

拜耳循环母液镓吸附—萃取富集试验

蒙杰杰^{1,2}, 何春林^{1,2}, 李杰^{1,2}, 戴蔚^{1,2}

1. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004;
2. 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西 南宁 530004

中图分类号: TF804.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)01-0110-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.01.015

摘要 针对拜耳循环母液回收镓过程中溶液钒、铝、硅等杂质影响后续电解高纯金属镓的纯度和电解效率等问题, 采用螯合树脂吸附—酸解吸—磷酸三丁酯(TBP)萃取—反萃取工艺除杂富集镓的试验。结果表明: (1) 偕胺肟螯合树脂对氧化铝循环母液中的镓具有良好的选择吸附性能, 当吸附时间为 60 min、吸附温度为 35 ℃、吸附树脂质量 4 g 时, 镓的吸附率达 82%; 酸对含镓树脂具有良好的解吸效果, 1.5 mol/L 的盐酸在室温 10 min 对镓的解吸率达 72%, 硅和钒基本不解吸; (2) 萃取结果表明, 体积分数为 20% 的 TBP(煤油为稀释剂) 在 3 mol/L 的盐酸体系下对解吸下来的镓进行萃取, 镓的萃取可达到 99% 以上, 铝萃取率基本为零; 采用 1~4 mol/L 的氢氧化钠, 反萃取率可达 85%~97.41%, 氢氧化钠中镓浓度达 5 000~6 400 mg/L, 不含铝、硅、钒, 实现镓的富集提纯。采用树脂吸附和萃取联合工艺, 可获得高浓度含镓溶液, 与现有工艺相比提高 10 倍, 且不含钒、铝、硅等杂质, 获取等质量 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 时明显减少酸碱用量, 降低药剂成本。

关键词 偕胺肟螯合树脂; 镓; TBP; 萃取

引言

镓及其化合物是半导体工业及现代高新技术的重要支撑材料^[1,2]。市场上对高纯镓的需求以 6N 和 7N 居多, 6N 高纯镓主要用于光电子领域; 7N 高纯镓主要用于微电子领域^[3,4]。我国镓的储量居世界第一, 金属镓产量占世界总产量的 80%~85%^[5], 但对具有高附加值、高科技应用领域的高纯镓, 产量仅为世界总产量的 25%^[6]。长期以来, 由于产品质量、生产成本等原因, 我国的镓产业以粗镓(99%~99.9%)生产为主。

镓作为稀散金属在地壳中的丰度小, 仅为 $5 \times 10^{-4}\%$ ~ $1.5 \times 10^{-3}\%$, 且以类质同象进入其他矿物。由于 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的离子半径相接近, 且价数相同, 所以镓多出现在铝土矿、铅锌矿中^[6]。据统计铝土矿中镓含量约为 0.002%~0.02%^[7], 在拜耳法生产氧化铝的过程中, 铝土矿中的金属镓约有 70%

随氧化铝浸出, 约 30% 残存于赤泥中^[8-10]。随着母液的循环, 拜耳母液中的金属镓浓度可累计到 100~400 mg/L^[11]。目前世界上约有 90% 的镓从拜耳循环母液回收, 而在拜耳母液中常含较多钒、铝、硅等杂质对镓的提取及电解高纯金属镓产生不利的影响, 将降低电解效率和金属纯度^[12-19]。拜耳循环母液作为镓提取的主要原料(NaOH 3~8 mol/L), 目前回收方法主要有 4 种^[20,21]: 汞齐电解法使用大量汞, 对人体健康、环境均有危害已经淘汰; 萃取法使用的 Kelex-100 萃取剂价格昂贵国内基本不采用, 且夹带一定量的铝; 化学沉淀法需要消耗大量 CO_2 , 且杂质带量大, 生产成本受溶液镓含量影响很大; 螯合树脂吸附法作为目前主要回收镓的方法已经广泛地应用于拜耳溶液回收镓^[2,21]。

螯合树脂吸附法工艺为: 树脂吸附镓后, 利用酸或者碱解吸镓, 再进行中和沉淀得到电解所需的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 原料。该方法所得溶液含镓浓度相对较低(碱

收稿日期: 2019-10-09

基金项目: 广西科技重大专项(桂科 AA17204100)

作者简介: 蒙杰杰(1995-), 女, 硕士研究生, E-mail: 13649427893@163.com。

通信作者: 何春林(1985-), 男, 讲师, 硕士研究生导师, 研究方向矿物加工、稀贵金属提取、微波冶金等。E-mail: helink1900@126.com。

解吸 300 mg/L;酸解吸 777 mg/L)^[11,20],且杂质含量相对较多;酸解吸后溶液加 NaOH 沉淀稼得到电解金属稼原料 Ga(OH)₃,但杂质元素也随之沉淀,一次电解得到粗金属稼杂质含量相对较多,并且沉淀过程消耗大量碱。因此,为解决现有工艺树脂—解吸后稼浓度低、杂质元素含量多等问题,采用树脂吸附—酸解吸—TBP 萃取—反萃取工艺回收提纯稼,提高沉淀前稼的浓度,减少杂质含量,降低碱的用量,为后续电解高纯金属稼提供杂质含量少、高品质电解金属稼原料提供基础方法依据。

1 试验原料及方法

试验所用含稼母液为广西某氧化铝厂提供的拜耳循环含稼母液,母液中主要元素含量如表 1 所示。吸附试验所用树脂为含水量为 45% 的偕胺肟螯合树脂,该螯合树脂中含有肟基(=N-OH)和胺基(-NH₂),肟基上的氧原子和胺基上的氮原子可与金属离子发生作用,可用于金属离子的吸附。BET(美国麦克默瑞提克 TriStar 3020 II)测试结果显示树脂比表面积为 7.01 m²/g,平均孔径为 520.46 Å。其他药剂盐酸、硝酸、硫酸、氨水、氯化铵、氢氧化钠等为分析纯试剂,磷酸三丁酯(TBP)萃取剂为上海莱雅士化工有限公司提供。

表 1 拜耳循环母液元素含量分析结果
Table 1 The results of element content in Bayer circulating mother liquor

Element	Si	V	Ga	Al
Concentration /(mg · g ⁻¹)	393.84	130.05	258.85	30 838.65

拜耳循环母液作为氧化铝生产过程的溶液,具有强碱性(3~8 mol/L NaOH),其中铝、钒、稼、硅等元素在母液中存在的形式^[7,21-23]为[Al(OH)₄]⁻,VO₄³⁻,[Ga(OH)₄]⁻,SiO₃²⁻。针对[Ga(OH)₄]⁻进行回收、富集,除去铝、钒、硅等杂质以达到提纯稼的目的。试验过程为碱性下吸附—酸解吸—酸性萃取(TBP 在碱性体系无效)—反萃取富集等步骤以便获得高纯度 Ga(OH)₃ 作为电解金属的原料。

利用恒温水浴振荡器(EYELA 公司 NTS-4000B)进行温度控制开展拜耳循环母液直接吸附试验,吸附至一定时间后将树脂过滤,取滤液进行元素含量分析;过滤后树脂采用解吸剂对稼进行解吸试验,取解吸溶液进行元素含量分析。前期探索试验结果表明酸解吸后溶液含有稼和铝,因此需要进一步分离稼和铝,针对酸解吸溶液利用磷酸三丁酯(TBP)对

稼进行萃取试验(萃取、反萃取仪器分别为 EYELA 分液漏斗振荡器和恒温水浴振荡器),最后控制反萃取相比实现稼的富集,为后续获得高纯度 Ga(OH)₃ 做准备。

溶液中的稼、硅、铝、钒等元素含量采用电感耦合等离子体光谱发射仪(日本岛津公司 ICPS-7510)测试。测试方法为标准曲线法,在酸性溶液中进行测试:(1)用盐酸溶液将待测样品溶液稀释一定倍数后呈酸性,用 0.45 μm 真空过滤器过滤,取滤液待测;(2)设定 ICP 程序,通过测试标准样品溶液获得标准曲线,标准曲线拟合度大于 0.999 时方可测试待测样品溶液,而后记录样品浓度数据。

2 试验结果及讨论

2.1 吸附试验

2.1.1 吸附时间的影响

将 2 g 树脂和 20 mL 母液放入 50 mL 离心管中,然后置于振荡器中进行振荡吸附(速度 160 r/s),温度为 25 ℃,吸附时间的影响结果如图 1 所示。

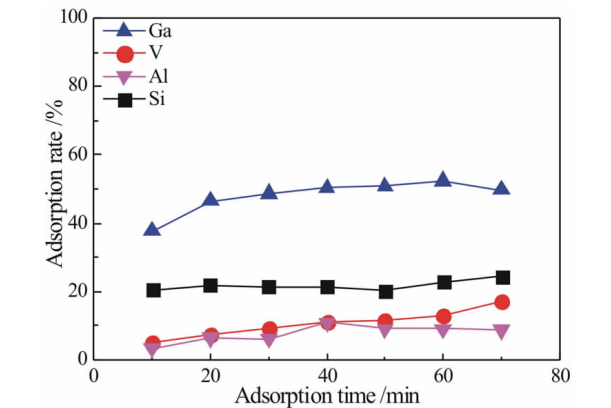


图 1 吸附时间对稼、钒、硅、铝吸附率的影响
Fig. 1 Effect of adsorption time on adsorption rate of Ga, V, Si and Al

图 1 显示树脂能够实现对拜耳母液中的稼进行吸附分离,而且选择性较好。溶液中的[Ga(OH)₄]⁻与树脂 C=NOH 基团中的氢发生交换反应^[19],稼的吸附速度快于钒、硅。树脂对铝、硅、钒吸附率低;随着吸附时间延长,稼的吸附率增大,钒的吸附率也略有增加,但钒的吸附动力学特征明显弱于树脂对稼的吸附,铝和硅吸附率基本不变。铝的吸附率虽然低,但铝在溶液中含高致使其在树脂中的吸附量大。前期模拟母液(1 mol/L NaOH, Ga 200 mg/L, V 200

mg/L) 吸附试验结果表明^[20]该树脂为大孔型树脂, 铈的吸附速度明显优于钒、铝, 且吸附时间在一定范围内有利于铈在树脂中的中孔、细孔扩散和吸附, 而在较高碱性条件下钒、铝的吸附受到一定抑制, 因此实际的拜耳循环母液中铈的吸附效果优于钒、铝, 其最优吸附时间为 60 min。

2.1.2 吸附温度的影响

将 2 g 树脂和 20 mL 母液放入 50 mL 离心管中, 置于振荡器中进行振荡吸附(速度 160 r/s), 反应时间为 60 min。树脂对各元素的吸附率随吸附温度变化趋势如图 2 所示。

由图 2 可知, 随着温度升高, 离子的扩散运动和吸附过程得到增强, 铈吸附率升高, 35 ℃ 后保持不变, 铈的最佳吸附温度为 35 ℃, 此时铈的吸附率达 68%; 当吸附温度为 45 ℃ 时钒的吸附率略有升高, 温度的变化对硅和铝的吸附率影响较小; 由前期模拟拜耳溶液钒的吸附性能研究结果可知钒的吸附受温度影响大, 温度升高至 60 ℃ 以上钒吸附率迅速增大^[20], 因此, 采用较低的吸附温度能够有效地降低树脂对钒的吸附, 提高铈钒的分离效率。

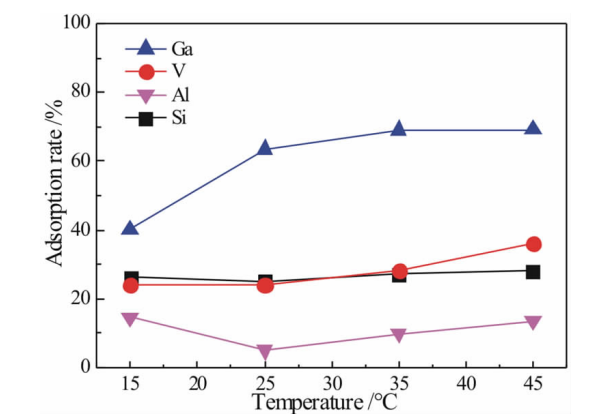


图2 吸附温度对铈、钒、硅、铝吸附率的影响
Fig. 2 Effect of adsorption temperature on adsorption rate of Ga, V, Si and Al

2.1.3 树脂质量的影响

将 2 g 树脂和 20 mL 母液放入 50 mL 离心管中, 置于振荡器中进行振荡吸附(速度 160 r/s), 吸附温度为 35 ℃, 反应时间为 60 min。吸附率随树脂质量变化的结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出树脂质量由 0.5 g 逐渐增加到 4 g 时, 溶液中铈、硅的吸附率明显增大, 树脂质量的增加对钒、铝吸附率的影响较小, 可见胺基团对铈的亲合力大于钒、铝、硅。当树脂质量为 4 g 时, 铈的吸

附率达 82%, 硅的吸附率仅为 37.05%。由此可知, 适当增加树脂质量不仅可以提高铈的回收率还可以显著地分离溶液杂质元素。

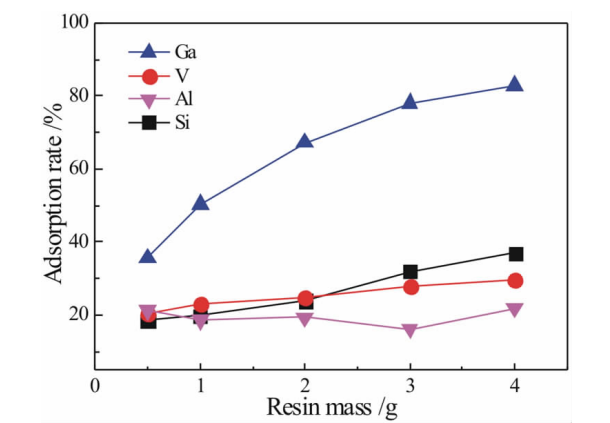


图3 吸附树脂质量对铈、钒、硅、铝吸附率的影响
Fig. 3 Effect of resin mass on adsorption rate of Ga, V, Si and Al

2.2 解吸试验

以在 35 ℃ 下进行吸附 60 min 后的树脂为原料进行解吸试验, 吸附后树脂中金属元素含量如表 2 所示。从表 2 可以看出, 虽然树脂对铈的选择性吸附效果较好, 但由于拜耳母液的铝含量高, 以致树脂中铝含量高。

表2 单位树脂元素含量

Table 2 Element loaded on the chelating amine oxime resin				
Element	Si	V	Ga	Al
Content (mg · g ⁻¹)	0.96	0.17	1.36	28.17

2.2.1 解吸剂种类的影响

以盐酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、硝酸(HNO₃)、氨水(NH₃·H₂O)、氢氧化钠(NaOH)、氯化铵(NH₄Cl)为解吸剂对树脂铈进行解吸试验, 解吸时间为 5 min, 温度为 25 ℃, 树脂 2 g, 解吸剂体积 20 mL, 解吸药剂剂酸中 H⁺ 浓度均为 1.5 mol/L, 氨水、氢氧化钠和氯化铵浓度为 1.5 mol/L, 解吸试验结果如图 4 所示。

从图 4 可知盐酸、硫酸、硝酸对铈的解吸效果好, 解吸率均达 80% 以上, 钒、硅几乎不解吸; 而碱性解吸剂对铈解吸效果甚微, 可能是由于碱性溶液对解吸反应产生抑制作用。各个解吸剂对铝的解吸率均在 40% ~ 50% 之间。三种酸的解吸效果均较为理想, 相当于吸附的逆向过程, 树脂胺基被还原。为方便后续萃取试验的开展, 后续试验选取盐酸为解吸剂, 盐酸

解吸后溶液镓以形式存在,可以与 TBP 发生萃取反应形成萃合物 $\text{HGacCl}_4 \cdot \text{TBP}^{[7]}$ 。

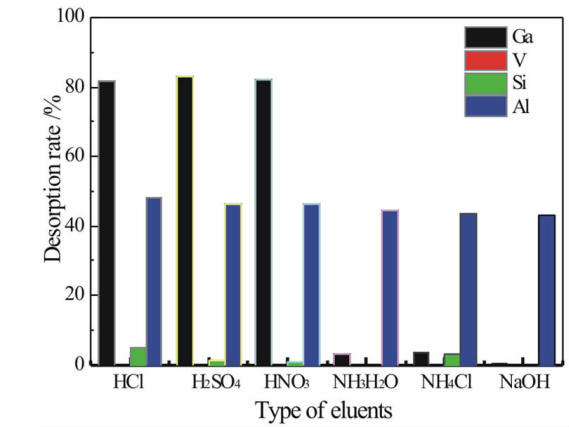


图 4 解吸剂种类对对镓、钒、硅、铝解吸率的影响
Fig. 4 Effect of desorption agent on desorption rate of Ga, V, Si and Al

2.2.2 解吸时间的影响

解吸试验温度为 25 ℃,树脂质量为 2 g,解吸溶液为 20 mL 1.5 mol/L 的盐酸,解吸时间的影响结果如图 5 所示。

由图 5 可知,镓的解吸速度较快,10 min 完全达到解吸平衡,镓的解吸率为 72%,而对于铝,在 1 min 内基本达到解吸平衡,解吸率为 50%,钒解吸率为零,少量硅解吸。解吸发生氢的取代反应,盐酸黏度小易于在树脂中扩散与镓反应并在短时间内解吸;而解吸时间对铝和硅解吸率的影响较小,推测铝可能在短时间内达到解吸平衡,以致铝的解吸率低。当树脂循环利用过程中,因树脂中钒基本不解吸,将在树脂中产生积累影响树脂的寿命,这将是未来要开展的研究课题。本试验镓的最佳解吸时间为 10 min。

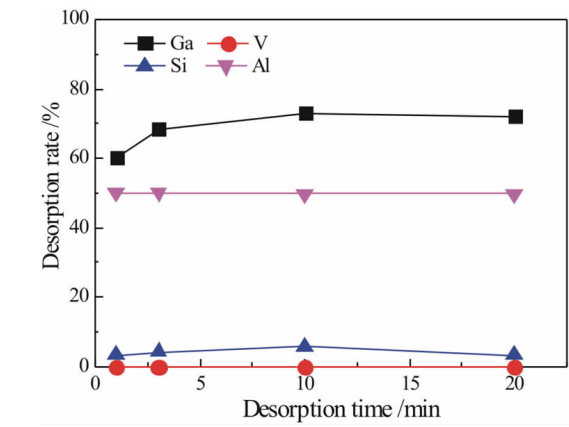


图 5 解吸时间对对镓、钒、硅、铝解吸率的影响
Fig. 5 Effect of desorption time on desorption rate of Ga, V, Si and Al

2.2.3 重复解吸的影响

将解吸后的含镓解吸液再次作为解吸剂对吸附镓后的树脂解吸,重复利用解吸溶液对镓进行解吸富集。试验选用树脂质量 2 g,解吸溶液 20 mL,对树脂反复解吸,试验结果如表 3 所示。

由表 3 可知,镓在第 5 次解吸后溶液镓浓度变化缓慢,可能是解吸剂中能减弱镓离子与偕胺肟基团之间配位的离子剩余较少。镓的 7 次解吸富集浓度达 502.60 mg/L。解吸溶液中钒、硅含量少,铝、镓浓度较高,因此后续的萃取富集试验主要考虑镓和铝的影响。

表 3 解吸液元素含量分析结果

Table 3 The results of element content in the desorption solution

Number of cycles	Concentration (mg · g ⁻¹)			
	Ga	V	Al	Si
1	115.66	0	6 388.55	1.76
2	239.01	0.15	9 458.95	1.29
3	330.67	0.16	12 466.7	1.53
4	423.83	0.26	17 411.7	1.93
5	470.28	0.48	17 014.8	2.42
6	481.75	0.20	17 735.6	1.29
7	502.60	0.25	19 444.75	1.29
8	490.04	0.24	20 779.7	1.15
9	519.99	0.27	20 533.3	1.08
10	507.76	0.20	19 646.85	0.67

2.3 萃取试验

批次反复解吸 7 次,镓浓度最高为 500 mg/L 左右。从以上吸附解吸试验结果可知,钒、硅吸附量少,解吸量少,在解吸溶液中基本可忽略,而铝含量高。为此,考虑对解吸液进行萃取富集,提高镓的浓度,降低铝等其他杂质,为电解高纯金属镓提供高纯原料。萃取原液镓浓度 522.53 mg/L。

2.3.1 TBP 浓度的影响

在 3 mol/L 的盐酸体系下进行萃取试验考察 TBP 浓度的影响,萃取时间为 20 min,萃取温度为 25 ℃,O/A(相比)为 1:10,萃取试验结果如图 6 所示。

由图 6 可知随着 TBP 体积分数的增大,能与溶液发生萃取反应的 TBP 分子浓度增大,镓的萃取率随之增大,当 TBP 体积分数大于 20% 后镓的萃取率达 97.8% 以上,而铝的萃取率基本为零 (TBP ≤ 40%)。从药剂成本综合考虑以体积分数为 20% 的 TBP 作为萃取剂最佳,后续试验以 20% TBP 展开试验。

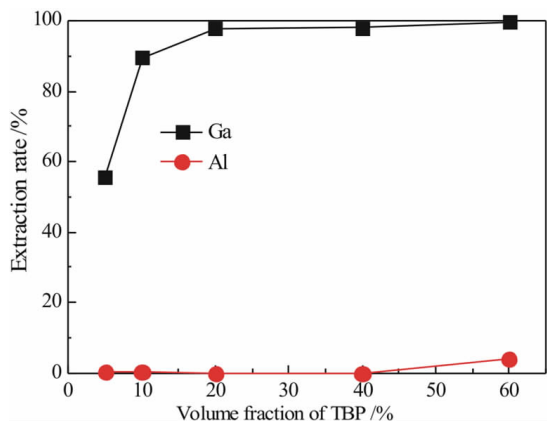


图6 TBP浓度对镓、铝萃取率的影响

Fig. 6 Effect of TBP concentration on extraction rate of Ga and Al

2.3.2 盐酸浓度的影响

图7所示为以体积分数为20%的TBP(煤油作为稀释剂),相比为1:10,萃取温度为25℃,萃取时间为25min时萃取盐酸浓度对萃取镓的影响。

文献资料^[2]表明当盐酸浓度不足2 mol/L时,镓在溶液中主要以 $[\text{GaCl}_3]^0$ 形式存在;当盐酸浓度超过2 mol/L时,镓在溶液中主要以 $[\text{GaCl}_4]^-$ 形式存在,而图7中显示当盐酸浓度低于2 mol/L时镓的萃取率低,随着盐酸浓度增大镓的萃取率增大,说明镓在盐酸体系中形成时有利于萃取进行,形成萃合物 $\text{HGaCl}_4 \cdot \text{TBP}$;铝的萃取率低,不受盐酸浓度的影响。当溶液中盐酸浓度达到3 mol/L时,溶液中镓的萃取率达最高之后不再变化。最优镓的萃取盐酸浓度为3 mol/L。

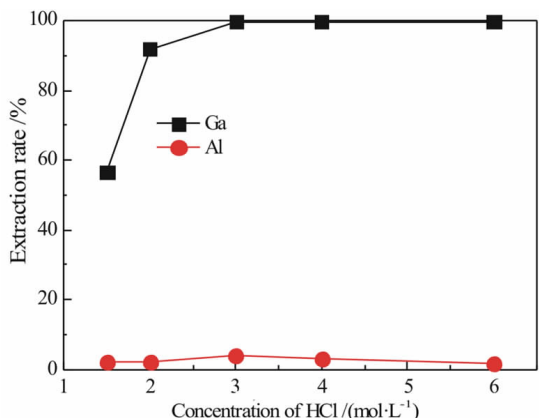


图7 盐酸浓度对镓、铝萃取率的影响

Fig. 7 Effect of HCl concentration on extraction rate of Ga and Al

2.3.3 萃取时间的影响

以体积分数为20%的TBP(煤油作为稀释剂)在3 mol/L的盐酸体系下考察萃取时间的影响。萃取温

度为25℃,O/A为1:10,萃取试验结果如图8所示,镓的萃取率随着萃取时间的增加而增大,当萃取时间达到25min时,镓的萃取率达到99%,铝的萃取率为零,说明TBP萃取镓速度快,短时间内完成萃取提高处理时效;而萃取时间增大对铝的萃取没有影响。本试验最终选择的最佳萃取时间为25min。

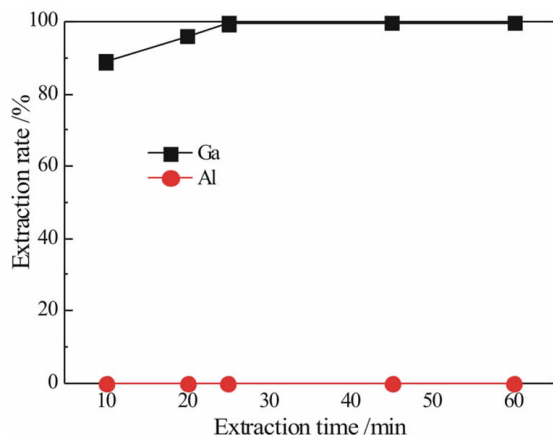


图8 萃取时间对镓、铝萃取率的影响

Fig. 8 Effect of extraction time on extraction rate of Ga and Al

2.3.4 相比(O/A)的影响

图9所示为以体积分数为20%的TBP(煤油作为稀释剂)在3 mol/L的盐酸体系下考察萃取相比的影响,其萃取温度为25℃,萃取时间为25min。

由图9可知萃取相比小于1:12时镓的萃取效果好,较大的相比可以提高处理效率和萃取相镓的含量,提高萃取剂使用效率;当相比超过1:12后水相溶液中的镓总量增加,萃取相接近饱和以致镓的萃取率开始下降;铝的萃取率不受相比影响,平均值小于2.5%。最佳萃取相比可选择1:10。

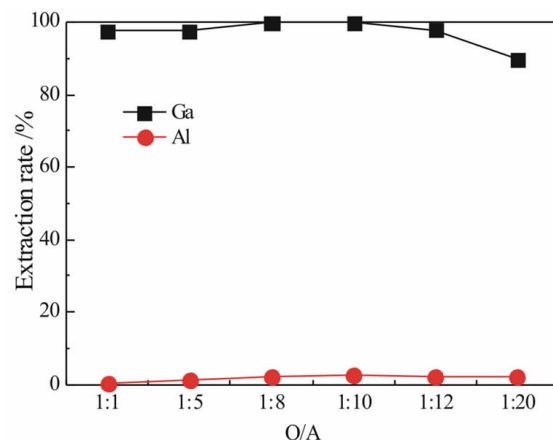


图9 油水比(O/A)对镓、铝萃取率的影响

Fig. 9 Effect of O/A on extraction rate of Ga and Al

2.4 反萃取试验

2.4.1 反萃取剂种类的影响

试验考察盐酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钙(CaCl₂)、氯化铵(NH₄Cl)、氨水(NH₃·H₂O)对反萃取镓的影响,其中酸的H⁺浓度均为1.5 mol/L,氯化钙、氨水、氢氧化钠和氯化铵浓度为1.5 mol/L,O/A为1:1,反萃取时间为10 min,反萃取温度为室温,试验结果结果如图10所示。氢氧化钠和氯化铵对镓的萃取效果优于其他反萃取剂。萃取过程中有微量铝夹带进入有机相,但反萃为零,可忽略不计。因此后续试验采用氢氧化钠为反萃取剂且不再考虑铝的影响。

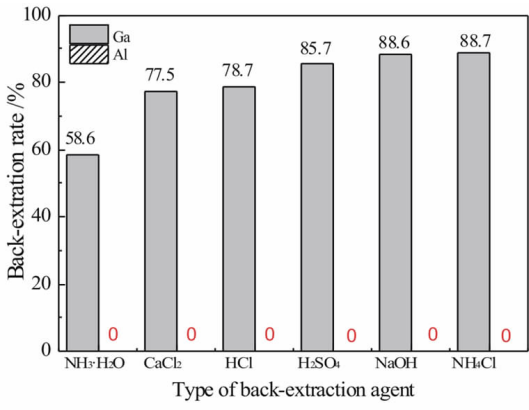


图10 反萃取剂种类对镓、铝反萃取率的影响
Fig. 10 Effect of back - extraction agents on back - extraction rate of Ga and Al

2.4.2 氢氧化钠浓度的影响

试验选取氢氧化钠为反萃取剂,考察氢氧化钠浓

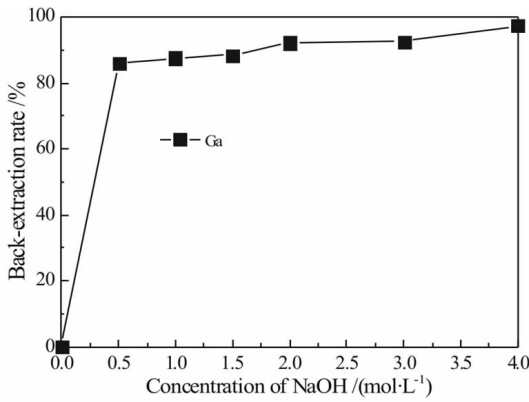


图11 氢氧化钠浓度对镓反萃取率的影响
Fig. 11 Effect of concentration of NaOH on back - extraction rate of Ga

度对反萃取镓的影响。O/A为1:1,反萃取时间为10 min,反萃取温度为25℃,镓的反萃取结果如图11所示。

由图11可知,当氢氧化钠浓度为0.5~4 mol/L时镓的反萃取率为85.86%~97.41%,氢氧化钠中镓浓度达5 600~6 400 mg/L。镓的反萃取率随着氢氧化钠浓度的增大而缓慢增加,当氢氧化钠浓度为4 mol/L时,镓的萃取率可达到97.41%。反萃取过程氢氧化钠与HGaCl₄·TBP反应生成[Ga(OH)₄]⁻,氢氧化钠浓度越高,生成物越稳定,则有利于反萃取的进行。

2.4.3 反萃取相比的影响

试验选取4 mol/L的氢氧化钠为反萃取剂,加入1.5 mL体积分数为20%的TBP,改变水相体积,反萃取时间为10 min,考察反萃取相比对反萃取镓的影响,结果如图12所示。

由图12可知反萃取相比对镓反萃取率影响较小,当O/A为1:5时,反萃取率达96.62%。综合考虑药剂成本和尽可能提高镓的浓度,反萃取相比可选择1:1,镓的反萃率为90.46%,剩余镓在萃取剂中循环,总体而言并未损失。

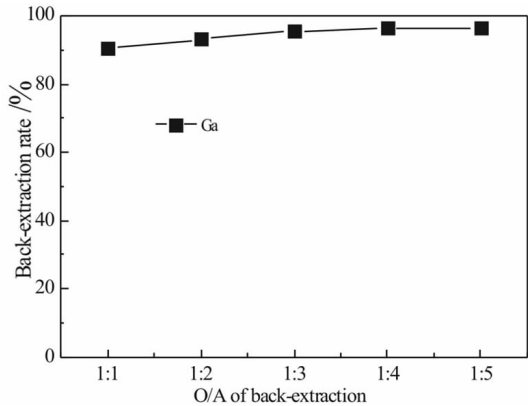


图12 相比对镓反萃取率的影响
Fig. 12 Effect of O/A on back - extraction rate of Ga

2.5 工艺流程

在考虑操作成本和以上试验优化的基础上设计图13工艺流程图。图13中所示,树脂吸附在现场采用柱吸附形式,吸附饱和后利用清水洗涤,之后采用1.5 mol/L盐酸解吸,解吸后的溶液可再次作为解吸剂对树脂进行多次解吸提高镓的浓度,而后对解吸后的含镓溶液的H⁺调整为3 mol/L后进行萃取分离镓。综合考虑药剂成本,反萃取可采用相比为1:1,1 mol/L NaOH的溶液反萃,而残留在萃取相中的镓始终在

闭路中循环并未损失,但可节约 NaOH 用量,提高镓的浓度,反萃后溶液镓的浓度为 5 686.68 mg/L,与重复多次酸解吸后浓度(500 mg/L)相比提高约 10 倍,在相同条件下沉淀相同质量的氢氧化镓所消耗的药剂剂量明显减少 90%。反萃液利用盐酸中和沉淀可得到纯度高、杂质少的氢氧化镓,可作为电解金属镓的优质原料。

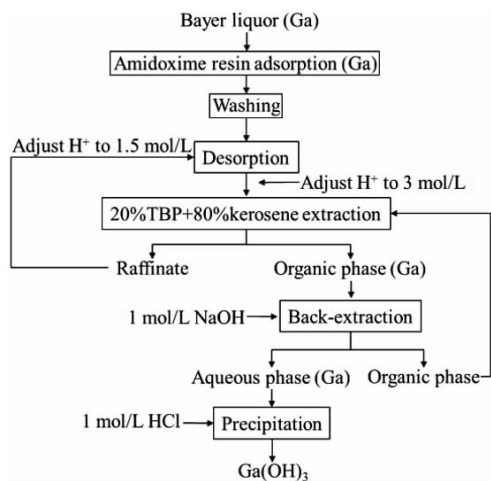


图 13 树脂吸附 - 酸解吸 - 萃取 - 反萃取回收提纯镓工艺流程

Fig. 13 Process flow of resin adsorption - acid desorption - extraction - back extraction to recover and purify gallium

4 结论

(1) 偕胺肟螯合树脂对工业生产的拜耳循环母液进行吸附,吸附条件为 25 ℃,60 min,树脂质量为 4 g 时,镓的吸附效果最好,达到了 82%。酸性解吸剂对镓具有良好的解吸效果,钒难以解吸。盐酸作为解吸剂在 25 ℃下解吸 10 min,镓的解吸率 72%。重复解吸 7 次后约有 500 mg/L 的镓及 20 000 mg/L 的铝进入解吸剂中。

(2) 对重复解吸富集得到的镓溶液用 20% TBP (煤油为稀释剂)萃取。当 O/A 为 1:10,室温下萃取 10 min,镓的萃取率可达到 99%,铝的萃取率为零。反萃取选用 4 mol/L 氢氧化钠为反萃取剂,O/A 取 1:5,在室温下震荡 10 min,镓的反萃取率可达 96.63%,氢氧化钠溶液中的镓含量最高可达到 6 400 mg/L,不含铝、硅、钒等杂质。

(3) 设计镓提纯工艺流程,1 mol/L 氢氧化钠反萃后溶液镓的浓度为 5 686.68 mg/L,镓的含量提高约 10 倍,在相同条件下沉淀相同质量的氢氧化镓所消耗的药剂剂量明显减少 10 倍,而且反萃液利用盐酸中和沉淀获得氢氧化镓纯度高杂质少,可作为电解金

属镓的优质原料。

参考文献:

- [1] Zhao Z, Yang Y, Xiao Y, et al. Recovery of gallium from bayer liquor: a review [J]. Hydrometallurgy, 2012, 125 - 126 (8): 115 - 124.
- [2] Lu F, Xiao T, Lin J, et al. Resources and extraction of gallium: a review [J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 105 - 115.
- [3] 李长江. 中国金属镓生产现状及前景展望 [J]. 轻金属, 2013 (8): 9 - 11.
- [4] 宣宁. 金属镓的生产、应用现状和前景 [J]. 世界有色金属, 2010, 12: 68 - 69.
- [5] 赵汀, 秦鹏珍, 王安建, 等. 镓矿资源需求趋势分析与我国镓产业发展思考 [J]. 地球学报, 2017, 38 (1): 77 - 84.
- [6] 李哲. 定向结晶法制备高纯镓工艺的优化研究 [D]. 东北大学, 2014.
- [7] 翟秀静, 吕子剑. 镓冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [8] Liu Z, Li H. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud - A review [J]. Hydrometallurgy, 2015, 155: 29 - 43.
- [9] 寇晓康, 王刚, 李岁党, 等. 一种处理拜耳母液中提取镓树脂的方法 CN102277492. A [P]. 2011 - 08 - 18.
- [10] 路坊海, 李安静, 王家伟, 等. 赤泥中镓铝在常压酸法浸出过程中的行为 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2016 (12): 17 - 31.
- [11] 路坊海, 周登凤, 张华军. 树脂吸附 - 酸脱附法在氧化铝生产流程中回收金属镓的应用 [J]. 轻金属, 2013 (7): 8 - 12.
- [12] 刘延红. 国内高纯镓制备技术的研究进展 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2015 (1): 33 - 35.
- [13] 武新宇. 酸性介质中镓的吸附和萃取性质及回收工艺研究 [D]. 西安: 长安大学, 2014.
- [14] 段国义. 富集 - 电解法回收氧化铝循环母液中镓的电流效率及杂质影响问题研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [15] 郑琦. 广西某铝母液中镓钒铝的偕胺肟螯合树脂吸附与解吸试验 [J]. 金属矿山, 2019, 48 (3): 111 - 115.
- [16] 路坊海, 周登凤, 张华军. 树脂吸附 - 酸脱附法在氧化铝生产流程中回收金属镓的应用 [J]. 轻金属, 2013 (7): 8 - 12.
- [17] 冯峰, 李一帆. 拜耳法分母液组成对树脂吸附镓的影响 [J]. 湿法冶金, 2006, 25 (1): 30 - 32.
- [18] Feng F, Li Yi - Fan. Effect of Bayer Process Solution Composite on Adsorbing Gallium by Resin [J]. Hydrometallurgy of China, 2006, 25 (1): 30 - 32.
- [19] Zhao Z, Li X, Chai Y, et al. Adsorption performances and mechanisms of amidoxime resin toward gallium (III) and vanadium (V) from bayer liquor [J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2016 (1): 53 - 59.
- [20] 郑琦. 大孔偕胺肟螯合树脂吸附分离镓钒的性能及机理研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2018.
- [21] 刘延红, 郭昭华, 池君洲, 等. 镓回收方法与技术的研究与进展 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2016 (1): 1 - 8.
- [22] Wood S A, Samson I M. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium [J]. Ore Geology Reviews, 2006, 28 (1): 57 - 102.
- [23] Zeng L, Cheng C Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: part II: separation and purification [J]. Hydrometallurgy, 2009, 98 (1): 10 - 20.

Enrichment of Gallium From Bayer Circulating Mother Liquor by Adsorption and Liquid – liquid Extraction

MENG Jiejie^{1,2}, HE Chunlin^{1,2}, LI Jie^{1,2}, DAI Wei^{1,2}

1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Processing for Non – ferrous Metal and Featured Materials, Nanning 530004, China

Abstract: There are many kinds of impurities (vanadium, aluminum, silicon, etc.) in Bayer circulating mother liquor which would affect gallium purity and electrolysis efficiency. Therefore, this paper proposed a method of enrichment of gallium from Bayer circulating mother liquor by adsorption and liquid – liquid extraction (TBP) and provide high quality electrolytic raw materials for electrolytic gallium. The results showed that amidoxime chelating resin had a good selective adsorption for gallium. When adsorption time was 60 min, adsorption temperature was 35 °C and adsorption resin dosage was 4 g, the adsorption rate of gallium reached 82%. Acid had a good effect for desorbing Ga from resin. Desorption rate of Ga reached 75% with 1.5 mol/L HCl at room temperature in 10 min, and the Si and V were basically not desorbed. The extraction results showed that the gallium was extracted by volume fraction of 20% TBP (kerosene as diluent) in 3 mol/L HCl system. The extraction of gallium could reach 99%, and the aluminum extraction rate was basically zero. And then Ga was back – extracted, and back – extraction rate reached 96.63% with 1 ~ 4 mol/L NaOH at room temperature. The concentration of Ga in sodium hydroxide reached 5 000 to 6 400 mg/L without Al, Si and V. Achievement of the enrichment and purification of gallium was obtained. High concentration gallium solution can be obtained by combining process of resin adsorption and extraction. Concentration of Ga was 10 times higher than the existing process, and the solution did not contain vanadium, aluminum and silicon. When obtaining the same mass of $\text{Ga}(\text{OH})_3$, the acid and alkali dosage can be significantly reduced, and so do the agents cost.

Key words: amidoxime chelating resin; gallium; TBP; extraction

引用格式:蒙杰杰,何春林,李杰,戴蔚. 拜耳循环母液镓吸附—萃取富集试验[J]. 矿产保护与利用,2020,40(1):110 – 117.

Meng JJ, He CL, Li J and Dai W. Enrichment of gallium from bayer circulating mother liquor by adsorption and liquid – liquid extraction[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(1): 110 – 117.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn