第 28 卷第 11 期 Volume 28 Number 11 2018 年 11 月 November 2018

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.11.21

# 镓精矿中镓的提取工艺



朱茂兰<sup>1</sup>,黄中省<sup>2</sup>,哀水平<sup>3</sup>,陈 杭<sup>3</sup>,胡志彪<sup>1</sup>
(1. 龙岩学院 化学与材料学院,龙岩 364012;
2. 中南大学 冶金与环境学院,长沙 410083;

3. 福州大学 紫金矿业学院, 福州 350108)

摘 要:采用"焙烧-硫酸浸出-中和沉淀"工艺提取明矾石精矿中的镓,获得含Ga0.1%以上的镓精矿。为了实现镓精矿的高值化利用,提出"碱浸-离子交换-溶液净化-电积"回收镓精矿中金属镓的工艺,对最佳工艺条件进行研究。在最佳工艺条件下,镓精矿中Ga的碱浸浸出率达98.46%;离子交换实验表明,采用D5240树脂可以有效地富集镓,但杂质钒也得到富集,树脂解吸液中含镓2.1g/L,钒0.23g/L;在pH=12的条件下,可通过钙盐法除钒,当解吸液中Ca<sup>2+</sup>添加量为0.02 mol/L时,钒浓度降至1.45 mg/L;镓电积过程中电流效率呈现先增大后减小的趋势,当电积时间为2h时,电流效率达到峰值4.3%;随着电积液中NaOH浓度的升高,阴极表面形貌由粗糙变得光滑。当NaOH浓度为200g/L时,阴极表面平整光滑,可获得99.94%金属镓。

关键词: 镓精矿, 碱浸, 离子交换, 钙盐沉淀, 镓电积

文章编号: 1004-0609(2018)-11-2351-07 中图分类号: TF843.1 文献标志码: A

镓是元素周期表 IIIA 族中的稀散金属元素,其氧 化态为+1和+3价,它能形成砷化物<sup>[1]</sup>、溴化物、氮化 物、硫化物和碲化物等多种化合物<sup>[2]</sup>,这些化合物是 半导体和芯片行业的重要材料<sup>[3-4]</sup>。自然条件下很难形 成镓的矿物,地壳中镓含量仅为1×10<sup>-5[5]</sup>。由于镓和 铝的地球化学性质相似,镓主要分布在水云母,霞石、 铝土矿、磷灰石和明矾石矿物中<sup>[6-7]</sup>。目前,镓主要通 过在锌、铝和粉煤灰工业中作为副产品进行回 收<sup>[8-9]</sup>。镓回收的方法主要有<sup>[10]</sup>:置换法、电化学法、 萃取法、沉淀法和离子交换法。目前,在铝工艺回收 镓过程中,电化学法和置换法基本被淘汰,国内外大 部分企业都开始采用树脂法<sup>[11-12]</sup>;从锌冶炼渣等副产 物回收镓,主要为酸性体系,早期采用沉淀法,近年 来以萃取法为主<sup>[13-14]</sup>。

明矾石中镓的含量为 0.002%~0.006%<sup>[15]</sup>,明矾石 主要通过酸法<sup>[16]</sup>,碱法<sup>[17-18]</sup>和酸碱联合法<sup>[19-20]</sup>回收其 中的铝、钾资源,关于明矾石中镓回收的相关报道很 少。福建某铜矿山,明矾石含量为 20%,镓含量为 35 g/t。经浮选后,明矾石精矿中镓含量超过 50 g/t。 课题组通过"焙烧-硫酸选择性浸出-中和沉淀"的方 法,获得了镓含量大于 0.1%的镓精矿。为了实现镓的 高值化回收,本文作者采用"浸出-离子交换-电积" 的方法提取镓精矿中的金属镓,并考察这些过程的最 佳参数,为明矾石矿中镓的提取提供数据参考和技术 支持。

# 1 实验

#### 1.1 实验原料

实验原料是由明矾石精矿经焙烧-酸浸-中和沉 镓后获得,其主要成分如表1所示。由表1可知,镓 精矿产品中铝含量最高为11.95%,钠含量为6.92%, 钾含量和铁含量相近分别为3.67%和4.78%,钒含量 较低,为0.02%,其中镓含量为0.11%。图1所示为 镓精矿原料的XRD分析结果。由图1可知,镓精矿 主要物相为2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SO<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O和KAl<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, 未能发现含镓物相特征峰。其他实验原料主要有镓吸 附树脂(Purolite D5240),以及分析纯的硫酸、氢氧化 钠和氧化钙。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474075, 51704153, 2016J01252)

收稿日期: 2018-02-26; 修订日期: 2018-06-20

通信作者: 衷水平,教授级高级工程师,博士; 电话: 0592-7765118; E-mail: zspcsu@163.com

# 表1 镓精矿多元素分析结果

Table 1Analysis result of gallium concentrate (massfraction, %)

Ga	Al	Κ	Na	Fe	V
0.11	11.95	3.67	6.92	4.78	0.02



图1 镓精矿的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of gallium concentrate

## 1.2 实验主要设备

实验设备主要有电感耦合等离子体光谱分析仪, X射线衍射光谱仪,烘箱,恒温水浴搅拌器,电动搅 拌机,蠕动泵,离子交换柱,直流电源等。

#### 1.3 实验方法

镓精矿提取金属镓工艺流程如图 2 所示,主要分为镓精矿浸出、离子交换、溶液净化和镓电积 4 个工序,具体的实验方法如下。

1) 浸出实验。将称量的镓精矿与一定量的水进行 混合,然后加入 NaOH 在不同的温度下搅拌浸出,矿 浆采用定量滤纸过滤,分析浸出液中的铝、钾、钒和 镓的离子浓度。

2) 离子交换实验。吸镓树脂先采用 40 g/L 的 NaOH 溶液活化 24 h,将活化后的树脂装入离子交换 柱(800 mm×10 mm)中,采用蠕动泵将浸出液以 6.5 BV/h 的流速淋入离子交换柱中进行吸附实验。在 吸附过程中,每5 BV 收集一次吸附后液进行成分分 析,直至出现穿透点后,停止滴淋。随后,取 40 g/L 的 NaOH 溶液 1 BV,以 2.5 BV/h 流速进行洗涤。最 后,采用 20 g/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液作为解吸液,解吸液流 速为 2 BV/h,解吸液体积为 7 BV,定期收集解吸液 进行成分分析。液体体积 1 BV 按式(1)计算:

$$1 \,\mathrm{BV} = \frac{\pi D^2 L}{4} \tag{1}$$

式中: π为圆周率, 3.14; L为离子交换柱的高度, m;

D为离子交换柱的内径, m。

3) 溶液净化。用 NaOH 将解析液的 pH 中和至 12, 再加入一定质量的 CaO, 在 50 ℃的条件下搅拌 反应 30min 后固液分离,分析钒的脱除效果。

4) 取316L不锈钢电极2片,依次用800号和1200 号砂纸分别打磨,再放入5%硫酸浸泡10min,经超 声清洗后作为阴极和阳极。将净化后的解析液,装入 0.25L的电积槽中,电极间距6cm,接入直流电源进 行电积。



图 2 镓精矿提取镓的工艺流程图

Fig. 2 Flowsheet of extraction of gallium from gallium concentrate

# 2 结果与讨论

#### 2.1 镓精矿的浸出

2.1.1 初始碱度对浸出效果的影响

取 200 g 镓精矿置于烧杯中,在液固比 5、30 ℃ 的条件下搅拌浸出 2 h,考察不同初始 NaOH 浓度对 浸出效果的影响,实验结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着初始 NaOH 浓度的升高,铝、镓和钒的浸出率也 迅速升高。当初始 NaOH 浓度为 75 g/L 时,65.31%,76.90%和 84.37%;当初始 NaOH 浓度为 150 g/L 时, 铝、镓和钒的浸出率分别提高至 97.07%、99.08%和 93.76%,继续提升初始碱度,铝、镓和钒的浸出率不再提高。此外,由图3可知,钾的浸出率受初始NaOH浓度的影响较小,当初始NaOH浓度由75增加到200g/L时,钾的浸出率都保持在98%左右。由此可知,最佳的初始NaOH浓度为150g/L。



图 3 初始 NaOH 浓度对浸出效果的影响



# 2.1.2 浸出温度对浸出效果的影响

取 200 g 镓精矿置于烧杯中,在液固比 5、初始 NaOH 浓度为 150 g/L 的条件下搅拌浸出 2 h,考察不 同反应温度对浸出效果的影响,实验结果如图 4 所示。 由图 4 可知,反应温度对浸出效果的影响较小。当温 度由 30 ℃升高到 90 ℃时,镓、铝、钾和钒的浸出率 仅增加 1%~3%。这是由于浸出温度为 30 ℃时,镓、 铝、钾的浸出率已分别高达 99.08%、97.07%和 98.9%, 继续升高温度浸出率的提升空间很小,且会提高杂质 钒的浸出率,不利于镓的回收,因此最佳浸出温度为 30 ℃。



图 4 反应温度对浸出效果的影响



2.1.3 液固比对浸出效果的影响

取 5 组 200 g 的镓精矿分别置于个烧杯中,各加入 150 g NaOH,再分别加入 600、800、1000、1200 和 1400 mL 去离子水,在 30 ℃条件下搅拌浸出 2 h, 考察不同液固比对浸出效果的影响,实验结果如图 5 所示。由图 5 可知,液固比对浸出效果的影响不大。 当液固比为 3 时,镓、铝、钾和钒的浸出率分别为 98.46%,96.98%,98.89%和 93.46%。当液固比增大 至 6 和 7 时,浸出率几乎不增加。这是因为液固比变 化主要影响浸出液中各元素和碱的浓度,而试验中碱 添加量较高,浸出液中的碱度可维持在较高的范围, 使得样品中主要的元素铝和钾在碱液中均具有极高的 溶解度。因此,当液固比变化不大时,对浸出效果的 影响较小。



图 5 液固比对浸出效果的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate

# 2.2 镓的吸附与解吸

将镓精矿在浸出温度为 30 ℃、NaOH 浓度为 150 g/L、液固比 3 的条件下搅拌浸出 2 h,固液分离后送 样分析,浸出液组成如表 2 所示。由表 2 可知,浸出 液中铝、钾和镓的浓度分别为 38.51 g/L、12.09 g/L 和 360 mg/L,还含有少量的铁、钒等杂质。当电解液中 镓浓度很低时,采用汞齐电解法能有效地从含镓的 NaAlO<sub>2</sub>液中电解提镓<sup>[21]</sup>,但汞会污染 NaAlO<sub>2</sub>溶液, 而且生产 1 kg 镓需要 2~3 t 汞。采用电积法直接从低 浓度溶液中提取镓,理论上是可行的,但电流效率太 低<sup>[22]</sup>。因此,常采用萃取<sup>[23]</sup>或离子交换<sup>[24]</sup>的方法富集

<b>化</b> 12日11日 2 元示力11日不

 Table 2
 Analysis results of leaching solution (g/L)

Ga	Ga Al		Fe	V
0.36	38.51	12.09	0.022	0.065

溶液中的镓,其中离子交换法具有流程短,回收率高,反应速度快等优点,被广泛应用于工业化生产<sup>[2]</sup>。

图 6 所示为浸出液中镓和钒的动态吸附实验结 果。由图 6 可知,当进料溶液量小于 10 BV 时,吸附 后液中镓和钒的浓度均较低,分别为 86.51 和 14.35 mg/L。当进料液超过 30 BV 时,树脂接近饱和,吸附 后液中镓和钒浓度分别为 345.71 mg/L 和 59.62 mg/L。 镓的吸附率为 38.23%,原始浓度为 360 mg /L,镓的 总吸附量 *Q*。约为 302.57 mg;钒的吸附率为 43.11%, 钒的总吸附量 *Q*。为 61.60 mg。由此可知,Purolite D5240 树脂对镓和钒的饱和吸附容量分别为 4.81 和 1.02 g/L,具有较好的吸附效果,但 Purolite D5240 也 存在镓和钒共吸附的问题<sup>[25]</sup>。

饱和的载镓树脂经洗涤后,采用 20 g/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液进行动态解吸,解吸结果如图 7 所示。由图 7 可 知,当解吸液量为 1.5 BV 时,解吸液中镓和钒的浓度 达到最大值,分别为 2105.48 和 234.04 mg/L。当解吸



图6 镓和钒的吸附曲线

Fig. 6 Absorption curves of gallium and vanadium



图7 镓和钒的解吸曲线

Fig.7 Elution curves of gallium and vanadium

液量大于 2 BV 时, 镓和钒的浓度迅速下降。当流出 液为 6 BV 时, 镓和钒的浓度分别为 95.77 和 23.4 mg/L。在整个解吸过程中, 镓和钒的解吸率分别为 84.9%和 51.3%。由此可知, Purolite D5240 树脂对镓 具有较好的吸附和解吸性能, 能够有效地将镓富集至 2 g/L 以上。

#### 2.3 溶液净化

由于镓与钒的共吸附作用,在富集镓过程中,钒 也出现显著的富集现象。有研究表明<sup>[26]</sup>,电积液中的 钒离子会促进析氢反应,使金属镓表面的 OH<sup>-</sup>浓度急 剧升高,造成细颗粒金属镓返溶,降低电流效率。溶 液中钒离子通常采用铁盐法、铵盐法、钙盐法或水解 法脱除<sup>[27]</sup>。由于石灰价格低廉,钙盐法是最常用的。 当pH为11~12.6时,钒将以 Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的形式沉淀<sup>[28]</sup>。 调节解吸液的 pH 值至 12,考察不同 Ca<sup>2+</sup>添加量对钒 沉淀效果的影响,其结果如图 8 所示。由图 8 可知, 当 Ca<sup>2+</sup>添加量为 1 mmol/L 时,钒没有沉淀。随着 Ca<sup>2+</sup> 添加量的增加,钒的浓度降低;当 Ca<sup>2+</sup>添加量为 20 mmol/L 时,钒浓度降至 1.45 mg/L,对镓电积的影响 不大<sup>[29]</sup>。



图8 不同 Ca<sup>2+</sup>添加量条件下钒的沉淀效果

#### 2.4 镓电积

离子交换富集过程后,溶液中镓浓度达到 1~2 g/L,满足电解沉积工艺中溶液中镓的提取要求,碱溶 液中镓的电积总反应如下<sup>[30]</sup>:

$$H_2Ga_3^- + H_2O + 3e = Ga + 4OH^-$$
 (2)

取 0.25 L 净化后液进行电积实验,当电流密度为 0.25 A/cm<sup>2</sup>、42 ℃、NaOH 浓度为 100 g/L 时,镓浓度

**Fig. 8** Precipitation effect of vanadium at different Ca<sup>2+</sup> additive amounts

与电流效率随时间的变化关系如图9所示。由图9可 知,随着电积时间的延长,电解液中的镓浓度不断降 低,但电流效率却呈现先升高后降低的趋势。这可能 是由于在电积初期,金属镓不易在不锈钢阴极上形成 镓晶核,随着电积时间的延长,阴极表明镓沉积的活 性位点增加,促进了镓的型核过程,使电流效率升高。 继续延长电积时间,由于电积液中镓的浓度不断降低, 使浓差极化的影响更为突出,析氢反应增多,电流效 率随之降低<sup>[31]</sup>。

不同 NaOH 浓度条件下获得的阴极产物形貌如图 10 所示。由图 10 可知,随着电积液中 NaOH 浓度的 升高,阴极产物逐渐由粗糙变得光滑,当 NaOH 浓度 为 200 g/L 时,阴极产品的镓纯度达 99.94%,如表 3 所示。







图 10 不同 NaOH 浓度条件下阴极表面形貌

Fig. 10 Morphologies of electrowinning gallium at different NaOH concentrations: (a)  $\rho$ (NaOH)=25 g/L; (b)  $\rho$ (NaOH)=75 g/L; (c)  $\rho$ (NaOH)=150 g/L; (d)  $\rho$ (NaOH)=200 g/L

表3 阴极产品的多元素分析结	果
----------------	---

 Table 3
 Analysis results of electrodeposited gallium (mass fraction, %)

Ga	Al	K	Na	Bi	Cr	Pb	Si	Ca	Cu	Fe
99.94	0.0014	0.0023	0.060	0.0005	0.0005	0.025	0.0004	0.0014	0.011	0.0061
Mn	Ni	Zn	Rb	Sn	Co	Мо	In	Mo	-	
0.0001	0.0002	0.010	0.0009	0.0002	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	-	

2355

# 3 结论

1) 镓精矿中镓含量为 0.11%, NaOH 浓度对镓的 浸出率具有显著的影响,其最佳浸出工艺条件为 NaOH 浓度 250 g/L,浸出温度 30 ℃,液固比 3:1,浸 出时间 2 h,此条件下镓的浸出率达 98.46%。

2) Purolite D5240 树脂吸附可有效富集镓,但也存 在钒共吸附的现象,解吸液中镓浓度由原液的0.36 g/L 提高至 2.1 g/L,钒离子浓度高达 0.23 g/L。采用钙盐 法可有效脱除解吸液中的钒,当解析液中 Ca<sup>2+</sup>添加量 为 0.02 mol/L 时,钒浓度降至 1.45 mg/L。

3) 镓电积过程中电流效率呈现先增大后减小的 趋势,当电积时间为2h时,电流效率达到峰值4.3%; 随着电积液中 NaOH浓度的升高,阴极表面形貌由粗 糙向平整转变,当 NaOH浓度为200 g/L时,阴极表 面平整光滑,此时阴极产品镓纯度为99.94%。

### RERERENCES

 [1] 胡 亮,刘大春,陈秀敏,杨 斌,白平平,段少飞.砷化镓
 真空热分解的理论计算与实验[J].中国有色金属学报,2014, 24(9):2410-2417.

HU Liang, LIU Da-chun, CHEN Xiu-min, YANG Bin, BAI Ping-ping, DUAN Shao-fei. Thermal decomposition of gallium arsenide under vacuum: Theoretical calculation and experiment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2410–2417.

- [2] ZHAO Z, YANG Y, XIAO Y, FAN Y. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review[J]. Hydrometallurgy, 2012, s125/126(8): 115–124.
- [3] MOSKALYK R R. Gallium: The backbone of the electronics industry[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10): 921–929.
- [4] FONT O, QUEROL X, JUAN R, RURZ C R, LOPEZ-SOLER A, COCAP, GARCIAPENAF. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(3): 413–423.
- [5] METZ S, TREFRY J H. Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(13): 2267–2279.
- [6] 许 可,邓 彤,陈家镛,戴玉杰,王 静.黄磷电炉电尘浆提取镓的预处理[J].中国有色金属学报,2004,14(6):1025-1030.

XU Ke, DENG Tong, CHEN Jia-yong, DAI Yu-jie, WANG Jing. Pretreatment of phosphorus industry flue dust for gallium extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 1025–1030. [7] 周令治,陈少纯.稀散金属提取冶金[M].北京:冶金工业出版社,2008.
 ZHOU Ling-ye, CHEN Shao-chun. The extraction metallurgy of

dissipated metal[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.

- [8] 张魁芳,曹佐英,肖连生,曾 理,张贵清,李青刚.采用 HBL121 从锌置换渣高浓度硫酸浸出液中萃取回收镓[J].中 国有色金属学报,2014,24(9):2400-2409. ZHANG Kui-fang, CAO Zuo-ying, XIAO Lian-sheng, ZENG Li, ZHANG Gui-qing, LI Qing-gang. Extraction of gallium from high concentration sulfuric acid leaching solution of zinc replacing slag by HBL121[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2400-2409.
- [9] 张俊杰,李宏煦. 高铁铝土矿焙烧/高压碱浸提取镓的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(12): 36-39.
  ZHANG Jun-jie, LI Hong-xu. Study on gallium extraction from high iron-bearing bauxite by soda roasting and pressure alkali leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017(12): 36-39.
- [10] 刘延红,郭昭华,池君洲,王永旺,陈 东. 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. LIU Yan-hong, GUO Zhao-hua, CHI Jun-zhou, WANG Yong-wang, CHEN Dong. Research and the latest development of gallium recovery process and technology[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2016(1): 1-8.
- [11] 冯 峰,李鑫金,于湘浩.密实移动床离子交换法提取镓的 工业应用[J].稀有金属,2007(s1):114-117.
   FENG Feng, LI Xin-jin, YU Xiang-hao. Industry application of packed moving bed ion exchange in extraction of gallium[J].
   Chinese Journal of Rare Metals, 2007(s1): 114-117.
- [12] LI S, WU W, LI H, HOU X. The direct adsorption of low concentration gallium from fly ash[J]. Separationence & Technology, 2015, 51(3): 395–402.
- [13] 刘兴芝, 刘长几. N2125 萃取镓及其机理的研究[J]. 稀有金属, 1991(5): 327-329.
  LIU Xing-zhi, LIU Chang-ji. The research of Ga extraction mechanism with N2125[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1991(5): 327-329.
- [14] 熊 英,张莹莹,娄振宁,单炜军,宋玉林. 镓的萃取分离研 究进展[J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 2016, 43(4): 335-342.
  XIONG Ying, ZHANG Ying-ying, LOU Zhen-ning, SHAN Wei-jun, SONG Yu-lin. Research progress of gallium by using solvent extraction[J]. Journal of Liaoning University(Material Science Edition), 2016, 43(4): 335-342.
- [15] HART L R D. Alumina chemicals: Science and technology handbook[M]. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1990.
- [16] ÖZDEMIR M, ÇETISLI H. Extraction kinetics of alunite in sulfuric acid and hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 2005, 76(3): 217–224.
- [17] HARTMAN G J, EWING V R. Process for recovering aluminum

from alunite: US Patent, 4230678[P]. 1980-10-28.

- [18] HERSHMAN P R. Process of producing alluminate from alunite: US Patent, 1191105[P]. 1916–07–11.
- [19] MCCULLOUGH W E. Cyclic process for treating alunite: US Patent, 2120840[P]. 1938–06–14.
- [20] NAZAROV S B, GULAKHMADOV K S, KHAKDODOV M M, et al. Processing of aluminum sulfates into alumina[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2001, 74(8): 1392–1394.
- [21] BERETEQUE P D L. Method of recovering gallium from an alkali aluminate lye: US Patent, 2793179A[P]. 1957–05–21.
- [22] 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.
  WU Xin-yu. Study on properties and recovery processes of gallium of adsorption and extraction in the acidic medium[D]. Xi'an: Chang'an University, 2014.
- [23] PUVVAD G V K. Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants[J]. Hydrometallurgy, 1999, 52(1): 9–19.
- [24] RIVEROS P A. Recovery of gallium from Bayer liquors with an amidoxime resin[J]. Hydrometallurgy, 1990, 25(1): 1–18.
- [25] BAUTISTA R G. Processing to obtain high-purity gallium[J].

JOM, 2003, 55(3): 23-26.

- [26] LIU L, WANG M, WANG Z, ZHANG Y. The influence of impurities on Ga electrowinning: Vanadium and iron[J]. Hydrometallurgy, 2014, 146(1): 76–81.
- [27] DING Rui-feng, LIU Gui-hua. Advanced of Extraction of Vanadium from solution[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2011, 27(3): 15–19.
- [28] LI He, LIU Xu-heng, HE Li-hua. Thermodynamic study on vanadium precipitation with calcium salt[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2014, 42(1): 15–19.
- [29] DORIN R, FRAZER E J. The electrodeposition of gallium from synthetic Bayer-process liquors[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1988, 18(1): 134–141.
- [30] BOCKRIS J O M, ENYO M. Electrodeposition of gallium on liquid and solid gallium electrodes in alkaline solutions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1962, 109(1): 48–54.
- [31] 刘 玲. 高铝粉煤灰中金属镓电解提取技术基础与应用[D].
   北京: 中国科学院, 2016.
   LIU Ling. The basic and applied research of Ga electrowinning from high aluminium fly ash[D]. Beijing: Chinese Academy of

# Extraction process of gallium from gallium concentrate

Sciences, 2016.

ZHU Mao-lan<sup>1</sup>, HUANG Zhong-sheng<sup>2</sup>, ZHONG Shui-ping<sup>3</sup>, CHEN Hang<sup>3</sup>, HU Zhi-biao<sup>1</sup>

School of Chemistry and Materials, Longyan University, Longyan 364012, China;
 School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

3. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** A gallium concentrate with more than 0.1% Ga can be obtained by "roasting-sulfuric acid leaching-and precipitation" process from alunite concentrate. In order to realize the high value utilization of gallium concentrate, the technology of recovering metal gallium by "alkali leaching-ion exchange-solution purification-electrowinning" was proposed, and the optimum technological conditions were studied. Under the optimum conditions, the leaching rate of Ga in gallium concentrates reaches 98.46%. The ion exchange experiment shows that the D5240 resin can effectively enrich Ga, but the impurity vanadium is also enriched. The desorption solution contains gallium 2.1 g/L and vanadium 0.23 g/L. Vanadium can be removed by the calcium salt method under the condition of pH=12. When the Ca<sup>2+</sup> additive amount is 0.02 mol/L, the vanadium concentration is reduced to 1.45 mg/L. The current efficiency in gallium electrodeposits increases firstly and then decreases. When the electrodeposition time is 2 h, the current efficiency reaches 4.3% of the peak value. With the increase of NaOH concentration in the electrodeposition electrolyte, the cathode surface is from coarse to smooth. Finally, the purity of 99.94% metallic gallium is obtained.

Key words: gallium concentrate; alkaline leaching; ion exchange; calcium salt precipitation; gallium electrowinning

Received date: 2018-02-26; Accepted date: 2018-06-20

Corresponding author: ZHONG Shui-ping; Tel: +86-15280385768; E-mail: zspcsu@163.com

Foundation item: Projects(51474075, 51704153, 2016J01252) supported by the National Natural Science Foundation of China