2) The technologies of extracting scandium from different scandium containing materials and secondary slag were reviewed.
- (3) The application and existing problems of solvent extraction technology in scandium extraction were analyzed, and the future development direction was pointed out.

Key words: scandium resource; hydrometallurgy; extraction process; extraction; supply and demand; status

收稿: 2019-10-30, 修回: 2019-12-09, 网络发表: 2019-12-23, Received: 2019-10-30, Revised: 2019-12-09, Published online: 2019-12-23

基金项目: 中科院重点部署项目(编号: ZDRW-ZS-2018-1); 中科院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDJ-SSW-JSC021); 国家自然科学基金青年基金资助项目(编号: 51704270)

作者简介: 孙帅(1994-), 男, 山东省聊城市人, 硕士研究生, 化学工艺专业, E-mail: shsun@ipe.ac.cn; 通讯联系人, 宋静, E-mail: jsong@ipe.ac.cn; 齐涛, E-mail: tqgreen@ipe.ac.cn.

引用格式: 孙帅, 孙宏骞, 宋静, 等. 钪资源现状及溶剂萃取在钪提取过程中的应用研究进展 [J]. 过程工程学报, 2020, 20(8): 877-886.

Sun S, Sun H Q, Song J, et al. Current status of scandium resources and application research progress of solvent extraction in the process of scandium extraction (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(8): 877-886. DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219336.

钪资源现状及溶剂萃取在钪提取过程中的应用研究进展

孙 帅^{1,2,3}, 孙宏骞^{2,3}, 宋 静^{2,3*}, 曲景奎^{2,3}, 齐 涛^{2,3*}

1. 中国科学院大学化工学院, 北京 100049

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

3. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190

摘 要: 钪及其化合物性质优异, 在宇航材料、电子信息、核技术等尖端行业应用广泛, 是重要的战略性资源。钪在地壳中的分布极为分散, 独立的钪矿物很少, 属于稀贵稀土元素。本工作介绍了目前全球钪资源分布情况及市场供需状况, 重点综述了从不同含钪物料及二次渣中提取钪的技术研究, 着重关注溶剂萃取在提取钪工艺中的应用, 并分析了不同萃取体系的萃钪机制, 认为反萃率低、乳化和三相问题突出是当前提钪体系普遍存在的难点, 因此需要不断开发新型高效萃取剂, 发展清洁绿色提取技术, 更好地推进我国钪工业的发展。

要 点:

- (1) 介绍了目前全球的钪资源分布情况及市场供需状况。
- (2) 综述了从不同含钪物料及二次渣中提取钪的技术工艺。
- (3) 分析了溶剂萃取技术在钪提取工艺中的应用及存在的问题, 并指出其未来发展方向。

关键词: 钪资源; 湿法冶金; 提取工艺; 萃取; 供需; 现状

中图分类号: TF845.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)08-0877-10

1 前 言

钪在地壳中的丰度约为 36×10^{-6} , 其含量并不低, 但分布极其稀疏, 常与钇和镧系元素统称为稀土元素, 又有其独特的性质。钪及钪化合物凭借众多优异的机械性能和化学性能, 已成为国防军工和高科技领域不可替代的战略资源^[1-3]。地球上钪矿床资源稀少, 主要以复杂矿物形态存在, 只有极少数矿物氧化钪含量在 0.5% 以上^[4]。我国是钪资源大国, 钪总储量约占世界的三分之一, 但 75% 以上的钪与其他矿物伴生, 其回收工艺复杂、回收率低、成本高, 导致钪成为世界上最昂贵的金属之一, 其卤化物和金属价格甚至比黄金贵数倍^[5,6]。缺乏可靠的供应和高昂的生产成本在一定程度上阻碍了钪在高端技术中的应用^[7], 因此研究从不同原料中提取钪的技术具有显著的现实意义。

目前, 低品位伴生矿及二次资源是回收钪资源的主要来源, 主要包括钛铁矿及钪钛磁铁矿酸法制钛白的废酸、铝土矿高压浸出后的赤泥、锆英石提锆的结晶母液、钼钽-稀土尾矿、钨矿碱法提钨后的废渣、铀钼矿、粉煤灰等。提取方法有溶剂萃取、固体材料吸附、液膜萃取法等^[5-10]。其中, 溶剂萃取法提取和纯化钪具有高选

择性和可规模生产等优势, 成为研究的重点。本工作介绍了国内外钪资源的分布情况及市场供需状况, 并对近年来提取钪的研究做了综述, 分析了各种类型萃取剂萃取钪过程的机理及存在的问题, 探讨了清洁、高效回收钪资源的发展方向。

2 钪资源分布及市场供需

2.1 全球钪资源分布

全球钪的总储量约为 200 万吨, 除中国外, 俄罗斯、澳大利亚、美国等国的钪资源也较丰富^[11,12]。表 1 为国外钪资源的主要分布情况^[7]。

据统计, 我国钪储量约为 65.7 万吨, 含钪矿产种类很多且储量丰富, 如钨矿床和磷块岩矿床、稀土矿、钪钛磁铁矿和铝土矿等。具体的分布情况列于表 2^[13]。

2.2 钪的市场供需及应用

国外主要的钪生产企业有俄罗斯的运输公司、俄罗斯轻合金研究所和美国元素公司等, 氧化钪的合计年产量大于 50 t。我国钪产品生产企业主要有湖南稀土金属材料研究院、东方锆业科技股份有限公司、湖南东方钪业股份有限公司等, 合计年产能超 55.5 t。

表 1 国外钪资源的主要分布^[7]
Table 1 Main distribution of scandium resources abroad^[7]

Country	Distribution of scandium resource
Russia	The grade of scandium in the apatite deposits in the peninsula is 16×10^{-6} , and the entire deposit has a storage capacity of 16000 tons. The average mass fraction of Sc_2O_3 in the weathered crust leaching phosphate rock deposit in Tomtor is 650×10^{-6} .
Australia	The grade of Sc_2O_3 in the tailings reservoir of the radium sorbent uranium magnetite (Sc) deposit is 3000×10^{-6} . The SCONI laterite cobalt-nickel deposit in Queensland contains about 5.7×10^6 t of Sc, and the mass fraction of Sc_2O_3 is 299×10^{-6} .
United States	The grade of Sc_2O_3 in the sedimentary uranium deposit in the Ambrose Lake area of New Mexico is 15×10^{-6} . The grade of Sc_2O_3 in the uranium-bearing sandstone deposits in the Colorado Plateau is 100×10^{-6} . The grade of Sc_2O_3 in the Fairfield amphibole deposit is $(300\sim 1500)\times 10^{-6}$.
Canada	The grade of Sc_2O_3 in the uranium deposit in Ontario is $(25\sim 103)\times 10^{-6}$, which is the same as the grade of Sc_2O_3 in the Oka carbonate-type antimony deposit in Quebec.
South Africa	The uranium quartz conglomerate contains high enthalpy, and the grade of Sc_2O_3 in the uranium ore is $(60\sim 100)\times 10^{-6}$.

表 2 我国钪资源的主要分布^[13]
Table 2 Main distribution of scandium resources in China^[13]

Mineral name	Distribution of scandium resources
Bauxite, phosphorite rock	The Sc_2O_3 is mainly distributed in the north of the North China Platform and the Yangtze Platform. The grade of Sc_2O_3 in bauxite is about $(40\sim 150)\times 10^{-6}$.
Vanadium-titanium magnetite	The grade of Sc_2O_3 in Panzhihua vanadium-titanium magnetite ultramafic rock and mafic rock is $(13\sim 40)\times 10^{-6}$, and helium mainly occurs in titanium ordinary pyroxene, ilmenite and titanomagnetite.
Tungsten	The South China porphyry type and quartz vein type tungsten ore have a high content of strontium, and the grade of Sc_2O_3 in the wolframite is generally $(78\sim 377)\times 10^{-6}$.
Rare earth mine	The average grade of Sc_2O_3 in the surrounding rock of the Baiyun Obo iron, strontium and rare earth polymetallic deposit in Inner Mongolia is 50×10^{-6} , while the grade of Sc_2O_3 in the ore is $(40\sim 160)\times 10^{-6}$.

表 3 2020 年全球钪应用及需求量预测表^[7]
Table 3 Global scandium application and demand forecast table of the world in 2020^[7]

Demand application		Production volume/($\times 10^6$)	Unit demand/g	Total demand/t
Mature application area	Bicycle frame	40	6	240
	Ski shoes	60	0.5	30
	Firearms	6	2	12
	Baseball pole	5	1	5
	Softball bat	7	0.7	4.9
	Bicycle parts	9	0.4	3.6
	Hockey stick	4.5	0.5	2.25
Emerging demand	SOFC	3	70	210
	Airliner	0.002	90000	180
	Military aircraft	0.002	20000	40
Future demand	Light car	100	500	50000

钪产品主要用于 Al-Sc 合金材料、钪钠卤(HID)灯、固体氧化物燃料电池(SOFC)等。Al-Sc 合金主要用于体育用品生产、汽车和航空航天工业。含钪锆基固体电解质功率密度更高,使 SOFC 反应温度随之下降。含钪激光器可被用于国防和医疗领域。钪同位素是炼油工业中常用的示踪剂。国际阿达玛斯情报研究中心将钪的应用分为目前较为成熟的应用、新兴应用和未来需求三种类型,未来国际上对钪需求量巨大。表 3 为 2020 年全球钪应用及需求量预测^[7]。

3 钪资源的提取技术

近些年来,国内外对钪的提取研究从未中断过,钪的提取方法也逐渐多样化、简易化、清洁化,其中,湿法冶金的方法占据了主导地位。从原料上看,钪产品主要来源于二次资源的回收,如钛白废酸、锆英石、赤泥、钨渣等。

3.1 钛白废酸提钪

我国 Sc_2O_3 大多来自于钛白生产企业。目前,硫酸法仍然是我国钛白工业的主要工艺,每生产 1 t TiO_2 将产生 $5\sim 10\text{ m}^3$ 的钛白废酸(质量分数 15%~20%)。若以 2018 年国内硫酸法钛白粉年产量约 300 万吨计算,全年废酸产量高达 1500 万~3000 万吨。其中 Sc 平均质量

浓度约为 10~20 mg/L, 是良好的富钪二次资源, 国内外从中提取钪主要采用溶剂萃取法^[14,15]。

传统的钛白废酸提钪工艺流程如图 1 所示^[16], 采用 HCl 洗涤 Fe 和 Mn 等杂质元素, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 15 级逆流洗涤除 Ti, 多以 P204+TBP 为萃取剂萃取钪, 反萃液经多次 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀及煅烧制得 Sc_2O_3 。尽管 Sc 的回收率大于 70%, 但该工艺会产生大量难以处置的低浓度废酸, 且洗涤成本过高, 经济性不好。

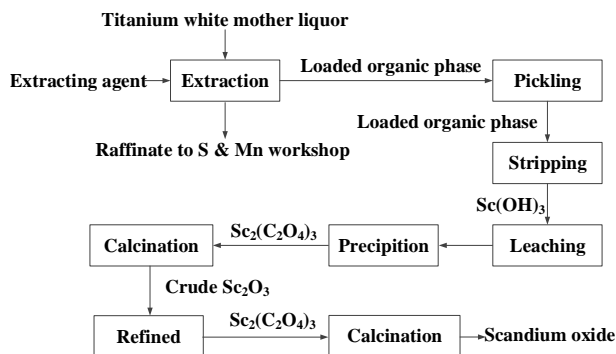


图 1 传统钛白废酸提钪工艺流程^[16]

Fig.1 Traditional process flow for extraction scandium from titanium white waste acid^[16]

近年来出现了很多钛白废酸提取钪的新工艺、新技术。在钛白废酸提钪众多新工艺中, 刘卫等^[17]采用的串级萃取方法尤为突出, 工艺流程如图 2 所示。以传统的 P204, TBP 及煤油为有机相, 硫酸和双氧水为洗涤剂, 串级萃取与洗涤, 负载有机相不经过反萃再次进入萃取段萃取钪, 通过串级循环萃取, 钪能置换有机相中的其他稀土元素, 减少反萃次数, 提高钪富集率, 氧化钪相对纯度从不经串级循环萃取的 99.5% 提升至二次串级循环萃取的 99.95%。此外, 还对钛白废酸提钪过程中钪钛分

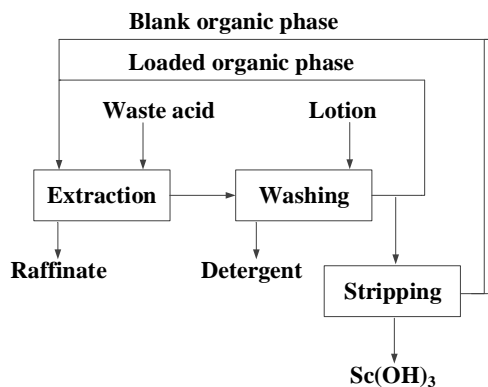


图 2 串级循环萃取钪工艺流程^[17]

Fig.2 Process flow for cascade cycle extraction of scandium^[17]

离及钪钪分离做了研究, 发现在硫酸中加入双氧水对除钛有积极作用, 而氢氟酸洗涤负载有机相则对除钪具有明显的效果^[18,19]。

袁海滨等^[20]也对传统的钛白废酸提钪进行了改进。通过正交实验, 一次萃取确定 Sc 质量浓度为 12 mg/L 时, 最佳萃取剂组成为 10.83% P204+5.83% TBP+煤油, 相比(O/A)为 1:21。负载有机相经一次反萃后, 再加入少量助萃剂进行二次萃取以提高选择性, 相比为 1:5, 经该步骤进一步除去 Ti, Fe 等杂质, Sc/Ti 分离系数达 124811.9, Sc/Fe 分离系数也达到了 8202.06, 有机相再经反萃和化学精制得到氧化钪。该工艺取消了 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 洗 Ti 的步骤, 缩减了工艺流程, 提高了钪回收率和提取过程的经济性。卢阶主等^[21]开展了硫酸法钛白废酸一次萃取提 Sc-水解除钛-二次萃取富集 Sc 的工业研究, 同样以 P204-TBP-煤油为萃取体系。富集过程中钪回收率可达 83.48%, 粗钪的钪含量可达 36.2%。粗钪经萃取法或复盐沉淀、重结晶、草酸沉淀等提纯可进一步提纯至 99.9%, 工艺流程如图 3 所示。

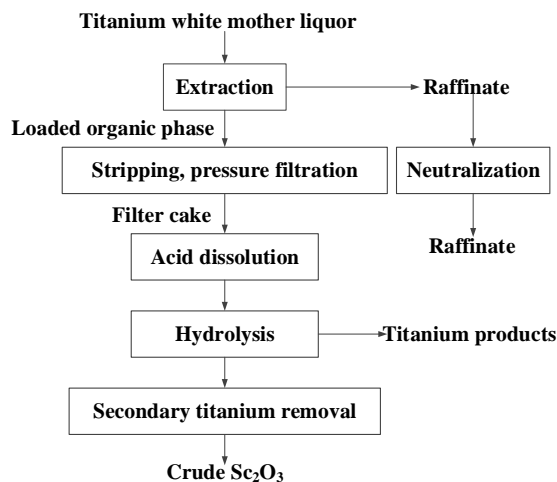


图 3 钛白废液萃取富集钪工艺流程^[21]

Fig.3 Process flow for extracting and enriching scandium from titanium white waste liquid^[21]

在以上针对传统钛白废酸提钪改进工艺中, 串级萃取法工艺简单, 生产成本与传统钛白废酸提取钪相比大幅降低, 氧化钪纯度也显著提升。袁海滨等^[20]提出的改进工艺通过省去硫酸+双氧水洗涤钛步骤缩短了工艺流程, 降低了成本并提高了钪的综合回收率。与传统萃取法在一次萃取后连续十几级洗钛、铁相比, 卢阶主等^[21]的改进工艺流程缩短, 成本降低, 但钪的综合回收率仍有待提高。改进工艺均通过缩短流程降低了提取成本, 并在一定程度上提高了钪的回收率和产品纯度。但萃取

体系仍采用传统的 P204+TBP+煤油,不能彻底解决萃取体系固有的乳化、三相等问题。

3.2 赤泥提钪

赤泥为来自铝土矿冶炼 Al_2O_3 过程的污染性废渣,也是一种重要的二次矿产资源。赤泥中不仅含 Ca, Al, Fe 等元素,还包括 Sc, Y, Ti, V 等众多稀贵金属元素^[22];工业上多采用强酸浸出技术进行提取^[23,24]。赤泥提钪的传统工艺流程如图 4 所示。赤泥经高浓度酸浸出,其中钪的浸出率较高,但铁、铝、钛等杂质金属离子也会溶解至酸溶液中,因此需采用溶剂萃取技术进一步分离浓缩提纯钪。

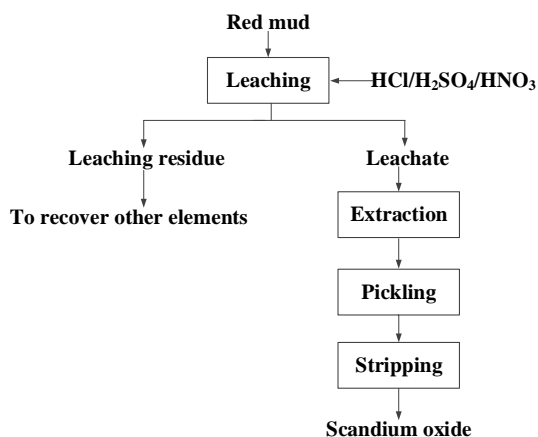


图 4 传统赤泥提钪工艺流程

Fig.4 Traditional process flow for scandium extraction from red mud

传统的赤泥浸出工序中,由于硝酸具有强腐蚀性且不利于后续提取,因此逐渐用盐酸或硫酸浸出,大量杂质进入浸出液中使产品提纯困难。徐璐等^[25]用硫酸浸出赤泥,采用铁粉还原-萃取-二级反萃工艺提取钪,当萃取时间 5 min, P204 浓度 10%, 相比 $\text{O/A}=1:15$ 时,钪萃取率可达 99.27%。以 2.5 mol/L NaOH 溶液作为反萃剂, $\text{O/A}=1:1.5$, 于 95℃ 至水相微沸连续进行 2 次反萃实验,钪的富集率和反萃率分别达 0.86% 和 98.34%。该工艺首先将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 避免了萃取剂对铁杂质的萃取,实现了钪、铁的高效分离,但原液中钛的分离没有得到有效实现。Ongghena 等^[26]使用硫化-焙烧-浸出法并以疏水型离子液体 $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 萃取赤泥硫酸浸出液中的钪,得到负载 Sc 的离子液相,用盐酸洗涤共萃的杂质离子,用硫酸脱除纯化的钪,最终使用钠沉淀法将硫酸纯化的 Sc 沉淀富集。过程中酸水消耗量较少,离子液体作为一种新型绿色溶剂,具有优于传统萃取溶剂的突出性质,如难挥发性、高稳定性、强极性等。张江

娟等^[27]报道了对赤泥 HCl 浸出液中 Fe, Al, Ti, Zr 等杂质的去除,首先通过加入 3% H_2O_2 +3 mol/L H_2SO_4 溶液将 Ti 转化为不被 P507 萃取的 H_2TiO_4 , 而后用 P507 萃取钪,用 HCl 和去离子水洗涤有机相,洗去共萃的 Fe 和 Al,用 HF 脱除 Zr,最终所得产品中 Sc_2O_3 质量分数为 96.25%。杂质脱除后的产品比不经除杂所得产品的纯度高,但体系中可能会引入氟离子,对环境造成影响。除在硫酸和盐酸中进行浸出以外,还可以用磷酸浸出。Li 等^[28]以从铝土矿渣中提取的浸出渣作为富钪原料,通过磷酸浸出,调节 pH 后用 P204 萃取钪。研究表明,在该体系下,与盐酸、硫酸、硝酸相比,磷酸对 Sc 与其他主要组分的分离选择性更高。工艺流程如图 5 所示。

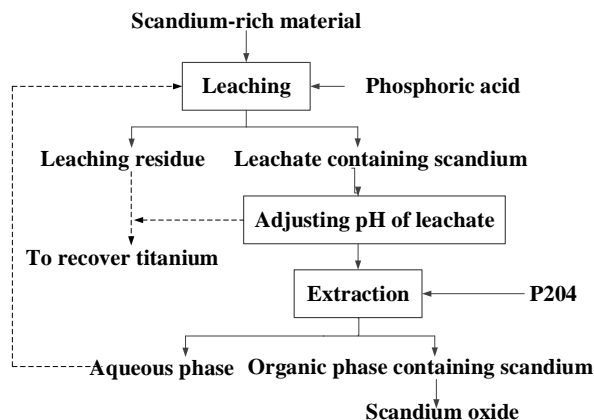


图 5 从富含钪的物质中提取钪的方法^[28]

Fig.5 Method for extracting scandium from scandium-rich substances^[28]

综合来看,未来国内外炼铝所产生的赤泥矿量仍将很大,目前赤泥提钪中的浸出技术已经成熟且满足要求,但萃取法提取钪的过程中杂质脱除和产品纯度问题仍不能得到有效解决,离子液体类萃取剂可能在未来更具优势^[29],盐酸、硫酸或磷酸体系下浸出及短流程清洁提取应该是未来赤泥提钪的发展方向。

3.3 锆冶炼过程提取钪

锆英石作为制备锆及其化合物的主要原料,其中常伴生有钪元素^[30]。以锆英石制备氧氯化锆时主要采用氢氧化钠碱熔法,在制备氧氯化锆的过程中,Sc 几乎全部进入氧氯化锆结晶母液中,含量大多在 0.4~1 g/L 范围内,远高于硫酸法制钛白粉水解母液中 Sc 的含量。传统的提取方法如图 6 所示:先用第一萃取剂除 Fe, U, 得到含 Sc 萃余液。随后加入浓 H_2SO_4 , 再以第二萃取剂萃取 Sc, 含 Sc 萃取物经多级洗涤后除去杂质金属元素,用 NaOH 溶液反萃得到 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 。最终经酸液溶解、

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀和煅烧等步骤即可得到产品 Sc_2O_3 。由于氯化锆结晶母液为盐酸体系, 萃取过程中需要将盐酸体系转为硫酸体系, 过程冗长, 需消耗大量硫酸, 所得氧化钪仍需进一步净化除杂^[31]。因此, 需要制备或寻找新型高效萃取剂及开发新工艺解决以上问题。

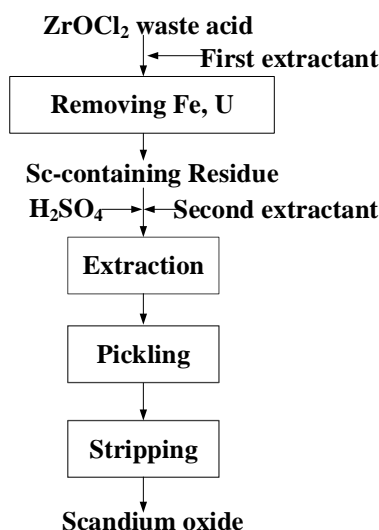


图 6 氧氯化锆结晶母液提取钪的工艺流程
Fig.6 Process flow for extracting scandium from ZrOCl_2 crystallization mother liquor

刘荣丽等^[32]采用 N235+仲辛醇+煤油体系对氧氯化锆结晶母液进行预处理, 首先通过萃取除去了 Fe, U 等杂质, 再以 30% P204 萃取母液中的钪, 萃余液转为硫酸体系后用 4.5 mol/L H_2SO_4 +1 mol/L H_2O_2 +0.4 mol/L HF 混合液洗涤除杂, 以 2.5 mol/L NaOH 溶液作反萃剂, 经传统的酸溶、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀、煅烧步骤, 由钪反萃物转化得到 Sc_2O_3 。该工艺 Sc 损耗较少, Sc 单级萃取率大于 99%, Sc_2O_3 纯度约为 98%, 与传统提取方法相比, 大幅缩短了工艺流程, 降低生产成本, 但洗涤除杂步骤仍需进一步精简。Fujinaga 等^[33]采用气相氧化法制备了 DT-8 磷酸, 用于从锆基材料中萃取 Sc, Sc 的萃取率随气相氧化时间延长而增加, 用 3 mol/L HCl 可较容易地从负载有机相中分离出 Sc, 该方法可实现一次分批萃取及 Sc 与 Zr, Ti, Y, Al 的分离。该方法中, 钪与杂质元素的分离效果较好, 反萃简单, 大幅缩短了提取步骤, 该新型萃取剂可考虑用于氧氯化锆结晶母液提取钪过程中。

值得一提的是, 对于锆化学品, 由于锆英石中天然存在一些 Th, U 等放射性元素, 而氧化钪制备前大多要经过煅烧过程。因此, 在除去 Zr, Fe 等杂质元素的同时, 放射性元素的迁移路径需重点关注, 以防对产品或环境造成危害。

3.4 钨渣提钪

钨渣是钨湿法碱处理冶炼所产生的废渣, 其中含 Sc, Fe, Mn, Nb, Ta 等诸多元素, Sc 的质量分数为 0.2%~0.4%, 因此是提取和生产 Sc_2O_3 的重要原料之一。但若从中提取钪同样需要与众多杂质元素分离。从钨渣中提取钪的典型工艺流程图如图 7 所示, 主要分为三道工序: 硫酸浸出、P204 溶剂萃取及草酸沉淀提钪^[34]。

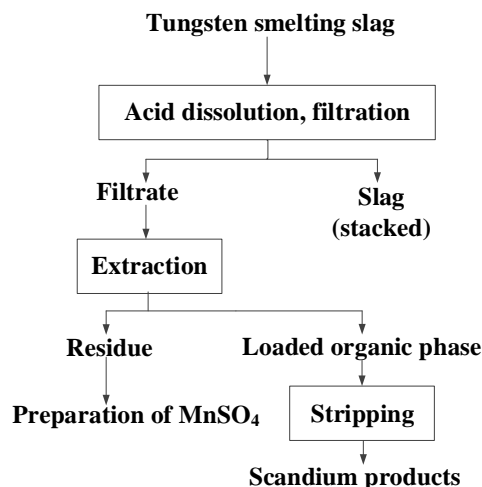


图 7 从钨铁锰冶炼渣中回收钪的工艺流程^[34]
Fig.7 Process flow of scandium recovery from tungsten, iron and manganese smelting slag^[34]

杨革^[35]采用 7% P204+3% TBP 逆流 4 级协同萃取钨渣中的 Sc, 经 H_2SO_4 洗涤、NaOH 反萃及 HCl 溶解, 调节溶液 pH 值为 6, 以 Na_2HPO_4 除去杂质 Ca, 再经 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀、煅烧后得到粗 Sc_2O_3 。最后经苦杏仁酸除钼, 苯甲酰基代吡唑酮(PMBP)和苯除稀土(RE)及进一步纯化等步骤得到纯度 99.99% 以上的纯氧化钪, 但实际回收率偏低, 仅约 45%。刘彩云等^[36]对此进行了改进, 选用廉价的国产 N1923 萃取剂, 以浸出-还原-萃取-沉淀技术回收钨渣硫酸浸出液中的钪, 钪总萃取回收率达 92.33%。以铁粉还原 Fe^{3+} , 而 Fe^{2+} 不被 N1923 所萃取, 实现了钪、铁的有效分离。该步骤与徐璐等^[25]赤泥提钪类似, 解决了 Fe^{3+} 与钪竞争萃取的难点, 也减轻了后续除杂的困难。钨渣中的杂质元素很多, 在选用萃取剂和开发新工艺的过程中, 遇到的困难也会相应增多。钨渣可采用 HCl 或 H_2SO_4 浸出, 由于用 H_2SO_4 更加环保且成本更低, 故硫酸体系下采用溶剂萃取的方法提取钪的工作值得国内外研究者关注。

3.5 其他原料中提取钪

除从以上二次资源原料中提取钪, 还可从白云鄂博

钽铌尾矿、铀钍矿等矿渣浸出液中提取。

白云鄂博各类矿石中普遍含钪, 经处理后的尾矿中钪品位可达 0.04%, 有很高的提钪价值。马升峰等^[37]采用除杂-富集-提纯-沉淀-焙烧工艺从白云鄂博选铌尾矿浸出液中提取高纯氧化钪, 首先采用 TBP 萃取法先将铁去除, 然后采用 P507 对 Sc 进行萃取富集, 萃取率大于 99%, NaOH 溶液反萃得到 Sc 富集物, 盐酸溶解后得到 ScCl₃ 溶液, 再用 P350 进一步萃取提纯, 除杂后可得纯度为 99.99% 的 Sc₂O₃ 产品。Lash 等^[38]报道了铀矿石提钪技术, 铀矿石经压碎、研磨后用 H₂SO₄ 浸出, 用 0.1 mol/L 十二烷基磷酸从中完全提取铀, 钪、钍、钽与铀共萃取, 但以 10 mol/L 盐酸反萃时, 除铀外其余元素仍留在有机相中。利用氢氟酸沉淀钪、钍的有机排放流回收了积累的钪、钍。在 75~90℃ 下的 15% NaOH 溶液中溶解 4 h, 形成氢氧化钪沉淀。草酸沉淀钪, 使其与共溶的铀等离子分离, 得到含 99.5% Sc₂O₃ 的产品。该工艺流程较长, 包含多步沉淀、溶解过程, 且氢氟酸的应用污染环境。从铀矿石中提取钪的技术受限于环境问题, 一直未能实现大规模应用。

4 不同萃取剂体系提钪效果评价

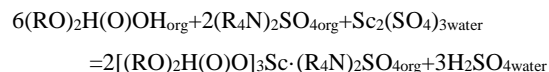
无论从何种材料中提取钪, 溶剂萃取均起关键作用, 而就萃取剂体系而言, 按照萃取剂种类, 钪的溶剂萃取可分为如下几种体系, 其中以酸性膦类萃取剂为基础的协同萃取体系是钪萃取工作中的主要萃取剂体系。

4.1 P204 体系

综上所述, P204 体系是萃取提钪的优选体系, 这是由于 P204 对 Sc 元素具有天然的亲和能力。

但以 P204+TBP+煤油为萃取体系从水解含 Sc 废酸萃取 Sc 时, 容易出现三相问题。为此, 满露梅等^[39]在有机相中添加苯乙酮, 组成三元协萃体系, 油液相分相速度较快。萃取剂选 12% P204+5% TBP+3% 苯乙酮+80% 煤油, 钪、钽萃取率分别平均为 91.7% 和 0.69%, 钪、钽分离效果较好。苯乙酮可抑制铁萃取, 且实现了分相快、界面清晰、防止三相问题的目的, 但苯乙酮属于中等毒性有机物, 对环境和人体有一定影响。钛白废酸与赤泥中均富含钪资源, 为更好地提高资源利用率, 樊艳金等^[40]将二者联合提取 Sc₂O₃, 赤泥在钛白废酸中浸出, 一次萃取体系为 16% P204+4% TBP+80% 煤油, 有机相与浸出液相比(O/A)为 1:25, 碱反萃后硫酸溶解。然后进行第 2 次萃取, O/A 为 1:2, 经 H₂SO₄ 洗涤和碱液反萃等工序, 最终可得纯度为 99.99% 的 Sc₂O₃, 钛白废酸和赤泥中的 Sc 经联合萃取, 回收率分别可达

93.3% 和 57.8%。由此可见, 成熟的 P204 萃取体系可在新型的联合工艺中继续发挥萃取率高等独有的优势。Stepanov 等^[41]以 P204+MTAA 协同萃取的方法对钛磁铁矿硫酸浸出液中的钪进行提取, 萃取机理如下:



以碱-碳酸盐体系即 12% Na₂CO₃+1% NaOH 作反萃剂从负载有机相中提取钪, 使之转化成固体, 实现了钪元素富集。由此判断, 阴离子和阳离子交换萃取剂的混合使用不仅改善了有机相金属的反萃过程, 还提高了其各自的萃取性能。

工业生产中, 通常采用多级盐酸洗涤的方式将钪渣中的磷酸钪溶解并回收: ScPO₄+3HCl=ScCl₃+H₃PO₄。吴希桃等^[42]对钪渣洗水中 Sc 与 P 的分离进行了研究, 结果表明, P204 萃取体系为分离 Sc、P 的最佳体系, 料液酸度选 5.4 mol/L 为宜, 理想的有机相成分为 25% P204+4% TBP+71% 煤油。

针对萃取提 Sc 过程中的乳化问题, 谢营邦等^[43]研究了乳化问题出现的原因与解决方法。研究表明, 废酸中的固体颗粒会直接促进萃取过程中的乳化现象, 而 TBP 协萃体系可最大程度减轻乳化问题, 在萃取实验前应进行预处理即自然沉降、过滤等过程。

P204 体系作为传统的提钪萃取剂, 在各类原料提钪过程中广泛使用, 具有价格低廉、钪萃取率高的优点, 有利于钪的提取, 但反萃困难、易乳化等缺点也很明显, 通常通过与其他萃取剂组成协同萃取或添加改质剂以减轻以上缺点带来的负面影响, 可以预见, P204 体系仍将是未来很重要的萃取钪的体系。

4.2 P507 体系

P507 与 P204 相比, 由于取代基的极性效应, 萃取能力较弱。李望等^[44]采用 P507 选择性萃取分离赤泥硫酸浸出液中的钪, 分析了钪萃取热力学及钪铁萃取分离动力学特征, 酸浸液中钪质量浓度约为 12 mg/L。研究表明, 当溶液 pH 值为 0.6, 震荡时间 6 min, P507 浓度为 8%, 相比 O/A=1:15 时, 钪萃取率可达 99%, 且 Sc、Fe 分离效果最佳。作为酸性萃取剂, 常与改质剂联合, 可提高反萃率。针对模拟赤泥浸出液, Liu 等^[45]发现在 P507 萃取体系中加入异辛醇可提高 Sc 的萃取率。用硫酸从负载有机相中反萃 Sc 的最大反萃率可由 10% (不含异辛醇) 提高到 99% (含 15% 异辛醇), 并降低了其他元素的萃取率, 得到 P507 在硫酸体系下萃取钪为两种截然不同的萃取机理: 阳离子交换(低酸体系)和溶剂配位(高酸体系)。由此可见, P507 体系更适合用于硫酸体系中,

与 P204 相比,反萃相对容易,同样会是未来重要的钪萃取剂。

4.3 Cyanex 体系

近年来, Cyanex 系列萃取剂被重点关注,旨在提高传统 P204, P507 等磷酸萃取剂的溶剂萃取性能。Cyanex 572 是一种新型的高度稳定磷基螯合萃取剂, Nie 等^[46]研究了以 Cyanex 572 从钨渣浸出液中提取 Sc, 发现在盐酸介质中 Cyanex 572 萃取钪遵循阳离子交换的机理,可归纳为 $M^{3+}_{(aq)} + 3HL_{(org)} = ML_{3(org)} + 3H^+$ 。通过对比实验发现,与 Cyanex 923, P507, TBP 相比, Cyanex 572 萃取钪的能力不是最强的,但对钪的选择性最好,回收率最高,是较合适的萃取剂。Hu 等^[47]发现在低 H_2SO_4 浓度下, Cyanex 272 和 Cyanex 923 的混合物对赤泥盐酸浸出液中的 Sc(III) 具有明显的协同萃取作用,且通过红外分析了萃取机理,最终确定了反应式: $Sc^{3+} + (HL)_2 + B_{(o)} + SO_4^{2-} = Sc(HL)_2B(SO_4) + H^+$, 确定萃合物的形式为 $Sc(HL)_2B(SO_4)$, 最终得出三种酸对钪的反萃性能大小为 $H_2C_2O_4 > H_2SO_4 > HCl$ 。

刘川楹等^[48]系统对比了 Cyanex 923, P507, 环烷酸在硫酸体系中对 Sc 的萃取、分离和反萃。最终发现 Cyanex 923 在高酸度下可完全萃取 Sc, 而环烷酸和 P507 则在低酸度下萃取率较高。3 种萃取剂中仅有 Cyanex 923 中的 Sc 能被有效反萃。因此,推断 Cyanex 923 更适合从含 Sc 二次资源浸出液中分离回收 Sc, 在酸液浓度为 0.4 mol/L 时反萃率最大。

Cyanex 萃取体系比传统 P204, P507 体系有更加稳定优异的性质,使钪的反萃更容易,减小了回收过程中除杂难度,节省提取成本。其中, Cyanex 572 作为一种新型 Sc 萃取剂,对钪的提取性能很高,未来应用前景良好。

4.4 其他萃取体系

Goto 等^[49]发明了一种从氧化镍矿石湿法冶金过程中产生的含钪酸性溶液中分离铁等杂质来净化钪的方法,研究发现通过使用含磷酸基萃取剂和中性萃取剂的混合萃取技术,可选择性提取复杂溶液体系中的钪。Duyvesteyn^[50]提出了一种从铜矿石中提取钪的方法,先将矿渣浸出,胺基离子交换树脂与得到的浸出液混合反应,钪选择性地萃取自树脂中,然后用 $MgCl_2 + HCl$ 作反萃剂从负载树脂中反萃钪。使用萃余液重新制浆,可节约过程成本。离子交换法基于树脂官能团较强的结合能力和良好的选择吸附性能,可将钪与杂质有效分离,其在本质上与溶剂萃取是一致的。Kostikova 等^[51]系统研究了三烷基膦氧化物(TRPO)作萃取剂从不同酸体系

下萃取钪的行为,以评价该萃取剂用于不同介质中钪预富集的可能性。研究表明,从含 2 mol/L 盐酸的溶液中可很好地提取钪,但在这些条件下,钪从钽、锆和铪中分离的效率较低。硝酸浓度为 0.5~1 mol/L 时,从硝酸溶液中回收钪可使其与锆、铪分离;但在所有 HNO_3 浓度范围内钪均被共萃取。在所有浓度范围的硫酸体系中萃取回收 Sc, Fe 和 V 不被萃取; H_2SO_4 浓度为 2~5 mol/L 时, Ti, Zr 共萃取, Zr 的除杂可在稀 H_2SO_4 反萃 Sc 的阶段进行。由此可见, TRPO 更适用硫酸体系,但在特定浓度范围内,硝酸体系也有较好的提取分离效果。

5 结语与展望

综上所述,在各类溶剂萃取提钪技术或工艺中, P204-TBP-煤油萃取体系仍占主要地位。其中, P204 萃取钪的能力较强,但其选择性相对较差,易出现三相问题;料液酸度低于 3 mol/L 时,萃取反应为阳离子交换机制,随酸度增加,逐渐变化为溶剂化机理; TBP 协同萃取可在一定程度上减轻乳化、三相现象,但仍不能从根本上解决问题。P507 更适合在低酸度料液中对钪进行萃取,因为此时反应选择性更好。Cyanex 萃取体系凭借较高的选择性和反萃率逐渐被关注,成为未来钪萃取的一个重要研究方向。另外,各种萃取剂在盐酸、硫酸、硝酸及磷酸体系下也有各自不同的性质和优缺点,需要根据各类原料本身性质及处理过程的不同,选择对应的提取工艺技术,不断提高钪的回收率。

不断开发选用高效萃取剂及清洁-短流程萃取提纯工艺,以最大限度降低提钪成本,仍是今后研究的主要趋势。而其他新型高效萃取剂的开发及探究也同样具有深远的意义。另外,有机萃取体系的环境问题较突出,在高效、合理利用资源的前提下,还需做到绿色、清洁、循环提取,实现生态环境与经济技术的协同友好发展。

参考文献

- [1] 于晴. 基于三烷基氧化膦从硫酸体系中分离钪的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2019: 3-7.
Yu Q. Study on recovery of scandium from sulfuric acid medium based on trialkyl phosphine oxide [D]. Nanning: Guangxi University, 2019: 3-7.
- [2] Davris P, Balomenos E, Panias D, et al. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid [J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 125-135.
- [3] Moon J, Yamada E, Nishihama S, et al. Separation of scandium from yttrium in aqueous chloride media by solvent extraction with an acidic phosphinate extractant [J]. Solvent Extraction Research and Development, Japan, 2019, 26(2): 99-104.

- [4] Zhang N, Li H X, Liu X M. Recovery of scandium from bauxite residue—red mud: a review [J]. *Rare Metals*, 2016, 35(12): 887–900.
- [5] 赵宏军, 陈秀法, 李娜, 等. 全球钪资源供需分析及对策建议 [J]. *中国矿业*, 2019, 28(4): 57–62.
Zhao H J, Chen X F, Li N, et al. Analysis of the global distribution of scandium resources supply and demand status and suggestions [J]. *China Mining Magazine*, 2019, 28(4): 57–62.
- [6] Akcil A, Akhmediyeva N, Abdulvaliyev R, et al. Overview on extraction and separation of rare earth elements from red mud: focus on scandium [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2018, 39(3): 145–151.
- [7] 孙军, 刘云龙, 崔滔. 我国钪矿资源概况及产业发展建议 [J]. *资源与产业*, 2019, 21(2): 74–79.
Sun J, Liu Y L, Cui T. Introduction to China's scandium resource and suggestions on its industrial development [J]. *Resources & Industries*, 2019, 21(2): 74–79.
- [8] 董方, 高利坤, 陈龙, 等. 钪的资源及回收提取技术发展现状 [J]. *矿产综合利用*, 2016, (4): 21–26.
Dong F, Gao L K, Chen L, et al. Scandium resources and status of scandium extraction and recycling technology [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016, (4): 21–26.
- [9] Zhou H L, Li D Y, Tian Y J, et al. Extraction of scandium from red mud by modified activated carbon and kinetics study [J]. *Rare Metals*, 2008, 27(3): 223–227.
- [10] Cui H M, Chen J, Li H L, et al. High-performance polymer-supported extractants with phosphonate ligands for scandium(III) separation [J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(7): 2479–2489.
- [11] Wang W, Cheng C Y. Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: a review [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2011, 86(10): 1237–1246.
- [12] Paul A L D, van der Ent A, Erskine P D. Scandium biogeochemistry at the ultramafic Lucknow deposit, Queensland, Australia [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 204: 74–82.
- [13] 刘云峰, 唐娴敏, 陈滨. 金属钪资源及我国回收利用技术 [J]. *湖南工业大学学报*, 2014, 28(2): 56–61.
Liu Y F, Tang X M, Chen B, et al. Metal scandium resources and recycling technology in China [J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2014, 28(2): 56–61.
- [14] Qiu H B, Wang M L, Xie Y M, et al. From trace to pure: recovery of scandium from the waste acid of titanium pigment production by solvent extraction [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 121: 118–124.
- [15] 袁江涛. 云南某公司钛白废酸提钪工艺研究 [J]. *矿产与地质*, 2017, 31(3): 636–640.
Yuan J T. Scandium extraction process of titanium white waste acid from a certain company in Yunnan [J]. *Mineral Resources and Geology*, 2017, 31(3): 636–640.
- [16] 何林生. 钛白废酸提钪及钪的应用 [J]. *杭州化工*, 1991, (2): 21–22.
He L S. Extraction of scandium from titanium dioxide waste acid and its application [J]. *Hangzhou Chemical Industry*, 1991, (2): 21–22.
- [17] 刘卫, 何捍卫, 杨洪, 等. 串级循环萃取在钛白废酸提钪工艺中的应用 [J]. *稀土*, 2018, 39(2): 90–95.
Liu W, He H W, Yang Y, et al. Study on counter-current circulating extraction of scandium from titanium dioxide waste acid [J]. *Chinese Rare Earths*, 2018, 39(2): 90–95.
- [18] 刘卫, 尹志芳, 李国高, 等. 钛白废酸提钪工艺中除钪的研究 [J]. *稀土*, 2016, 37(6): 86–89.
Liu W, Yin Z F, Li G G, et al. Removal of titanium in process of scandium extraction from titanium dioxide waste acid [J]. *Chinese Rare Earths*, 2016, 37(6): 86–89.
- [19] 刘卫, 杨洪, 崔小震. 钛白废酸提钪工艺中钪分离的研究 [J]. *稀土*, 2014, 35(6): 79–83.
Liu W, Yang Y, Cui X Z. Separation of zirconium and scandium in process of scandium extraction from titanium dioxide waste acid [J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(6): 79–83.
- [20] 袁海滨, 廖军, 乐晓兵, 等. 提高钛白废酸提钪萃取选择性的研究 [J]. *无机盐工业*, 2014, 46(12): 61–63.
Yuan H B, Liao J, Yue X B, et al. Study on improving the extraction selectivity of scandium from titanium dioxide waste acid [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2014, 46(12): 61–63.
- [21] 卢阶主, 张亮玖. 硫酸法钛白废液萃取富集钪 [J]. *山西冶金*, 2019, 42(2): 10–12.
Lu J Z, Zhang L J. Extraction and enrichment of scandium from titanium white waste liquid by sulfuric acid method [J]. *Shanxi Metallurgy*, 2019, 42(2): 10–12.
- [22] Ghosh I, Guha S, Balasubramaniam R, et al. Leaching of metals from fresh and sintered red mud [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 662–668.
- [23] Borra C R, Pontikes Y, Binnemans K, et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 76: 20–27.
- [24] 池丕华, 赵孟珊, 刘丹丹, 等. 赤泥硫酸浸出液中钪的萃取试验研究 [J]. *黄金*, 2016, 37(2): 56–58.
Chi P H, Zhao M S, Liu D D, et al. Experimental study on the extraction of scandium from the sulfuric acid leach solution of red mud [J]. *Gold*, 2016, 37(2): 56–58.
- [25] 徐璐, 罗宇智, 史光大. 从赤泥硫酸熟化浸出液中预富集钪 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018, (11): 39–41.
Xu L, Luo Y Z, Shi G D. Scandium pre-enrichment from red mud sulfuric acid curing leaching solution [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2018, (11): 39–41.
- [26] Onghena B, Borra C R, Van Gerven T, et al. Recovery of scandium from sulfation-roasted leachates of bauxite residue by solvent extraction with the ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 176: 208–219.
- [27] 张江娟, 张彩霞. 含钪料液中杂质的去除 [J]. *湿法冶金*, 2006, 25(4): 202–204.
Zhang J J, Zhang C X. Removal of impurities from leaching solution containing scandium [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2006, 25(4): 202–204.
- [28] Li G H, Ye Q, Deng B, et al. Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 176: 62–68.
- [29] Power G, Gräfe M, Klauber C, et al. Bauxite residue issues: I. current management, disposal and storage practices [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1/2): 33–45.
- [30] Sun H Q, Song J, Sun S, et al. Decomposition kinetics of zircon sand in NaOH sub-molten salt solution [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(9): 1948–1955.
- [31] 黄奇, 张月英, 余守慧. 从锆英石提取钪的研究 [J]. *上海金属*

- (有色分册), 1989, 10(2): 36–40.
- Huang Q, Zhang Y Y, Yu S H. Study on extracting scandium from zircon [J]. Shanghai Metals (Nonferrous Fascicule), 1989, 10(2): 36–40.
- [32] 刘荣丽, 易师, 邹龙. 从氯化锆母液中回收钪的研究 [J]. 矿冶工程, 2015, 35(6): 117–119.
- Liu R L, Yi S, Zou L. Recovery of Sc from $ZrOCl_2$ mother liquor [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(6): 117–119.
- [33] Fujinaga K, Yoshimori M, Nakajima Y, et al. Separation of Sc(III) from $ZrO(II)$ by solvent extraction using oxidized Phoslex DT-8 [J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 33–36.
- [34] 周国涛, 李青刚, 刘永畅, 等. 从钨渣硫酸浸出液中萃取钪的研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(6): 1–9.
- Zhou G T, Li Q G, Liu Y C, et al. Study on extraction of scandium from sulphuric acid leaching solution of tungsten residue [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2018, 46(6): 1–9.
- [35] 杨革. 从钨渣中提取高纯氧化钪 [J]. 湖南有色金属, 2001, 17(1): 18–20.
- Yang G. Extraction of high-purity scandium oxide from tungsten slag [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2001, 17(1): 18–20.
- [36] 刘彩云, 符剑刚. 钨渣中钪的萃取回收实验研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(5): 4–8.
- Liu C Y, Fu J G. Experimental study on extraction and recovery of scandium from tungsten residue [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015, 43(5): 4–8.
- [37] 马升峰, 许延辉, 王荣, 等. 白云鄂博选铌尾矿浸出液制备高纯 Sc_2O_3 的工艺研究 [J]. 中国稀土学报, 2019, (6): 724–729.
- Ma S F, Xu Y H, Wang R, et al. Study on high purity scandium oxide from leaching solution of niobium tailings by Bayan Obo Ore [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2019, (6): 724–729.
- [38] Lash L D, Ross J R. Vitro chemical recovers costly scandium from uranium solutions [J]. Minerals Engineering, 1961, 13: 966–969.
- [39] 满露梅, 樊艳金, 黄家富, 等. 用溶剂萃取法从废酸液中分离钪、钽 [J]. 湿法冶金, 2016, 35(3): 231–234.
- Man L M, Fan Y J, Huang J F, et al. Separation of scandium, titanium from waste acidic solution by solvent extraction [J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(3): 231–234.
- [40] 樊艳金, 何航军, 张建飞, 等. 钛白废酸与赤泥联合提取氧化钪的工艺研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2015, (5): 55–57.
- Fan Y J, He H J, Zhang J F, et al. Study on technology of scandium oxide extraction from red mud and titanium white waste acid [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015, (5): 55–57.
- [41] Stepanov S I, P'ei K, Boyarintsev A V, et al. Scandium extraction from sulfuric acid solutions by mixtures of D_2EHPA and MTAA sulfate in toluene [J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2017, 51(5): 846–849.
- [42] 吴希桃, 王志坚. 钨渣洗水中 Sc 与 P 的萃取分离工艺及其机理研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(3): 1–5.
- Wu X T, Wang Z J. Study on process and mechanism of extraction separation of Sc and P in zirconium residue wash water [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2018, 46(3): 1–5.
- [43] 谢营邦, 樊艳金, 张建飞, 等. 钛白废酸萃取提钪过程中的乳化及处理 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2016, (12): 48–50.
- Xie Y B, Fan Y J, Zhang J F, et al. Emulsification and treatment during scandium extraction from titanium white waste acid [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016, (12): 48–50.
- [44] 李望, 朱晓波, 汤森, 等. 选择性萃取分离酸溶液中钪的试验与热力学研究 [J]. 中国稀土学报, 2017, 35(6): 755–760.
- Li W, Zhu X B, Tang S, et al. Experimental and thermodynamic study on the selective extraction and separation of scandium from acid solution [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2017, 35(6): 755–760.
- [45] Liu C Y, Chen L, Chen J, et al. Application of P507 and isooctanol extraction system in recovery of scandium from simulated red mud leach solution [J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(9): 1002–1008.
- [46] Nie H P, Wang Y B, Wang Y L, et al. Recovery of scandium from leaching solutions of tungsten residue using solvent extraction with cyanex572 [J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 117–123.
- [47] Hu J S, Zou D, Chen J, et al. A novel synergistic extraction system for the recovery of scandium(III) by cyanex272 and cyanex923 in sulfuric acid medium [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 233: 115977.
- [48] 刘川楹, 陈继, 邓岳峰. Cyanex923 从硫酸体系中萃取钪及其与 P507 和环烷酸的比较 [J]. 应用化学, 2018, 35(12): 1492–1496.
- Liu C Y, Chen J, Deng Y F. Extraction of scandium from sulfuric solution by Cyanex 923 and the comparison with P507 and naphthenic acid [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2018, 35(12): 1492–1496.
- [49] Goto M, Kubota F, Matsuoka I, et al. Method for purifying scandium and scandium extractant: US 16/327359 [P]. 2019–06–20.
- [50] Duyvesteyn W P C. Extraction of scandium values from copper leach solutions: US 16/198756 [P]. 2019–05–30.
- [51] Kostikova G V, Mal'tseva I E, Zhilov V I. Extraction recovery of scandium and concomitant elements with isoamylalkylphosphine oxide from different media [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 64(2): 277–282.