

某三水型铝土矿中镓和钪的浸出研究

蒋常菊, 雷占昌, 范志平

(青海省核工业检测实验中心, 青海 西宁 810003)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。铝土矿中具有较高含量的镓和钪, 回收价值大。研究镓和钪在铝土矿溶出过程中的浸出行为对于镓和钪的提取利用具有重要意义。研究了三水铝石型铝土矿中镓和钪的浸出行为。结果表明, 镓较易被浸出而进入溶液中; 升高温度、延长反应时间、增大氢氧化钠质量浓度均有利于镓的浸出, 镓浸出率可达73%以上; 添加氧化钙降低镓的浸出率; 溶液中的镓含量在循环溶出过程中产生积累, 循环溶出3次后, 分解母液中镓浓度达24.2 mg/L。赤泥及分解母液均具有较高的镓含量, 均具有回收利用价值。钪不易被浸出, 97.4%的钪被富集在赤泥中, 钪回收提取的对象主要是赤泥。

关键词: 冶金工程; 氧化铝; 镓; 钪; 浸出; 赤泥

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.030

中图分类号: TD983 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 02-0185-05

引用格式: 蒋常菊, 雷占昌, 范志平. 某三水型铝土矿中镓和钪的浸出研究[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 185-189.

JIANG Changju, LEI Zhanchang, FAN Zhiping. Study on leaching of gallium and scandium from a gibbsite-type bauxite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 185-189.

工业氧化铝生产通常是采用铝土矿为原料, 通过拜耳法、烧结法、联合法等工艺来生产^[1-2]。目前, 国内主要是采用拜耳法即氢氧化钠溶出工艺。在铝土矿的溶出过程中, 铝、硅等可溶组分进入氢氧化钠溶液中生成铝酸钠、硅酸钠等, 钙、铁等其他组分在溶出反应中生成石榴石进入赤泥中^[3-4]。此外, 矿石中其他的镓、钪等伴生组分在溶出过程也会发生反应, 进入溶液相或赤泥固相中。而镓和钪都是具有重要应用价值的贵金属。镓和钪都被美国列入35种关键矿产目录, 欧盟2020年发布的30种关键矿产清单也包含了镓和钪^[5]。因此, 镓钪资源回收具有重要的意义。

镓和钪基本都是以伴生的形式存在于其他矿产中^[6]。目前, 镓的生产主要是从氧化铝工业中提取^[7]。钪也主要是从含钪废渣、废液等中回收提取^[8-9]。因此, 从氧化铝工业中的生产母液或赤泥中回收镓或钪也越来越受到关注^[10]。然而, 回收

的第一步是需要研究镓和钪在氧化铝生成工艺中的富集程度及走向。已有文献报道了铝土矿中镓或钪的浸出^[11]。

但是, 铝土矿分为一水硬铝石型矿石、一水软铝石型矿石和三水铝石型矿石^[12], 国内氧化铝生产所用铝土矿原料以国产一水硬铝石型矿石和进口三水铝石型矿石为主。不同矿石的组成及结构具有很大差异, 针对不同的矿石, 需要研究镓或钪的浸出行为。因此, 本文研究国内某氧化铝厂进口的铝土矿中镓和钪的浸出行为, 研究结果对于镓和钪的提取具有指导意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用到的三水铝石型铝土矿来自国内某氧化铝厂的进口铝土矿。其物相和组成分别见图1和表1。该铝土矿主要物相组成为三水铝石、赤铁矿、石英、铁铝尖晶石及水铝英石。

收稿日期: 2022-12-16

基金项目: 青海省科技计划项目(2021-ZJ-755)

作者简介: 蒋常菊(1977-), 女, 高级工程师, 研究方向为资源综合利用和环境分析检测等。

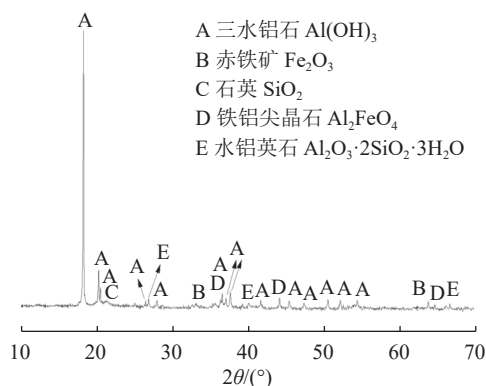


图1 铝土矿物相分析

Fig.1 Mineral phase analysis of bauxite

表1 矿石成分/%
Table 1 Composition of ore

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Ga	Sc
49.52	4.11	17.22	2.64	0.08	0.0134	0.0063

1.2 实验方法

铝土矿的溶出实验在一均相反应器中进行,反应容器为 125 mL 的带四氟内胆的水热反应釜。实验前,将一定质量的铝土矿和一定体积的氢氧化钠溶液放入反应釜,盖子密封旋紧后,将反应釜固定在均相反应器的支架上,开始反应。结束后,取下反应釜,冷却后过滤,量取滤液体积,分析滤液中镓和钪的含量。过滤后的赤泥用热水洗涤后,烘箱中干燥,干燥后的赤泥,采用无水碳酸钠在 900 °C 进行碱熔,盐酸溶解后,定容、稀释,进行成分分析。种分实验在四氟烧杯中进行,条件为温度 60 °C、搅拌速度 300 r/min,结束后过滤,分析分解母液中镓的含量。镓和钪的含量采用 X-Series II 型四极杆电感耦合等离子体质谱仪进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 温度对镓浸出率的影响

铝土矿溶出温度是影响矿石溶出效果的重要因素。在氢氧化钠质量浓度 160 g/L、溶出时间 3 h、温度 100~180 °C 的条件下进行实验,镓浸出率随温度的变化趋势见图 2。当温度从 100 °C 升高至 120 °C 时,镓浸出率升高非常明显,从 56.70% 升高至 71.28%;在 120~180 °C 范围内,镓浸出率基本稳定在 70.56%~71.44% 之间。在三水型铝土矿中,镓主要以吸附在三水铝石(010)面或类质同象置换的形式赋存于矿石中^[13]。温度升高,

促进了三水铝石的浸出,进而促进了矿石中镓的浸出。但浸出温度达 120 °C 后,镓的浸出趋于稳定。

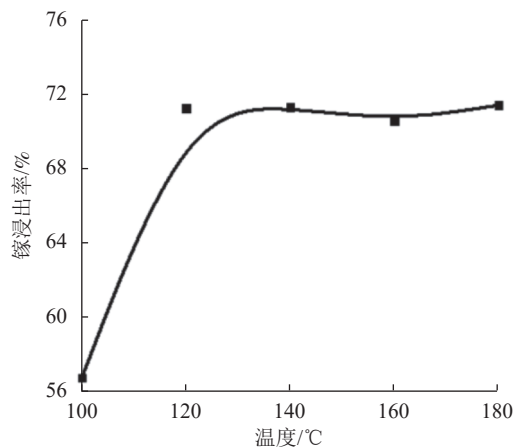


图2 镓浸出率随温度的变化

Fig.2 Variation of gallium leaching rate with temperature

2.2 时间对镓浸出率的影响

在氢氧化钠质量浓度 160 g/L、溶出时间 3 h、温度 120 °C 的条件下进行实验,镓浸出率随反应时间的变化趋势见图 3。随着浸出反应的进行,镓浸出率不断增大,浸出 30 min 后,镓的浸出率呈小幅增长趋势,此时镓的浸出率在 70.22%~71.44% 之间。从图 2 中看到,当浸出反应从 10 min 进行到 20 min 时,镓浸出率从 22.1% 快速增长至 69.24%,这说明,此三水型铝土矿较容易浸出。这是因为镓可以以吸附的方式附着矿物表面,在浸出时镓较容易进入溶液中。

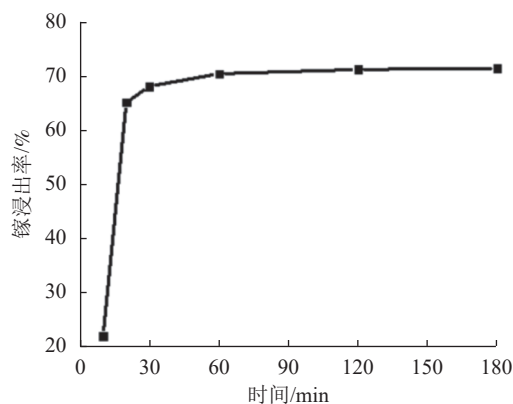


图3 镓浸出率随时间的变化

Fig.3 Variation of gallium leaching rate with time

2.3 氢氧化钠质量浓度对镓浸出率的影响

在溶出时间 3 h、温度 120 °C 的条件下进行实验,镓浸出率随氢氧化钠质量浓度的变化趋势见图 4。

图4。氢氧化钠质量浓度越高，镓越容易浸出。当氢氧化钠质量浓度从80 g/L 升高至140 g/L 时，镓浸出率由42.51% 增大至72.56%；继续升高至180 g/L 时，镓浸出率小幅增大至73.19%。由于镓在铝土矿石至会发生类质同象置换现象^[14]，进而取代铝进入矿物晶格中。氢氧化钠质量浓度升高，有利于铝土矿中铝组分的溶解，同时也伴随着镓的溶解。镓在溶液中形成镓酸钠，见式（1）。氢氧化钠质量浓度越高，镓酸钠的平衡浓度也越高^[15]。因此，氢氧化钠质量浓度增高有利于镓的浸出。

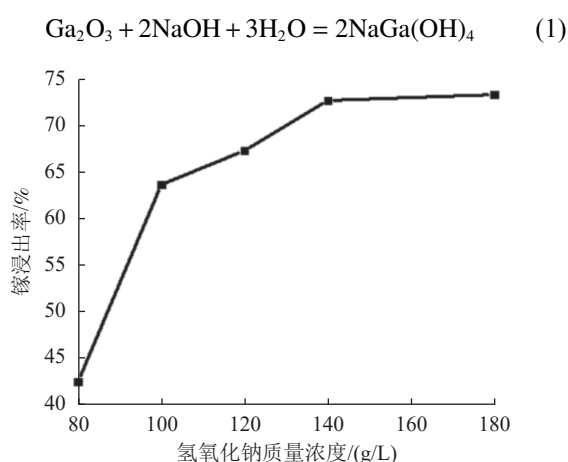


图4 镓浸出率随氢氧化钠质量浓度的变化
Fig.4 Variation of gallium leaching rate with sodium hydroxide mass concentration

2.4 添加氧化钙对镓浸出率的影响

铝土矿溶出过程中，一般需要添加石灰来脱硅，因此考查添加氧化钙对镓浸出率的影响。在溶出时间3 h、温度120℃、氢氧化钠质量浓度140 g/L 的条件下进行实验，镓浸出率随氧化钙添加量的变化趋势见图5。添加氧化钙后，镓浸出率下降。相比于未添加氧化钙，添加4%的氧化钙后，镓浸出率从72.56% 下降至67.45%。这可能是由于添加氧化钙后，镓酸钠与氧化钙反应生成镓酸钙^[16]，导致溶液中镓的含量下降。

2.5 循环溶出

将第一次溶出后的溶出液进行种分，分解母液再用于浸出铝土矿，进行循环溶出实验，分析赤泥、溶出液以及分解母液中镓的含量。由表2 可知，三次溶出赤泥中镓的含量在0.0193%~0.0227% 间，相比于原矿石中0.0121% 的镓含量有较大提高。因此，赤泥中的镓具有进一步回收利用价值。此外，循环溶出过程中，溶出液和分解

母液均有所提高。溶出液中镓含量由22.8 mg/L 升高至25.7 mg/L，分解母液中的镓含量由23.1 mg/L 升高至24.2 mg/L。这说明，在碱液循环过程中，循环母液中的镓含量会产生积累。当循环母液中的镓浓度累积到0.1~0.4 g/L，适合采用吸附、萃取、离子交换等方式富集后再电解的方式进行回收^[17]。上述结果表明，针对此三水铝石型铝土矿的赤泥和循环母液中的镓均具有回收价值。

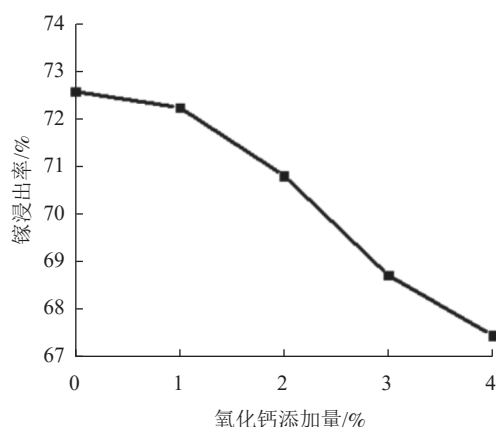


图5 镓浸出率随氧化钙添加量的变化
Fig.5 Variation of gallium leaching rate with calcium oxide addition

表2 循环溶出过程中赤泥、溶出液及分解母液中镓的含量

Table 2 Gallium content in red mud, dissolved liquor and decomposition mother liquor during recycling dissolution process

溶出	镓的含量
第一次溶出赤泥/%	0.0215
第二次溶出赤泥/%	0.0193
第三次溶出赤泥/%	0.0227
第一次溶出液/(mg/L)	22.8
第二次溶出液/(mg/L)	24.6
第三次溶出液/(mg/L)	25.7
第一次分解母液/(mg/L)	23.1
第二次分解母液/(mg/L)	23.4
第三次分解母液/(mg/L)	24.2

2.6 钪的浸出

循环溶出过程中赤泥及溶出液中钪的含量见表3。可以看到，溶出液中钪的浓度较低，仅为0.031~0.036 mg/L。相比于原矿石中0.0063% 的钪含量，赤泥中的钪含量升高至0.0125%~0.0136%，和文献中的值较接近^[18]。结果表明，矿石中的钪不易浸出，溶出后97.4% 的钪存在于赤泥中，与文

献报道一致^[19]。因此，回收该矿石中的钪只需要对赤泥中的钪进行回收利用。

表 3 循环溶出过程中赤泥及溶出液中钪的含量

Table 3 Scandium content in red mud and dissolved liquor during recycling dissolution process

溶出	钪的含量
第一次溶出液/(mg/L)	0.031
第二次溶出液/(mg/L)	0.036
第三次溶出液/(mg/L)	0.034
第一次溶出赤泥/%	0.0132
第二次溶出赤泥/%	0.0125
第三次溶出赤泥/%	0.0136

3 结 论

(1) 温度、时间、氢氧化钠质量浓度及添加氧化钙对该三水铝石型铝土矿中镓的浸出具有较大影响。升高温度、延长反应时间、增大氢氧化钠质量浓度均有利于镓的浸出。添加氧化钙降低镓的浸出率。

(2) 循环溶出过程中，溶液中的镓含量产生积累。赤泥中镓的含量约为 0.02%。赤泥及循环液中的镓均有回收利用价值。

(3) 矿石中的钪不易浸出，溶液中钪含量低于 0.1 mg/L。溶出过程钪富集在赤泥中。赤泥中钪的含量达到 0.01% 以上，钪的提取利用仅需对赤泥中的钪进行回收。

参考文献：

[1] 王红伟, 徐素鹏, 马科友, 等. 中低品位高铁铝土矿溶出性能研究[J]. 矿产综合利用, 2021(5):92-96+85.
WANG H W, XU S P, MA K Y, et al. Research on dissolution performance of lower-medium grade high ferrous bauxite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(5):92-96+85.

[2] 刘子宁. 拜耳-烧结串联法氧化铝生产工艺简析[J]. 世界有色金属, 2018(21): 7+9.
LIU Z N. Brief analysis of alumina production process by Bayer-sintering series process [J]. World Nonferrous Metals, 2018(21): 7+9.

[3] 王恒玉, 赵瑜, 房辉. 石灰对三水铝土矿溶出氧化铝的影响[J]. 湿法冶金, 2020, 39(5):376-379.
WANG H Y, ZHAO Y, FANG H. Influence of lime on leaching of alumina in bauxite[J]. Hydrometallurgy of China,

2020, 39(5):376-379.

[4] 王明理, 皮溅清, 王一霖, 等. 广西某地区沉积型和堆积型铝土矿溶出性能分析[J]. 矿冶工程, 2021, 41(4):84-87+92.
WANG M L, PI J Q, WANG Y L, et al. Analysis of dissolubility of sedimentary bauxite and accumulative bauxite from Guangxi[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(4):84-87+92.

[5] 丁国峰, 吕振福. 镓—战略性矿产家族的新成员[J]. 地球, 2021 (4): 62-67.
DING G F, LYU Z F. Gallium -- a new member of the strategic mineral family [J]. Earth, 2021(4): 62-67.

[6] 满剑奇, 程立媛, 李文慧, 等. 用高温焙烧—盐酸浸出法从粉煤灰中浸出镓[J]. 湿法冶金, 2022, 41(1): 14-19.
MAN J Q, CHENG L Y, LI W H, et al. Leaching of gallium from fly ash by high temperature roasting-hydrochloric acid leaching method [J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(1): 14-19.

[7] 武秋杰, 吕振福, 曹进成, 等. 国内外镓资源分布供需及镓产业链发展现状研究[J]. 矿产综合利用, 2021(5):38-44.
WU Q J, LYU Z F, CAO J C, et al. Study on distribution and supply of gallium resources domestically and abroad and the present situation of the industry chain of gallium[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(5):38-44.

[8] 路梦雨, 王智勇, 戴惠新, 等. 从赤泥中回收钪研究进展[J]. 矿产综合利用, 2021(5):9-16.
LU M Y, WANG Z Y, DAI H X, et al. Research progress of recovering scandium from red mud[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(5):9-16.

[9] 董方, 高利坤, 陈龙, 等. 钪的资源及回收提取技术发展现状[J]. 矿产综合利用, 2016(4):21-26.
DONG F, GAO L K, CHEN L, et al. Scandium resources and status of scandium extraction and recycling technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(4):21-26.

[10] 罗星, 马荣锴, 李勇, 等. 从广西某赤泥中盐酸浸出钪实验研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(2):98-100.
LUO X, MA R K, LI Y, et al. Experimental study on hydrochloric acid leaching of scandium from red mud in Guangxi[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(2):98-100.

[11] 赵艺森, 王海芳, 魏阳. 赤泥的综合利用研究进展[J]. 现代化工, 2019, 39(3):55-58.
ZHAO Y S, WANG H F, WEI Y. Advances in comprehensive utilization of red mud[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(3):55-58.

- [12] 张海坤, 胡鹏, 姜军胜, 等. 铝土矿分布特点、主要类型与勘查开发现状[J]. 中国地质, 2021, 48(1):68-81.
- ZHANG H K, HU P, JIANG J S, et al. Distribution, genetic types and current situation of exploration and development of bauxite resources[J]. *Geology in China*, 2021, 48(1):68-81.
- [13] 韩一杰, 房晓红, 曾凡桂. 氧化镓在铝土矿中吸附的分子模拟[J]. 煤炭技术, 2016, 35(8):298-299.
- HAN Y J, FANG X H, ZENG F G, et al. Molecular simulation of gallium oxide adsorption in bauxite[J]. *Coal Technology*, 2016, 35(8):298-299.
- [14] 韩一杰. 镓在铝土矿中赋存形态的分子模拟[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- HAN Y J. Molecular simulation of the occurrences of gallium in bauxite [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [15] 崔保河. 氧化铝生产过程中金属镓回收现状及展望[J]. 轻金属, 2020(12):14-16+39.
- CUI B H. Current situation and prospect of gallium recovery in alumina production[J]. *Light Metals*, 2020(12):14-16+39.
- [16] 徐梦, 辛志峰, 李婷, 等. 水热碱溶法从粉煤灰中浸出镓的研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(4):68-71.

- XU M, XIN Z F, LI T, et al. Extraction of gallium from fly ash by hydrothermal process with alkali dissolution[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, 36(4):68-71.
- [17] 陈福亮, 雷霆, 万多稳, 等. 氧化铝生产过程中金属镓的回收[J]. 云南冶金, 2010, 39(4):40-42.
- CHEN F L, LEI T, WAN D W, et al. Recycling of metallic gallium in the production of alumina[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2010, 39(4):40-42.
- [18] 陈硕, 李兵, 谭海军, 等. 高压密闭消解-ICP-OES法同时测定赤泥中主量、次量与痕量元素[J]. 现代化工, 2021, 41(5):241-244.
- CHEN S, LI B, TAN H J, et al. Simultaneous determination of major, minor and trace elements in red mud by high-pressure closed digestion and ICP-OES[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(5):241-244.
- [19] 顾振华, 卿山, 张玉辉, 等. 赤泥特性及资源化应用现状[J]. 应用化工, 2020, 49(8):2087-2090.
- GU Z H, QING S, ZHANG Y H, et al. Characteristics and comprehensive utilization status of red mud[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(8):2087-2090.

Study on Leaching of Gallium and Scandium from a Gibbsite-Type Bauxite

JIANG Changju, LEI Zhanchang, FAN Zhiping

(Testing Center of Qinghai Nuclear Industry Geological Bureau, Xining 810003, Qinghai, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. There are high contents of gallium and scandium in bauxite, which has great recovery value. The study on the leaching behavior of gallium and scandium in bauxite leaching process is of great significance for the extraction and utilization of gallium and scandium. The leaching behavior of gallium and scandium from gibbsite bauxite was studied. The results showed that gallium was easy to be leached into the solution. Increasing the temperature, prolonging the reaction time and increasing the mass concentration of sodium hydroxide were conducive to the leaching of gallium. The leaching rate of gallium could reach over 73%, and adding calcium oxide reduced the leaching rate of gallium. The gallium content in the solution was accumulated during the cyclic digestion process. After 3 cycles, the gallium concentration in the decomposition mother liquor reached 24.2 mg/L. Both red mud and decomposition mother liquor had high gallium content and had recycling value. Scandium was not easy to be leached. After digestion, 97.4% of scandium was enriched in red mud. The object of scandium recovery and extraction was mainly red mud.

Keywords: Metallurgical engineering; Alumina; Gallium; Scandium; Leaching; Red mud