

doi: 10.3969/j.issn.1007-7545.2016.12.008

赤泥中镓铝在常压酸法浸出过程中的行为

路坊海^{1,2}, 李安静³, 王家伟³, 赵平源³, 肖唐付², 谭德灿², 袁艺¹

- (1. 贵州理工学院 材料与冶金工程学院, 贵阳 550003;
2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;
3. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要:采用盐酸为浸取剂,研究了常压下赤泥中镓和铝的浸出行为,考察盐酸添加量、温度、时间及液固比对镓、铝浸出行为的影响。结果表明,在盐酸添加系数 1.2、浸出温度 55 °C、浸出时间 4 h、液固比 8 (mL/g)的条件下,镓浸出率高达 94.77%,铝浸出率 88.44%,浸出液含 Ga₂O₃ 3.68 mg/L、Al₂O₃ 22.73 g/L。在该试验条件下,镓与铝的浸出效率成明显的正相关性。

关键词:赤泥;酸浸;镓;铝

中图分类号:TF821 文献标志码:A 文章编号:1007-7545(2016)12-0027-04

Acid Leaching Behavior of Ga and Al in Red Mud at Atmospheric Pressure

LU Fang-hai^{1,2}, LI An-jing³, WANG Jian-wei³, ZHAO Ping-yuan³,
XIAO Tang-fu², TAN De-can², YUAN Yi¹

- (1. School of Materials Science and Metallurgical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China;
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550081, China;
3. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Leaching behavior of Ga and Al in red mud was studied at atmospheric pressure with hydrochloric acid as leachant. The effects of dosage of hydrochloric acid, temperature, time, and L/S on leaching behavior of Ga and Al were investigated. The results show that leaching rates of Ga and Al are 94.77% and 88.44% respectively, with concentrations of Ga₂O₃ and Al₂O₃ of 3.68 mg/L and 22.73 g/L in lixivium, respectively, under the conditions including acid addition coefficient of 1.2, leaching temperature of 55 °C, leaching time of 4h, and L/S=8. Leaching efficiencies of Ga and Al are in positive correlation under the test conditions.

Key words: red mud; acid leaching; gallium; aluminum

目前世界上 90% 的镓是从氧化铝生产过程中提取的^[1],在拜耳法氧化铝生产工艺中,铝土矿伴生的镓约有 70% 随 Al₂O₃ 一道溶出,其余 30% 残存于赤泥中直接外排^[2-3],无法回收,造成镓资源的严重浪费。每生产 1 t 氧化铝就产出 0.5~2.0 t 赤泥废渣^[4-5]。据统计^[6-7],到 2015 年,全球赤泥堆存量预

计高达 40 亿 t,我国累计堆存量约 3.5 亿 t,但综合利用率仅为 4%。从赤泥中回收有价金属一直是赤泥再利用研究的热点,除常规金属铁、铝、钛、钠之外^[8-12],大量的研究工作针对诸如二氧化硼^[13]、钽^[14]及其它稀土元素^[15-16]的回收。通过美国科学情报社的 Web of Science database 网络数据库文献

收稿日期:2016-07-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51664010);贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2014] 2083 号,黔科合 LH 字[2016] 7095 号);贵州理工学院高层次人才项目(XJGC20130903)

作者简介:路坊海(1979-),男,贵州毕节人,博士研究生,副教授。

调研发现,除 Abdulvaliyev RA 等^[17]采用“碱法浸出一两段碳分”工艺回收赤泥中的镓之外,相关报道甚少。上述工艺较为繁琐且还需进一步对富集镓的中间产品进行再处理才能回收镓,鉴于此,本课题组提出“酸法常压浸出—树脂选择吸附”技术路线回收赤泥中的镓,本文主要研究赤泥中镓的酸法浸出。

1 试验

1.1 试验原料

赤泥样品取自贵州某拜耳法氧化铝厂,其赤泥采用干法堆存,取样点为压滤机出料口新鲜压滤赤泥,放置45天,在烘箱内108℃烘干24h后取出粉碎成粉末状混均,采用四分法取样分析,样品存储在干燥器中待用。主要化学成分(%): Al_2O_3 20.73、 Fe_2O_3 20.74、 SiO_2 17.19、 CaO 15.85、 Na_2O 6.39、 TiO_2 5.29、 Ga_2O_3 0.0044、灼减 9.12、其他 4.69。主要矿物为赤铁矿(PDF # 89-0596)、含水钙铁石榴石(PDF # 87-1971)、高岭石(PDF # 72-2300)、钙霞石(PDF # 77-1145)。粒度分析分析结果: $D_{50}=0.554\ \mu m$ 、平均粒度 $0.889\ \mu m$ 。

1.2 主要仪器

SRJX-4-1 高温式电阻炉,Agilent 7900 电感耦合等离子质谱仪,F-4500 型荧光光谱仪,Mastersizer 2000 激光粒度分析仪,XPert Pro MRD 高分辨衍射仪,JEM-2000FX II 高分辨率透射电子显微镜及其配备的 Oxford Link ISIS 能谱仪,可控温电炉(1500 W),JJ-1AS 数显调速电动搅拌机,SHZ-III 循环水真空泵。

1.3 试验原理

铝土矿中镓主要以类质同象置换矿物中的铝(部分二价铁离子和四价钛离子)的形式存在于矿物晶格中,在黏土微粒中被铝和铁的氢氧化物所吸附,镓和铝的含量呈正比或定比关系^[18]。赤泥中的镓一部分来自于铝土矿溶出过程中未溶解的 Ga_2O_3 ,另一部分为与铝土矿一同溶出进入循环母液后在过饱和状态下水解进入赤泥中的 $Ga(OH)_3$ 。在酸性介质浸出过程中,赤泥中的镓以 Ga^{3+} 形式溶解进入溶液。

1.4 试验过程

每次称取赤泥样品 50 g,置于适当容积的烧杯中,调整好浸出条件,置与可调电炉上在一定搅拌速率(350 ~ 400 r/min)下开展试验,控制浸出温度($\pm 2\ ^\circ C$),至设定时间后,过滤,洗涤,烘干,称重,分

析滤液中氧化镓和氧化铝的浓度、浸出残渣固体中氧化镓和氧化铝的含量,根据浸出前后残渣中镓、铝的质量计算浸出率,以镓的浸出效果为主导因素选定最适宜的工艺条件。

2 试验结果与讨论

2.1 浸出剂的选择试验

采用 36.5% 盐酸、98% 硫酸和 66% 硝酸(均为分析纯级)作为浸出剂,通过比较镓的浸出效果选定试验浸出酸。以 100 g 赤泥样品的主要物质含量计算酸的理论消耗量(主成分总计 86.19%,其余主要为烧损量,忽略 Ga_2O_3 耗酸量),盐酸、硫酸和硝酸的理论消耗量分别为 243.88、80.00、189.09 mL。

控制反应温度 100℃,液固比为 8(mL/g,下同),反应时间 4 h,考虑到赤泥样品中无法测算的耗酸物质如有机物等,设定酸添加系数(实际添加量/理论添加量)为 1.2,考查不同种类酸浸出时镓的浸出率。该试验条件下,赤泥样品中镓的浸出率依次为:盐酸 97.73%、硫酸 90.92%、硝酸 78.33%。结果表明,盐酸的浸出效果最佳,故后续试验采用盐酸作为浸出剂。

根据镓离子—氯离子—水的平衡反应^[19],在盐酸浸出体系中,镓的最终状态为 $HGaCl_4$ 。

2.2 盐酸添加量对镓和铝浸出率的影响

试验条件:浸出温度 100℃、干赤泥 50 g、液固比 8、浸出时间 4 h,盐酸添加系数对镓、铝浸出的影响见图 1。

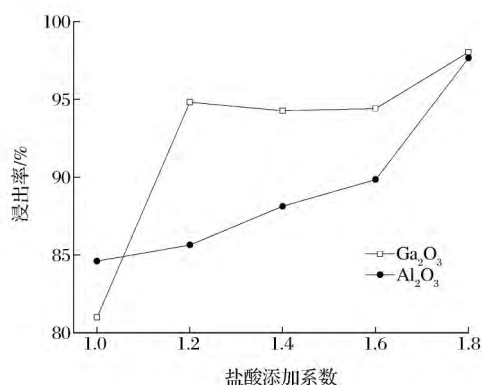


图 1 盐酸添加系数对镓铝浸出率的影响

Fig. 1 Effect of acid amount on leaching of Ga and Al

由图 1 可知,当盐酸的添加系数是 1.0 时(即理论量),镓的浸出率相对较低,为 81%,当酸添加系数是 1.2 时,镓的浸出率突增至 97.73%,再继续增

加酸量,浸出率增加缓慢。原因在于,盐酸添加量的增加增大了溶液中的氢离子浓度梯度,强化了酸与镓矿物的作用,促进了镓和铝的离子化,提高了镓、铝的浸出效果;但盐酸添加量过大,不仅增加溶液黏度、制约反应速率,而且还会恶化操作环境,降低盐酸利用率。综合考虑经济成本和操作环境,选取酸的添加系数为 1.2。

2.3 浸出温度对镓和铝浸出率的影响

试验条件:干赤泥 50 g、盐酸添加系数 1.2、浸出时间 4 h、液固比 8,不同温度下的浸出结果如图 2 所示。

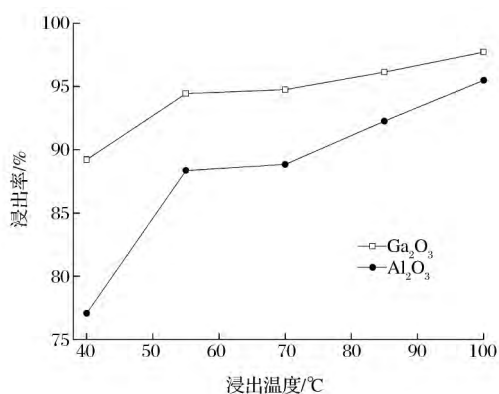


图 2 浸出温度对镓、铝浸出率的影响

Fig 2 Effect of temperature on leaching of Ga and Al

从图 2 可看出,随着浸出温度由 40 °C 提高到 70 °C,镓的浸出率从 89.22% 大幅提高到 96.14%,继续升高温度至 100 °C,浸出率平缓增至 97.73%,铝浸出率的走势与镓浸出率一致。从动力学角度来看,温度升高强化了反应体系的传质过程,提高了反应效率。但过高温易造成盐酸的挥发并增加反应能耗,结合图 2 结果,当温度高于 55 °C 后,浸出率增加缓慢,故选择反应温度为 55 °C。

2.4 浸出时间对镓和铝浸出率的影响

试验条件:干赤泥 50 g、盐酸添加系数 1.2、浸出温度 55 °C、液固比 8,浸出时间试验结果见图 3。图 3 表明,浸出时间对镓浸出率的影响较大,在 2~4 h 的范围内,镓浸出率从 84.90% 升至 94.44%,继续延长反应时间至 5 h,浸出率逐渐趋于平缓。原因是,反应初期溶液中氢离子浓度较高,金属浸出率快速提高;继续延长反应时间,溶液中氢离子浓度逐渐降低,物质的扩散速度减少,反应速率减慢,镓、铝的浸出率增幅逐渐减小,最后趋于平缓。因此选择浸出时间为 4 h。

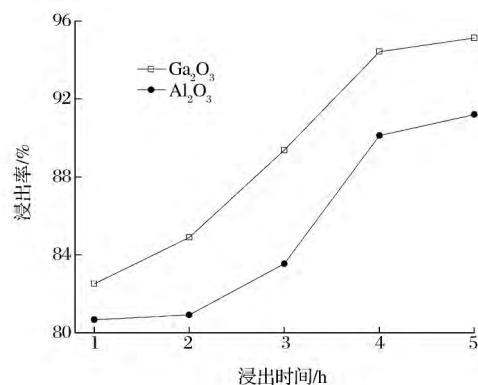


图 3 浸出时间对镓、铝浸出率的影响

Fig 3 Effect of leaching duration on leaching of Ga and Al

2.5 液固比对镓和铝浸出率的影响

试验条件:浸出温度 55 °C、干赤泥 50 g、浸出时间 4 h、盐酸添加系数 1.2,液固比对镓、铝浸出的影响见图 4。

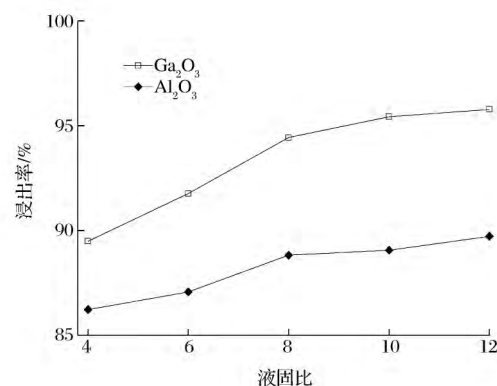


图 4 浸出液固比对镓、铝浸出率的影响

Fig 4 Effect of L/S on leaching of Ga and Al

试验过程中,低液固比(≤ 6)的条件下,整个反应体系较为黏稠,搅拌极为困难,且镓浸出率较低,原因可能是赤泥中硅的化合物 $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ 溶解于酸性介质中形成硅酸,小分子硅酸团聚为大分子聚硅酸而絮凝为胶体,悬浮于溶液中吸附已浸出的镓离子^[20],导致镓的浸出效果不佳。由图 4 可见,随着液固比的提高,物料传输动力学条件变好,固液两相的接触界面增大^[21],赤泥中各种化合物在溶液中的传质得到强化,溶解速度逐渐提高,硅酸盐胶体得到分散,对镓的吸附作用也降低,镓的浸出率得以提高。但高液固比体系虽利于浸出,却降低了浸出液中镓、铝浓度,不利于下一步镓、铝回收工作。综合考虑,本试验确定液固比为 8。

综上,确定本试验最适宜浸出条件为:盐酸添加系数 1.2、浸出温度 55 ℃、浸出时间 4 h、液固比 8。

2.6 最佳条件下的重复试验

通过 3 组平行试验验证上述最适宜浸出条件下的浸出效果及试验结果的再现性,结果见表 1。在最适宜浸出条件下,赤泥样品中的镓、铝平均浸出率为 94.77%和 88.44%,再现性较好。

表 1 最佳条件下重复试验结果

Table 1 Results of parallel tests

序号	镓浸出率/ %	镓浓度/ (mg · L ⁻¹)	铝浸出率/ %	铝浓度/ (g · L ⁻¹)
1	94.35	3.62	88.46	22.76
2	95.08	3.74	87.98	22.42
3	94.89	3.68	88.87	23.01
平均	94.77	3.68	88.44	22.73

3 结论

1)常压酸法提取赤泥中金属镓、铝最适宜工艺条件为:酸添加系数 1.2、浸出温度 55 ℃、浸出时间 4 h、液固比 8(mL/g),该条件下,镓、铝的平均浸出率分别为 94.77%、88.44%。

2)增加酸添加量,提高浸出温度,延长浸出时间和加大液固比皆可优化镓、铝的浸出效率,且两者浸出率呈明显的正相关性。

3)由平行试验可见,浸出溶液中镓的浓度较低(3~4 mg/L),如何选择性富聚回收酸性低浓度镓溶液中的镓需要进一步研究。

参考文献

[1] LU Xiaofei, WANG Lei, WANG Xinde, et al. Research progress in gallium recovery technology[J]. *Nonferrous Met.*, 2008, 60: 105-108.

[2] LIU Zhaobo, LI Hongxu. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 155: 29-43.

[3] 路坊海, 周登凤, 张华军. 树脂吸附——酸脱附法在氧化铝铝生产流程中回收金属镓的应用[J]. *轻金属*, 2013(7): 8-12.

[4] OLIVEIRA A A S, COSTA D A S, TEIXEIRA I F, et al. Gold nanoparticles supported on modified red mud for biphasic oxidation of sulfur compounds: A synergistic effect [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 475-482.

[5] MERCURY J M R, CABRAL A A, PAIVA A E M, et al. Thermal behavior and evolution of the mineral

phases of Brazilian red mud[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 104(2): 635-643.

[6] POWER G, GRÄFE M, KLAUBER C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1): 33-45.

[7] LIU Wanchao, CHEN Xiangqing. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84: 606-610.

[8] BRUCKARD W J, CALLE CM, DAVIDSON RH, et al. Smelting of bauxite residue to form a soluble sodium aluminium silicate phase to recover alumina and soda [J]. *Min. Process. Extr. Metall. (Trans. Inst. Min. Metall. C)*, 2010, 119: 18-26.

[9] ZHANG Ran, ZHENG Shili, MA Shuhua, et al. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 189: 827-835.

[10] LIU Wanchao, SUN Shouyi, ZHANG Ling, et al. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe[J]. *Miner. Eng.*, 2012, 39: 213-218.

[11] GHOSH I, GUHA S, BALASUBRAMANIAM R, et al. Leaching of metals from fresh and sintered red mud[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 185: 662-668.

[12] AGATZINI-LEONARDOU S, OUSTADAKIS P, TSAKIRIDIS P E, et al. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 157: 579-586.

[13] CENGELÖGLU Y, TOR A, ARSLAN G, et al. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1): 412-417.

[14] OCHSENKÜHN-PETROPOULOU M T, HATZILYBERIS K S, MENDRINOS L N, et al. Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(23): 5794-5801.

[15] BORRA C R, BLANPAIN B, PONTIKES Y, et al. Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and Selective rare earths recovery [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2016, 2(1): 28-37.

[16] 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.

[17] ABDULVALIYEV RA, AKCIL A, GLADYSHEV SV,

- et al. Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogalliumnet process[J]. Hydrometallurgy, 2015, 157(10):72-77.
- [18] 翟秀静, 吕子剑. 镓冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010:42.
- [19] ZHENG Fang, GESSER H D. Recovery of gallium from coal fly ash[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41(2): 187-200.
- [20] 徐本军, 丁先胜. 赤泥酸浸试验的热力学研究[J]. 轻金属, 2013(1):27-30.
- [21] 王琪, 姜林. 硫酸浸出赤泥中铁、铝、钛的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(4):90-94.

(上接第 26 页)

- [2] 徐祥斌, 曹慧君. 热还原炼镁过程中不同种类还原剂的性能综述[J]. 轻金属, 2016(4):49-51.
- [3] 袁韶旭, 游国强, 李爱听, 等. 采用热力学分析白云石中二氧化硅对硅热法炼镁的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12):3129-3136.
- [4] 熊呈辉. 皮江法炼镁还原工艺参数优化研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2006.
- [5] 傅大学, 冯乃祥, 王耀武, 等. 以白云石和菱镁石的混合物为原料真空铝热还原法炼镁过程的动力学(英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3):839-847.
- [6] FU Daxue, WANG Yaowu, PENG Jianping, et al. Kinetics of extracting magnesium from mixture of calcined magnesite and calcined dolomite by vacuum aluminothermic reduction [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2677-2686.
- [7] 刘睿哲, 马幼平, 杨蕾, 等. 碳对镁还原反应进程的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(8):31-33.
- [8] 田阳, 王昱超, 杨成博, 等. 真空碳热还原煅白制取金属镁的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2013, 33(8): 2296-2301.
- [9] WANG Chunbo, ZHANG Yue, JIA Lufei, et al. Effect of water vapor on the pore structure and sulphation of CaO[J]. Fuel, 2014, 130:60-65.
- [10] 文明, 张延安, 豆志河, 等. 硅热法炼镁预制球团的试验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(10): 1460-1463.
- [11] PHAM V H, DICKERSON J H. Superhydrophobic silanized melamine sponges as high efficiency oil absorbent materials[J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 16(6):14181-14188.
- [12] YU Min, HE Chunxia, LIU Juanjuan, et al. Effects of different surface treatment for wheat straw on performances of wood-plastic composites[J]. Nongye Gongcheng Xuebao/transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(9):171-177.
- [13] 侯雷, 徐如栗, 于书尧, 等. 硬脂酸和硅烷偶联剂 KH570 对氧化钙疏水改性研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(3):960-965.
- [14] 李奇, 赵雪松, 高峰, 等. 沙柳/聚丙烯复合材料的制备及力学性能研究[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版), 2011, 32(1):227-230.
- [15] 祁米香, 唐宏学, 王树轩, 等. 利用电石渣和盐湖氯化镁制备金属镁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(4):28-31.
- [16] 王国卫, 李明照, 梁晓波, 等. 硬脂酸钠改性制备防吸湿煅白[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(6):34-37.
- [17] 梁晓波, 李明照, 王国卫, 等. 全氟物改性煅白的防吸湿机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 35(7):2022-2028.
- [18] 何丽红, 李力, 周超, 等. 硅烷偶联剂 KH-570 对硅藻土表面疏水改性研究[J]. 现代化工, 2014, 34(9):93-95.