

铝土矿中镓的浸取工艺研究

汤艳杰¹, 贾建业¹, 刘健², 刘建朝³, 李绍卿²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640; 2. 长安大学应用化学系, 陕西西安 710054;
3. 长安大学地球科学系, 陕西西安 710054)

摘要: 采用盐酸溶液介质, 研究了从铝土矿石中浸取镓的工艺条件. 实验结果表明: 铝土矿石碎样在温度为 500 ℃ 时恒温煅烧 3 h, 然后用 6 mol/L 的盐酸浸取 12 h, 浸取的固液比为 1:2.5 的条件下, 镓的浸取率可达 94% 以上.

关键词: 铝土矿; 镓; 酸浸率.

中图分类号: TD865

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2001)03-0258-03

作者简介: 汤艳杰(1973), 男, 2000 年毕业于西安工程学院, 获理学硕士学位, 现就读于中国科学院广州地球化学研究所, 攻读矿物学、岩石学、矿床学专业博士学位.

目前, 全世界对分散元素的需求量逐年增大, 就其平均增长速度而言, 金属镓和锗最高^[1]. 镓主要用于半导体工业, 它的化合物有砷化镓、磷化镓、镓砷磷等, 20 世纪 80 年代以来, 随着科学技术的不断发展, 镓的用途越来越广. 尤其是高纯镓与某些有色金属组成的化合物半导体已成为当代通讯、大规模集成电路、宇航、能源、卫生等部门所需的新技术、新材料的支撑材料. 以 GaAs, GaP 等为基础的发光二极管, 特别是高辉度发光二极管和彩色发光二极管的发展速度相当快, 预计年增长率为 20%~30%. 金属镓作为半导体材料的基础材料, 今后的发展前景极为乐观^[2].

镓和常量元素铝的地球化学性质十分相似, 由于镓的离子半径(0.062 nm)与铝离子半径(0.057 nm)相近, 所以常与铝共生^[3]. 在表生作用过程中(风化与沉积作用), 镓和铝的含量显示出明显的正相关性, 在粘土及红土型风化壳中, 在三水型及一水型铝土矿中都是如此^[3,4]. 镓在含铝的矿物及岩石中赋存状态主要是以类质同象的形式替代铝, 也可以像铝一样, 在铝硅酸盐矿物中替代四面体中的硅, 也有少部分的镓以吸附的形式存在.

世界上约 90% 的镓作为炼铝工业的副产品获得, 其余 10% 主要是从锌冶炼残渣中回收^[1], 并开始部分从煤灰中提取^[5,6]. 20 世纪 50 年代, 山东铝

厂研制出从低品位铝土矿烧结法生产氧化铝的循环母液中提取镓工艺, 开创了我国镓的回收生产史. 20 世纪 80 年代以后, 我国又建起国际流行的氧化铝拜耳液提取镓生产线. 笔者最近了解到: 我国 6 大氧化铝厂, 只有山东铝厂一家生产镓, 年产量 4 t 左右, 郑州铝厂建有镓生产线, 但一直没有正常生产, 而且其回收率只有 30%, 大量的镓资源被废弃. 由于镓是一种价格昂贵的稀有金属, 国际市场价格 400 \$/kg^[7], 因此, 铝土矿中镓的回收问题应该引起重视.

为了提高铝土矿石中镓的回收率, 达到综合利用资源的目的. 根据前人对镓萃取的研究成果^[8~10], 本文利用煅烧活化、盐酸介质浸取等工艺, 通过一系列条件实验, 探讨了从铝土矿中浸取镓的最佳工艺条件(煅烧温度, 恒温时间, 介质浓度, 浸取时间, 固液比), 获得了满意的结果.

1 实验部分

(1) 试剂. Ga_2O_3 (99.999%), 分析纯; HNO_3 , 盐酸, 分析纯或化学纯; 二甲酚橙, 抗坏血酸均为固态, 分析纯. (2) 仪器. 721 型分光光度计、CS501 型超级恒温器、PHS-3C 精密 pH 计、高温电炉(马弗炉)、分析天平. (3) 分析方法. 二甲酚橙显色分光光度法, 具体步骤为: 移取定量含镓溶液于 25 mL 容量瓶中, 加入 1 mol/L 的 HNO_3 溶液 1 mL 和 0.01 mol/L 的

二甲酚橙溶液 4 mL, 用蒸馏水稀释至大约 20 mL, 沸水浴加热 5 min 后置于温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的恒温器内恒温 30 min 定容. 用 1 cm 比色皿在 $\lambda = 530\text{ nm}$ 处测吸光度. 若样品中铁质量分数较高时, 可加入适量(约 0.02 g)抗坏血酸防止干扰. (4) 实验方法. 取含镓铝土矿石(样品来自河南陕县杜家沟铝土矿)3 kg 左右, 在粉碎机上磨碎至粒度 200 目得实验原料. 将矿粉原料充分混合均匀, 取样品 3 份, 用原子发射光谱仪测定其镓质量分数, 作为试样样品原料的镓质量分数. 经测定, 原料矿粉平均镓质量分数为 60×10^{-6} . 取原料矿粉每份 10 g, 经高温电炉定时高温煅烧. 冷却后, 用一定浓度盐酸溶液冷浸, 然后, 过滤浸出液, 取一定量滤液定容, 测定其镓浓度, 用下式计算浸取率 E .

$$E = C \cdot V / (W \cdot a) \cdot 100\%$$

式中: C 为滤出液中的镓质量浓度($\mu\text{g/mL}$); V 为浸取液体积(mL); W 为样品质量(g); a 为样品中的镓质量分数(10^{-6}). 实验的最佳条件用浸取率 E 评价.

2 结果与讨论

(1) 铝土矿煅烧温度的选择. 用分析天平准确称取 10 g 铝土矿碎样 15 份, 置于马弗炉中煅烧, 煅烧温度分别为 100°C , 200°C , 300°C , 400°C , 450°C , 500°C , 550°C , 600°C , 650°C , 700°C , 750°C , 800°C , 850°C 和 900°C (其中 1 件不煅烧, 即为常温), 均恒温 30 min, 然后均用 6 mol/L 的盐酸溶液 25 mL 浸取 12 h, 结果见图 1. 由图 1 可知: 当在常温下不经煅烧时, 浸取率为 82.8%, 煅烧后, 当煅烧温度升高至 500°C 时达最高浸取率(94.8%), 继续升高温度, 浸取率反而下降, 温度至 900°C 时浸取率仅为 67.1%. 其原因是: 镓主要是以类质同象形式存在于铝土矿中, 亦有一部分镓以吸附形式存在于矿石粉

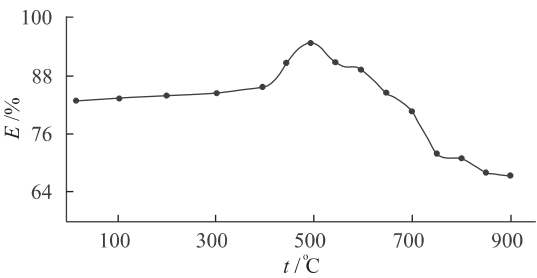


图 1 浸取率与煅烧温度关系

Fig. 1 Ratio of immersion and digestion versus calcination temperature

末表面, 易被浸取. 但位于晶格上的镓难以反应. 经煅烧后, 晶格被破坏使镓活化, 易于浸取. 但煅烧温度过高, 由于粉粒表面的烧结化, 反而阻止溶液进入, 从而使浸取困难, 煅烧温度越高, 该作用越强, 因而浸取率降低.

(2) 恒温时间的选择. 准确称取 10 g 铝土矿实验样品 5 份, 在马弗炉中煅烧, 其煅烧温度均为 500°C , 恒温时间分别为 1, 2, 3, 4, 5 h, 浸取条件同上, 浸取时间为 12 h, 分析结果如图 2a: 在 500°C 时, 恒温煅烧 3 h, 其相应的浸取率最大. 因此, 实验中试样的恒温煅烧时间应采用 3 h.

(3) 盐酸介质浓度的选择. 将 500°C 情况下, 恒温煅烧 3 h 的 10 g 煅烧样 5 份, 分别用 2, 4, 6, 8, 10 mol/L 的盐酸介质(在盐酸介质中, 镓离子以配离子 GaCl_4^- 进入溶液) 25 mL 浸取 12 h, 各取过滤液 1 mL 进行分析, 结果(图 2b)显示: 随着盐酸浓度的增加, 浸取率逐渐升高, 当盐酸浓度大于 6 mol/L 时, 其对应浸取率的增长不再明显, 所以, 结合经济因素, 6 mol/L 的盐酸介质是最佳的选择.

(4) 浸取固液比的选择. 试验还考察固液比对浸取率的影响, 分别采用 1:1~1:4 的固液比进行对比分析, 镓的浸取率见表 1. 当固液比为 1:2.5 时, 对应的浸取率最大, 可达 94.8%. 因此, 以下实验的

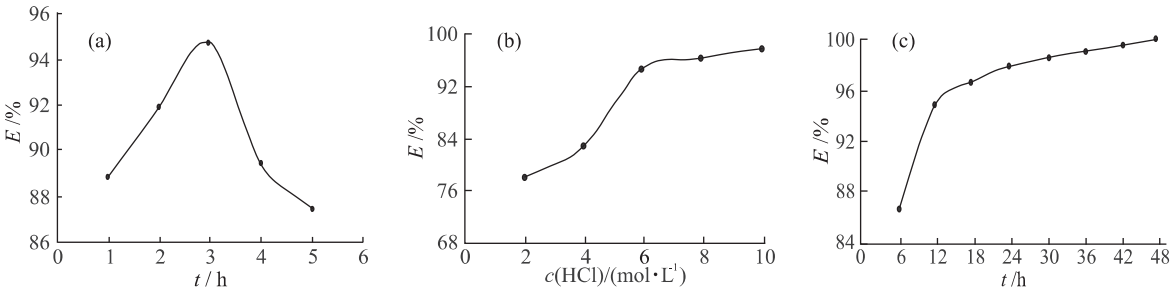


图 2 浸取率与恒温时间(a)、HCl 介质浓度(b)、浸取时间(c)的关系

Fig. 2 Ratio of immersion and digestion versus time of constant temperature (a), HCl concentration (b), time of digestion (c)

表 1 固液比对浸取率的影响数据

Table 1 Ratio of immersion and digestion versus that of solid to liquid

固液比	1 : 1	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3	1 : 4
E/%	85.7	90.8	94.8	90.8	88.1

浸取固液比均采用 1 : 2.5.

(5)浸取时间的选择. 实验方法同前, 利用在 500 ℃下恒温煅烧 3 h 的实验原料, 经 6 mol/L 的盐酸溶液浸取 6~48 h, 考察浸取时间对镓浸取率的影响. 结果(图 2c)表明: 当浸取时间大于 12 h 的时候, 浸取率大于 94%, 延长浸取时间, 浸取率可缓慢提高, 最终可近完全, 从实际应用考虑, 浸取时间定为 12 h.

3 结论

(1)根据上述实验可得出如下结论, 从铝土矿石中浸取镓的最佳工艺条件是, 铝土矿粉末样的煅烧温度应为 500 ℃, 恒温煅烧时间是 3 h, 浸取介质选用 6 mol/L 的盐酸溶液, 最佳固液比为 1 : 2.5, 浸取时间为 12 h, 浸取率可达 94%以上, 获得了一种从铝土矿石中浸取回收镓的新方法. (2)镓主要与铝土矿相伴生, 从铝土矿石中浸取回收镓是综合利用

镓资源的重要途径^[5,8]. 本实验方法简单易行、浸取率高, 因此, 可为探索提高氧化铝生产过程或高铝粘土加工过程中镓回收率的工艺流程提供线索.

参考文献:

[1] 中国地质矿产信息研究院主编. 中国矿产[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1992. 210—211.

[2] 韩杰华, 高贵超. 强化金属镓生产提高企业综合经济效益[J]. 轻金属, 1999, (8): 12—14.

[3] 陈德潜. 稀有元素地质概论[M]. 北京: 地质出版社, 1982. 58—59.

[4] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 56—69.

[5] Vlado V. Trace elements in coal II [M]. Florida: CRC Press Inc Boca Raton, 1983. 25—28.

[6] Vlado V. Trace elements in coal III [M]. Florida: CRC Press Inc Boca Raton, 1983. 60—61, 131—133.

[7] 邵志博. 中国氧化铝工业的发展方向[J]. 世界有色金属, 1999, (3): 8—13.

[8] 梁祥济, 王福生. 明矾石矿床中钒、镓萃取实验和综合利用的建议[J]. 矿床地质, 1999, 18(3): 276—284.

[9] 缪礼信, 伍先任. 溶剂萃取原子吸收法连续测定地质样品中镓、铟、铊[J]. 分析化学, 1988, 16(10): 918—920.

[10] 徐翔. 萃取镓过程的分相及传质问题研究[J]. 稀有金属, 1998, 22(1): 1—4.

STUDY ON TECHNOLOGY OF GALLIUM IMMERSION
AND DIGESTION IN BAUXITE ORE

Tang Yanjie¹, Jia Jianye¹, Liu Jian², Liu Jianchao³, Li Shaoqing²
(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Department of Applied Chemistry, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 3. Department of
Earth Sciences, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

Abstract: The effect of immersion and digestion of gallium in bauxite by HCl is studied in this paper with the results of a series of conditional experiments. The results show that under the condition of 500 ℃, samples of bauxite are calcined for three hours, then immersed in HCl solution when concentration is 6 mol/L, and digested for twelve hours, with its ratio of solid to liquid being 1 : 2.5. In this way, the ratio of digestion to total gallium in bauxite is beyond 94%.

Key words: bauxite; gallium; ratio of acid digestion.