

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 1025 - 06

黄磷电炉电尘浆提取镓的预处理^①

许 可, 邓 彤, 陈家镛, 戴玉杰, 王 静

(中国科学院 过程工程研究所, 北京 100080)

摘 要: 根据在电炉还原炼磷过程中, 磷灰石中的镓在电尘浆中高度富集, 成为可供利用的镓资源, 提出了一种提取镓的预处理技术: 用浓硫酸熟化电尘, 将其中的镓先转化成水溶性化合物, 再从预处理物料中浸出镓。考察了预处理过程中电尘的化学和矿物学变化以及影响镓提取率的因素, 并给出了适宜的预处理条件; 在最佳质量比电尘: 水: 硫酸= 1: 1: 1, 200 ℃下熟化 2 h。实验结果表明, 在优化条件下将预处理的电尘在 80 ℃浸出 1 h, 镓的浸出率可达 90% 以上。

关键词: 电炉烟尘; 黄磷硫酸; 镓; 熟化

中图分类号: TF 534. 2

文献标识码: A

Pretreatment of phosphorus industry flue dust for gallium extraction

XU Ke, DENG Tong, CHEN Jiayong, DAI Yujie, WANG Jing

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The gallium of apatite is found to be concentrated in the flue dust when apatite is reduced to produce yellow phosphorus in electric arc furnace, which makes the flue dust a valuable gallium resource. The new technology proved is to introduce a pretreatment process to enhance the extraction of gallium from phosphorus industry flue dust. The flue dust is slurred, then treated with concentrated sulfuric acid and cured for a period. The gallium in the dust is converted into soluble compounds after the pretreatment and ready to leach in the subsequent leaching process. The chemical and mineralogical changes occurred during the pretreatment were investigated to further understand the process, and the parameters of the pretreatment were examined and optimized. About 90% of the gallium can be extracted from the flue dust in this way.

Key words: flue dust; gallium; phosphorus; sulfuric acid; curing

镓是一种重要的稀散金属, 主要作为半导体化合物材料, 特别是以砷化镓形式, 广泛地应用于电子工业及其它高科技领域, 如集成电路、信息存储、微波器件、激光器件、远程通讯、太阳能电池、中微子测定、特殊合金等^[1]。随着高科技的飞速发展, 被誉为“电子金属”镓的需求量不断增长^[2~4]。

镓很少形成具有工业价值的独立矿床, 而常以同晶型的杂质状态分散于铝土矿、闪锌矿、煤和磷

灰石中^[5], 且镓在这些矿石中的含量都非常低。因此, 镓都是作为其它金属生产的副产品回收的^[6~8], 其中近 90% 的镓是从生产氧化铝的循环母溶液中回收的^[9], 约 10% 镓是从湿法炼锌渣中回收的^[10~12]。磷灰石中虽然含镓总量很大, 但镓的品位过低, 仅在 0.000 1% ~ 0.003% 之间, 以致其中的镓无法经济地回收。在电炉还原磷灰石生产黄磷时, 发现原料中的镓可在静电除尘的烟尘中富集至

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20076048)

收稿日期: 2003 - 11 - 06; 修订日期: 2004 - 01 - 28

作者简介: 许 可(1972 -), 男, 博士研究生。

通讯作者: 邓 彤, 博士, 研究员; 电话: 010 - 82627082; E-mail: dengt111@163.com

0.05% 以上, 使之成为镓的新资源。但目前从黄磷电炉烟尘中提取镓的研究甚少, 因此, 该资源还有待开发。现已报道的提取镓的预处理技术主要有碱处理和酸浸出两种。碱处理^[13]是将电尘与 Na_2CO_3 混合物在 1 000~1 300 °C 高温下熔融, 将镓转化为水溶性镓酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$), 熔融产物经磨碎后用水浸出镓。此方法不仅需要高温, 而且水浸时间长达 7 h, 浸出率也仅 80% 左右。酸浸出法^[14]用 3 mol/L 的硫酸以 10:1 的液固比、在 80 °C 下可成功地浸出电尘中的镓, 但由于酸耗过高, 因此经济上不可行。本文作者提出一种提取电尘浆中镓的新方法, 并研究了在处理过程中物料的变化及其与镓提取率的关系。

1 实验

1.1 原料与试剂

实验所用电尘浆是从电炉还原生产黄磷过程中的静电除尘系统中收集的。电尘原始粒度小于 2 μm , 但电尘浆经蒸浓干燥后得到的产物为块状物。实验前将块状电尘粉碎、研磨、筛分出较细颗粒以供实验使用。电尘的组成主要为未反应的磷灰石、二氧化硅和含钾、钠、钙的硅酸盐以及少量焦炭等, 成分如表 1 所示。

表 1 电尘的成分

Table 1 Compositions of flue dust
(mass fraction, %)

P_2O_5	F	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O
26.320	4.190	14.900	3.420	2.200	8.890
SiO_2	S	MgO	ZnO	Na	Ga
17.640	0.420	0.630	4.640	0.620	0.053

图 1 为电尘的 SEM 像以及镓和磷的元素面分布图, 由图 1 可以看出, 镓和磷皆均匀地分布在电尘颗粒中。但由于电尘中镓含量过低, 因而未能查明镓的赋存形式。

初步酸浸实验确认, 无论是用 6 mol/L 盐酸、20% 磷酸与 5% 硫酸的硫磷混酸或 4 mol/L 硫酸加温充分浸出, 电尘中镓的浸出率均在 90%~91% 之间, 表明电尘中镓的最大酸溶率约为 91%, 其余酸不溶部分可能包裹在石英或熔融时形成的玻璃体等难以被酸侵蚀的物相中。

所用硫酸为化学纯, 其他试剂均为分析纯。

1.2 实验设备

烘箱, 恒温水浴, 直流电动机, 搅拌桨, 可控硅调

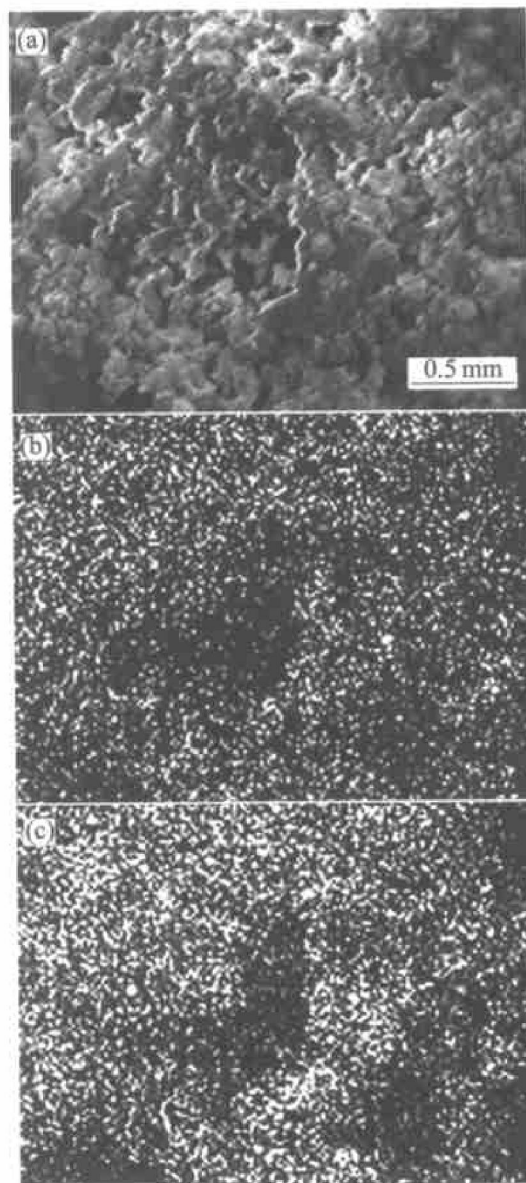


图 1 电尘的 SEM 像以及镓和磷的元素面扫描图

Fig. 1 SEM and surface scanning of gallium and phosphorus of flue dust

(a) —SEM of flue dust;

(b) —Surface scanning of Ga;

(c) —Surface scanning of P

速器, 三口烧瓶, 冷凝器, 分光光度计。

1.3 实验方法

将称量的电尘与一定量的水混合调浆, 然后加入浓硫酸, 搅拌均匀, 放置一定时间(必要时可在烘箱中保温放置)使电尘熟化, 并使酸与电尘充分作用。然后水浸提取其中的镓。

浸出实验在三口烧瓶中进行。烧瓶的三个开口分别装有可调速电动搅拌装置、冷凝管和温度计。先将计量的溶液加入三口瓶, 置于恒温水浴中加

热, 当三口瓶中的温度达到预定温度后加入称量过的待浸物料, 同时开动搅拌并开始计时。

实验中每相隔一定时间取一次样, 采用罗丹明 B 分光光度法和钼钒酸铵分光光度法分析溶液中的镓、磷。

2 结果及讨论

2.1 探索性实验

镓的氧化物为两性化合物, 既可溶于酸, 也可溶于碱。由于电尘的主要部分是未反应的磷灰石, 利用湿法磷酸技术, 因此确定用硫酸浸出镓的同时将其中的磷转换成磷酸回收。初步实验发现, 电尘中的镓较磷难溶, 即使在 90 °C 下也需要硫酸浓度达到 3 mol/L。由于反应过程中硫酸浓度大、液固比高, 按常规湿法磷酸法浸出电尘中的镓, 硫酸消耗过高。因此, 为了减少硫酸用量又能有效浸出镓, 决定先用一定量浓硫酸预处理电尘与少量水均匀混合调制的浆料, 将镓转化成水溶性化合物, 再从预处理物料中用水浸出镓。

2.2 镓提取率的影响因素

预处理过程主要考察电尘粒度、水量、酸量、熟化时间和温度等对镓提取率的影响。预处理物料在液固比为 4: 1, 温度为 80 °C, 搅拌速度为 800 r/min 条件下浸出 2 h。

2.2.1 电尘粒度的影响

分别称取 < 500 μm 、< 100 μm 和 < 40 μm 的电尘各 50 g, 加 50 g 水搅拌制成浆料后, 再拌入 50 g 浓硫酸, 并分别在 100 °C、150 °C 和 200 °C 下保温 2 h, 预处理后的电尘浸出结果如表 2 所示。

表 2 电尘粒度对镓提取率的影响

Table 2 Effect of flue dust size on gallium extraction

Size of flue dust/ μm	$w(\text{Ga})/\%$	Ga extraction ratio/%		
		100 °C	150 °C	200 °C
< 500	0.053 3	82.46	85.27	89.16
< 100	0.053 1	84.42	87.50	89.55
< 40	0.053 8	89.21	89.58	90.09

由表 2 可以看出, 大粒度的电尘不利于硫酸与电尘的作用, 使镓的浸出率降低, 且在温度较低 (如 100 °C) 时, 镓的浸出率也降低。熟化温度的提高可促进硫酸与电尘的作用, 此时由于粒度造成镓

的浸出率差别缩小, 到 200 °C 时, 镓的浸出率几乎不受粒度影响。

2.2.2 加水量的影响

图 2 所示为预处理时加水量对镓提取率的影响。

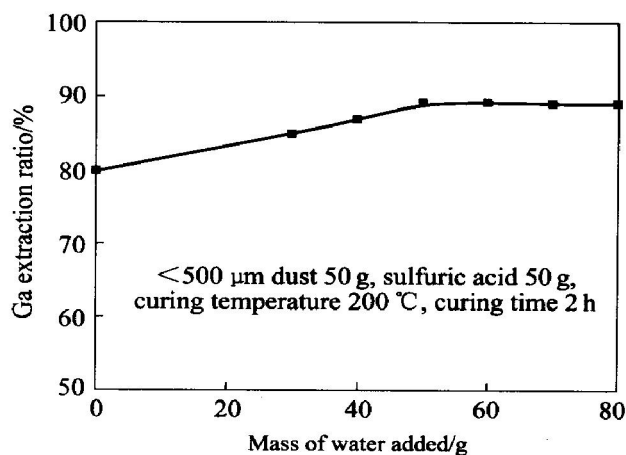


图 2 加水量对镓提取率的影响

Fig. 2 Effect of water added in pretreatment on Ga extraction

由图 2 可以看出, 随着加水量的增加, 镓的浸出率逐渐提高, 当电尘与水的质量比为 1 时, 电尘中的酸溶性镓接近全部溶解, 表明电尘与硫酸反应近乎完全。不加水或加水太少时, 硫酸与电尘不易混合均匀, 妨碍硫酸与电尘的充分反应。因而, 加入适量的水将电尘调成浆状便于电尘与硫酸均匀混合并反应, 且水的存在可使硫酸拌入时放出大量的稀释热, 有利于电尘与硫酸的反应。

2.2.3 熟化时间的影响

拌酸后熟化时间对镓提取率的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 电尘加水拌酸后不经熟化直接浸出, 其中的镓浸出率仅有 75.24%。随着熟化时间的延长, 浸出率逐渐上升, 熟化 2 h 后, 镓的浸出率可达 89.16%, 但随着熟化时间的进一步延长, 浸出率几乎不变。

同时从实验中还发现, 电尘拌酸后不经熟化直接浸出, 浆料粘稠, 过滤速度较慢, 而熟化 2 h 后再浸出, 浆料粘度较低, 过滤速度较快。由未经熟化和熟化处理过的电尘浸出渣的 XRD 图发现, 熟化过的电尘浸出渣中石英衍射峰强度增加, 可能是因为反应生成的硅胶在熟化过程中有一部分脱水生成晶态二氧化硅, 从而使过滤速度提高。

2.2.4 硫酸加入量的影响

硫酸拌入量对镓提取率的影响如图 4 所示。从

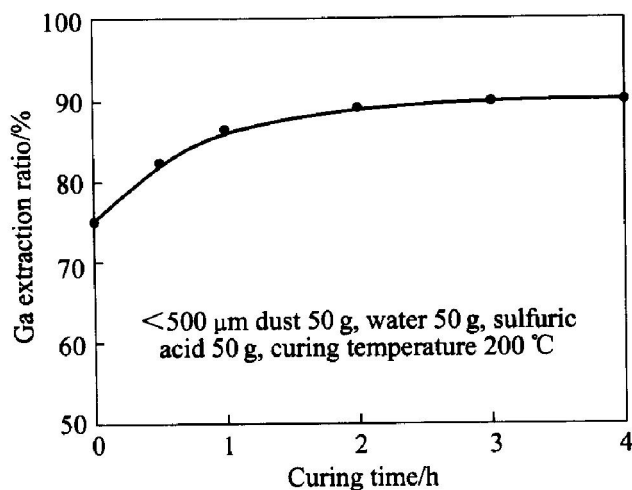


图3 熟化时间对镓提取率的影响

Fig. 3 Effect of curing time on Ga extraction ratio

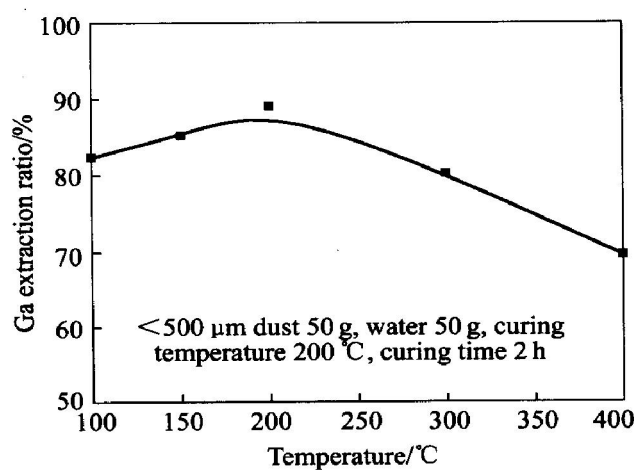


图5 预处理温度对镓提取率的影响

Fig. 5 Effect of pretreatment temperature on Ga extraction ratio

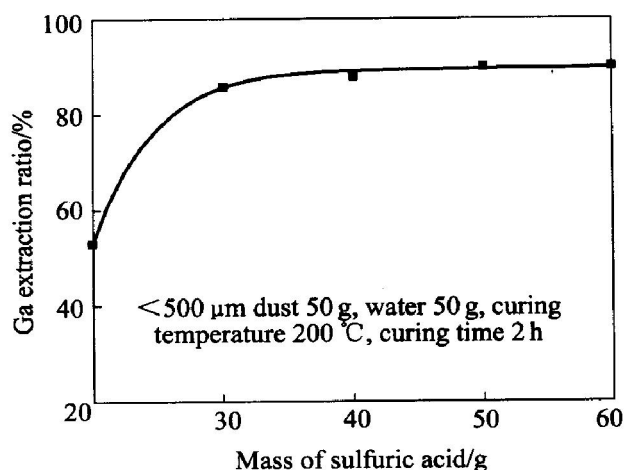


图4 硫酸加入量对镓提取率的影响

Fig. 4 Effect of sulfuric acid in pretreatment on Ga extraction ratio

图中可以看出,随着硫酸加入量的增加,镓的浸出率逐渐上升。当硫酸加入量接近 50 g(硫酸与电尘的质量比为 1)时,浸出率已达最大。此后进一步提高硫酸的加入量并不能提高浸出率。因此,取硫酸与电尘的质量比为 1 进行电尘预处理。

2.2.5 预处理温度的影响

预处理温度对镓提取率的影响如图 5 所示。

由图 5 可以看出,在 100~ 200 °C 温度范围内,镓的浸出率随熟化温度的升高而逐渐增加。这是由于电尘拌酸混合后,仍有一些颗粒未与硫酸完全反应。图 6 所示为电尘拌酸后未保温产物剖面与放大的 B 区的背散射图,图 7 所示为 B 区硫和钙元素的面分布图。电尘拌酸混合后,仍有一些区域颜色较深,这些区域内部无硫元素分布,说明电尘与硫酸混合后仍有一些区域未与硫酸完全反应。

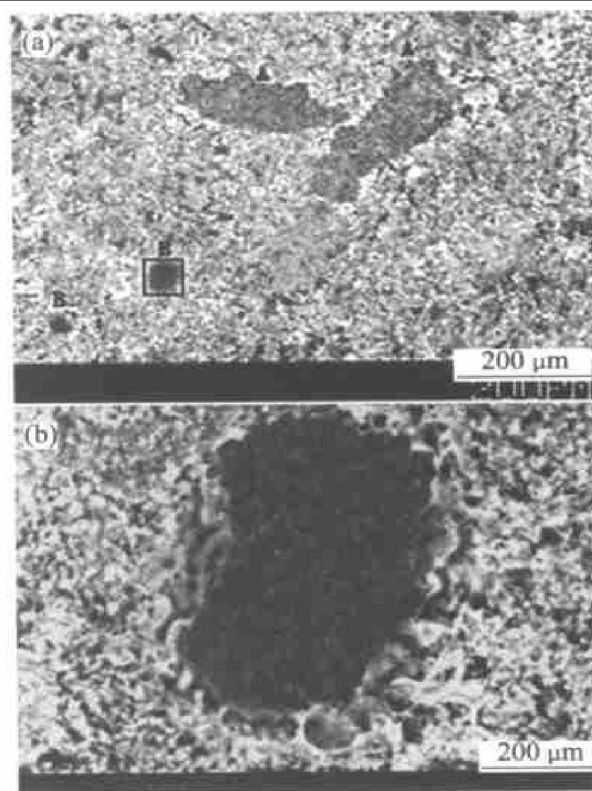


图6 电尘拌酸后未保温产物剖面(a)及放大的 B 区的背散射图(b)

Fig. 6 Back scattering images of dust treated with sulfuric acid without curing and its B zone

在保温熟化过程中,硫酸可通过热扩散作用与电尘进一步接触并发生反应。较高的熟化温度有利于强化硫酸热扩散过程,镓的浸出率也随之提高。

电尘中钙元素含量较高,硫酸与电尘反应后生成的硫酸钙有可能妨碍硫酸与电尘的进一步作用。由图 7 中 B 区钙元素的分布发现, B 区内外钙的分布均匀, B 区边界未见钙元素密集,由此可推断电尘

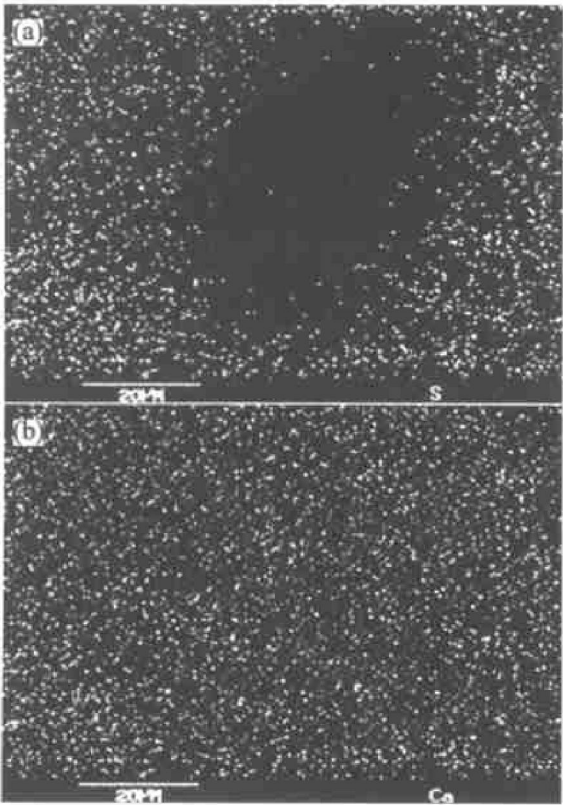


图 7 B 区硫元素和钙元素面分布图

Fig. 7 Distributions of S and Ca in B zone
(a) —Element S; (b) —Element Ca

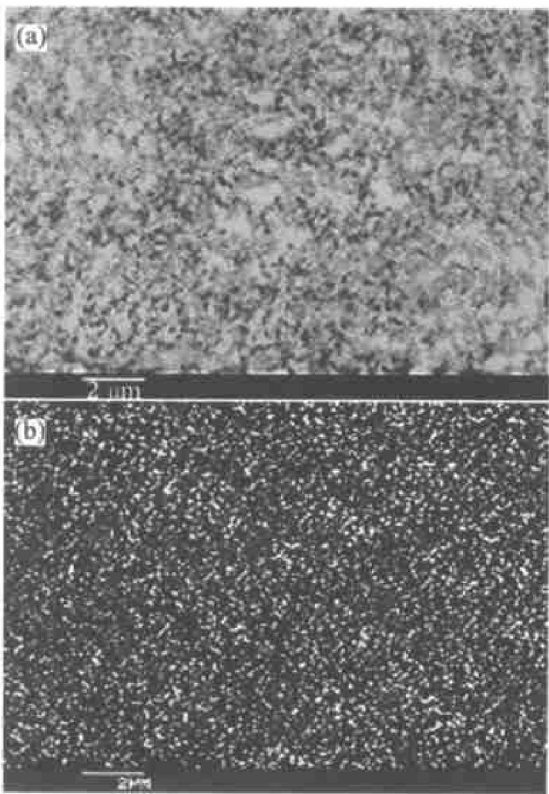


图 8 电尘拌酸后熟化 2 h 产物的剖面
背散射图(a) 及硫元素面分布图(b)

Fig. 8 Back scattering(a) and S distribution(b)
of dust treated with sulfuric
acid after 2 h curing

颗粒表面无致密的硫酸钙包裹层形成, 在浓硫酸熟化的操作模式下, 硫酸钙对浸出的影响可以消除。

图 8 所示为电尘拌酸在 200 ℃下熟化 2 h 后的产物剖面背散射图及硫元素面分布图。由图中可看出, 此时硫酸与电尘反应完全, 可见保温熟化过程有利于硫酸与电尘的反应。

由图 5 可以看出, 当温度超过 200 ℃后浸出率降低。从图 9 所示 200 ℃和 400 ℃熟化物料浸出渣的 XRD 图比较发现, 400 ℃熟化物料浸出渣中出现了新化合物 $\text{KAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$, 说明在较高温度的熟化过程中生成的难溶性磷酸盐包裹了电尘中的镓, 使之难以浸出。

3 结论

1) 利用浓硫酸预处理电尘可将其中的镓预先转化成水溶性化合物, 然后水溶解浸出。确定的预处理电尘、水和硫酸的最佳质量比为 1: 1: 1。水的加入不仅改善了硫酸与电尘的作用, 且水与硫酸混合时放出的大量稀释热进一步促进了硫酸与电尘的作用。

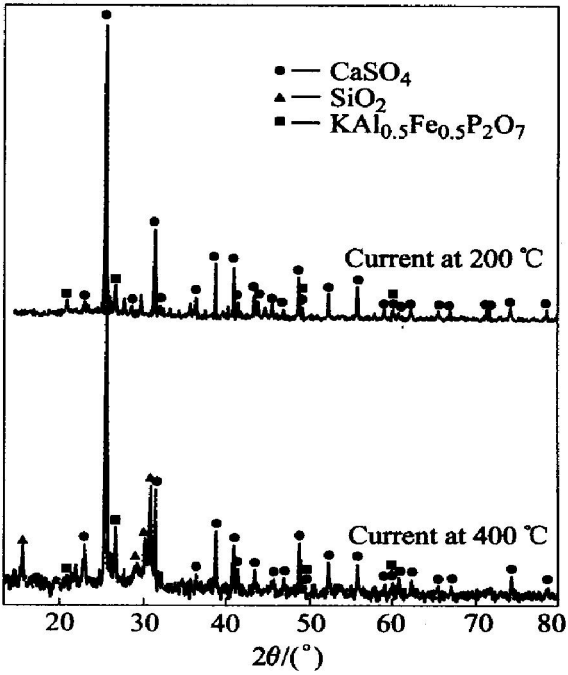


图 9 在 200 ℃和 400 ℃下熟化物料浸出渣的 XRD 图

Fig. 9 XRD patterns of residues
from leaching of cured dusts

2) 电尘拌酸后的保温陈化(熟化)既提高了镓的浸出率, 又改善了物料的固液分离性能。熟化温

度以 200 ℃为最佳, 高于此温度则因生成难溶性的磷酸盐而导致镓的浸出率降低。

3) 在优化条件下, 预处理过的电尘在 80 ℃下浸出 1 h, 可浸出电尘中大部分的酸溶性镓, 镓的浸出率镓为 90% 左右。

REFERENCES

- [1] Sheka I A, Chaus J S, Mityareva T T. The Chemistry of Gallium[M]. Amsterdam: Elsevier, 1966.
- [2] Crowson P. Minerals Handbook 1996 - 97[M]. New York: Stockton Press, 1996. 130 - 136.
- [3] Moskalyk R R. Gallium: the backbone of the electronics industry[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10): 921 - 929.
- [4] 赵秦生. 镓的市场、生产、价格与发展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2001, 29(6): 42 - 44.
ZHAO Qirsheng. Gallium market, production, price and development[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2001, 29(6): 42 - 44.
- [5] Dutrizac J E, Jambor J L, Chen T T. Host minerals for the gallium-germanium ores of the Apex mine[J]. Utah Econ Geol, 1986, 81(4): 946 - 950.
- [6] Wilder T C, Katrak F E. Overview of current processes for the extraction of gallium[A]. Hass L A, Weir D R. Hydrometallurgy of Copper, Its Byproducts and Rare Metals[C]. New York: Society of Mining Engineers of AIME, 1983. 51 - 57.
- [7] Bautista R G. Gallium metal recovery[J]. JOM, 1989, 41(6): 30 - 31.
- [8] Toma A E. Method of extracting gallium and germanium[J]. Miner Process Extr Metall, 1991(3 - 4): 235 - 258.
- [9] Chaves A P, Abrao A, Avritscher W. Gallium recovery as a by-product of bauxites[A]. Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference[C]. Warrendale, Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999. 1363 - 1371.
- [10] Dutrizac J E, Chen T T. The behaviour of gallium during jarosite precipitation[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2000, 39(1): 1 - 14.
- [11] 周令治, 田润苍, 邹家炎. 全萃法从炼锌浸出渣中回收镓、铟、锗的研究[J]. 稀有金属, 1981, 5(6): 7 - 14.
ZHOU Ling-zhi, TIAN Run-cang, ZOU Jia-yan. Recovery of gallium, indium and germanium from zinc leaching residues with hydrometallurgical process[J]. Rare Metals, 1981, 5(6): 7 - 14.
- [12] 周太立, 钟 祥, 郑隆鳌. 全萃法从炼锌系统回收镓、铟、锗[J]. 稀有金属, 1980, 4(1): 22 - 28.
ZHOU Tai-li, ZHONG Xiang, ZHENG Long-ao. Recovery of gallium, Indium and germanium from zinc leaching liquor with solvent extraction[J]. Rare Metals, 1980, 4(1): 22 - 28.
- [13] Neylan D L, Walters C P. Gallium extraction from phosphorus flue dust by a sodium carbonate fusion-water leach process[A]. Proceedings of the International Symposium on Recycle and Secondary Recovery of Metals[C]. Warrendale, Pennsylvania: Metallurgy Society, 1985. 727 - 733.
- [14] Abisheva Z S, Zagorodnyaya A N. Gallium recovering from unconventional sources of raw materials[A]. Proceedings of the International Mineral Processing Symposium[C]. Rotterdam, Netherlands: Balkema, 1996. 503 - 507.

(编辑 李艳红)