

氧化铝赤泥酸浸富集回收镓的新工艺研究

柯胜男 王海芳* 龙哲青 田颖霄 程琼
(中北大学化工与环境学院,太原 030003)

摘要 研究了拜耳法赤泥硫酸浸出镓的过程。硫酸浸出镓的溶液,用氢氧化钠反应生成沉淀,再用盐酸溶解沉淀提取镓的过程。采用正交试验考察浸出过程中温度、时间、液固比、浓度对镓浸出率的影响的主次顺序以及最佳条件。结果表明,该方法比单纯用盐酸浸出镓的浸出率高。镓的高浸出率是保证高的回收率的基础。

关键词 赤泥 镓 硫酸酸浸 回收

中图法分类号 TF843.1; **文献标志码** B

生产氧化铝时所产生的主要固体废弃物为赤泥。我国作为世界上较大的氧化铝生产国,每年产生的赤泥一般在3 000万t以上^[1]。但是,由于目前对赤泥的利用技术水平较低,致使大部分赤泥不能有效利用,造成赤泥堆存现象十分严重。大量堆放的赤泥一方面占用大量的耕地,造成耕地的浪费,另一方面还可能造成碱渗入地下,污染地下水,加速生态环境的恶化^[2,3]。

而作为稀有金属的镓,因其独特的性质、特点,现如今的功能、用途有了极大的开扩,地位逐渐的提高,需求量不断的增加,与目前提取工艺提取量微少形成了极大的反差。因此需要不断的寻求新的提取方法,不断的提高提取率,满足如今的供不应求现象。作为废弃物的赤泥中含有镓,这就为提取镓提供了新的原材料。从赤泥中提取镓,既利用了赤泥这种废弃物,又缓解了镓供不应求的局面^[4,5]。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

赤泥:样品取自山西某拜耳法氧化铝厂,放置30 d,烘干磨细将样品加工成不大于1 mm的碎屑^[6]。

原料中所含主要化学成分(%) Al2O3 25.4, SiO2 18.54, CaO 20.10, Fe2O3 4.39, Na2O 8.28, Ga2O3 0.017, TiO2 4.45。

实验仪器:722型分光光度计;FA 2004分析天平;电热套;800型离心沉淀器;布氏漏斗;SHZ-D

2015年10月19日收到

山西省青年科技研究基金

(2014021034-2,2015021053)资助

第一作者简介:柯胜男(1991—),女,硕士研究生。研究方向:固体废弃物的处理与处置。E-mail:1054247745@qq.com。

*通信作者简介:王海芳。E-mail:whfang@muc.edu.cn

(Ⅲ)水环式真空泵。

实验试剂:过氧化氢($\rho = 1.10 \text{ g/mL}$)。

三氯化钛(TiCl_3)溶液:质量分数为15%。

硫酸(H_2SO_4)用时进行相应的稀释。

氢氧化钠(NaOH);

盐酸(HCl)溶液:6 mol/L用时进行相应的稀释。

丁基罗丹明B溶液:质量分数为0.40%。

镓标准溶液a:此溶液1 mL含0.10 mg镓。

镓标准溶液b:移取10.00 mL镓标准溶液a于1 000 mL容量瓶中,以6 mol/L的盐酸溶液稀释稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1.0 μg 镓(用时现配)。

甲苯。

以上所有试剂除特别说明外,均为分析纯,水为蒸馏水。

1.2 实验方法

(1) 量取一定体积的硫酸置于带有搅拌装置和冷凝装置的反应器中,然后加入一定质量的赤泥试样后采用恒温加热装置升温到设定的温度后保温^[7]。反应达到设定的需要的时间后进行抽滤,得到浸出液和浸出渣,然后向浸出液中加入氢氧化钠,浸出液中产生沉淀,然后将沉淀与溶液分离,用盐酸溶液溶解沉淀,抽滤,得到滤液^[8-10]。

(2) 将得到的滤液用相应盐酸移液到100 mL容量瓶中,并稀释到相应刻度。

(3) 加入0.5 mL三氯化钛,混匀。放置3~4 min。加入1 mL丁基罗丹明B溶液,混匀。加入10.00 mL甲苯,振荡1 min,静置分层后,弃去水相,将有机相移入离心管中离心分离^[11,12]。将部分试液有机相和随同试料所做的空白试验溶液有机相分别移入1 cm吸收池中,以甲苯作参比,于分光光度

计波长 565 nm 处测量其吸光度。

(4) 用试液有机相的吸光度减去空白试验溶液有机相的吸光度后, 从工作曲线上查出相应的镓量^[13,14]。

(5) 工作曲线的绘制。

分别移取 0 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL 镓标准溶液 b 于一组干燥的 125 mL 的分液漏斗中, 依次加入 10.0 mL、9.0 mL、8.0 mL、7.0 mL、6.0 mL、5.0 mL 盐酸, 然后按照上面步骤(3)进行实验。

将部分有机相移入 1 cm 吸收池中, 以甲苯为参比, 于分光光度计 565 nm 处测量其吸光度。以镓量为横坐标, 吸光度(减去试剂空白溶液的吸光度)为纵坐标, 绘制工作曲线(图 1)。

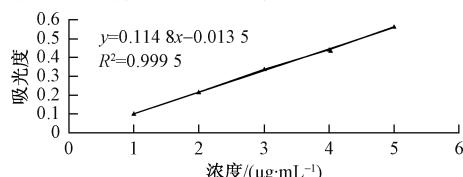


图 1 镓的标准曲线
Fig. 1 Standard curve of gallium

测定次数: 可独立进行 2 次测定, 取其平均值。

采用 4 因数 5 水平正交实验考察镓的浸出效果。

1.3 实验装置图(图 2)

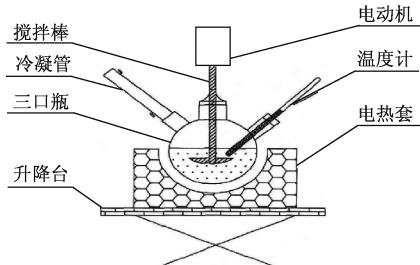


图 2 硫酸浸出装置

Fig. 2 Experiment device of sulfuric acid leaching

1.4 实验机理

对于氧化铝赤泥来说, 里面的镓一部分是拜耳法未溶出来的镓, 另一部分是从循环母液中水解出来的镓, 主要是以氧化物或氢氧化物的形式存在^[15], 先用硫酸浸出赤泥, 使镓溶于硫酸溶液中。然后向浸出液中加入氢氧化钠使镓形成氢氧化镓沉淀, 将氢氧化镓沉淀与溶液分离, 用盐酸溶解氢氧化镓沉淀, 使镓溶解到盐酸溶液中, 用甲苯从盐酸溶液中萃取镓^[8]。

2 结果与讨论

由表 1 实验结果进行的极差分析得出, 影响镓

浸出率的因素主次顺序为: 硫酸浓度、液固比、反应温度、反应时间(图 3)。

表 1 正交试验结果

Table 1 The result of orthogonal test

序号	浸出温度 / °C	浸出时间 / h	液固比 L/S	硫酸浓度 / (mol · L⁻¹)	镓浸出液 / %
1	100	1	4	6	10.21
2	100	2	5	8	15.56
3	100	3	6	10	40.01
4	100	4	7	12	45.39
5	100	5	8	14	46.09
6	120	1	5	10	37.34
7	120	2	6	12	54.46
8	120	3	7	14	67.21
9	120	4	8	6	50.05
10	120	5	4	8	49.52
11	140	1	6	14	52.81
12	140	2	7	6	74.34
13	140	3	8	8	76.26
14	140	4	4	10	80.46
15	140	5	5	12	84.46
16	160	1	7	8	69.56
17	160	2	8	10	80.29
18	160	3	4	12	74.42
19	160	4	5	14	89.71
20	160	5	6	6	82.29
21	180	1	8	12	72.76
22	180	2	4	14	74.21
23	180	3	5	6	76.29
24	180	4	6	8	78.34
25	180	5	7	10	76.01
\bar{K}_1	57.76	58.64	48.54	31.45	
\bar{K}_2	60.67	57.85	59.77	51.72	
\bar{K}_3	61.58	62.82	66.84	73.67	
\bar{K}_4	66.50	66.30	68.79	79.25	
\bar{K}_5	65.09	66.01	67.67	75.52	
R	8.74	8.45	20.25	47.80	

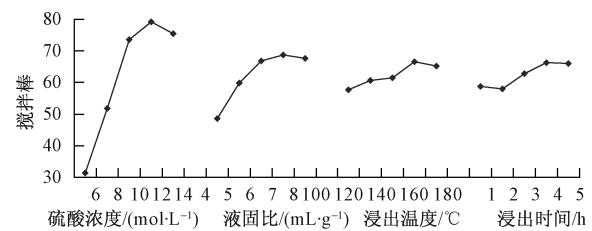


图 3 因素水平影响

Fig. 3 The influence of factors level

在硫酸浸出镓的反应过程中, 对于反应温度, 镓的浸出率随温度升高而增大, 反应温度超过 160 °C 后浸出率降低。可以看出在一定的温度范围内, 浸出温度越高, 分子动能就越大, 在分子运动的微环境里, 运动越快就会增加分子碰撞的几率, 随之浸出率提高, 随后的降低原因为钙、硅化合物随反应温度升

高与硫酸反应速率加快,生成的固体薄膜及难溶性固体产物附着于颗粒阻塞了颗粒内部的孔隙。

在硫酸浓度因素方面,浸出率在12 mol/L时达到最高,继续增大硫酸浓度会使赤泥表面产物层的生成速率加快及H⁺活性降低,同时生成的硅胶对镓的吸附作用降低了浸出率。

对于液固比,镓的浸出率在液固比为7时最高。液固比较低时反应物接触不完全,当溶液中溶质的含量在达到最高值时,溶液将不能继续溶解溶质,从而阻碍生成物的扩散,降低浸出率。增大液固比会使得浸出率增大,但液固比增大到一定程度后对浸出率产生的影响基本可忽略了。

在反应时间因素方面,浸出率随时间的增加而增大,但4 h后浸出率增长变得缓慢。在一定时间范围内浸出率随时间的增加而提高,因为随着时间的增加,赤泥与硫酸可以充分的接触反应,但时间过长,会造成能源动力的白白浪费。综合考虑浸出速率及浸出率,酸浸试验的最佳组合条件为:温度为160 ℃,浓度为12 mol/L,时间为4 h,液固比为7。在最佳条件下镓的浸出率约为90%,而单纯用盐酸浸出提取镓的浸出率为83%,相应的浸出率提高了8.4%。

3 结论

(1) 对硫酸酸浸实验结果进行极差分析得出,影响镓浸出率的各因素主次顺序为:硫酸浓度、液固比、反应温度、反应时间。酸浸最佳实验条件为:温度为160 ℃,浓度为12 mol/L,时间为4 h,液固比为7。

(2) 由于硫酸具有强氧化性,赤泥表面产物层的生成速率较快、H⁺活性较高,用硫酸浸出比单纯的盐酸浸出镓的浸出率高。

(3) 对于该工艺提高镓的浸出率要很好的控制硫酸的浓度、用量,硫酸浓度过大,酸碱的消耗都比较大,会增加生产成本。

(4) 硫酸浸出的浸出渣比直接用盐酸浸出的浸出渣的粘度大,过滤的速度相对较慢。

(5) 由于赤泥中镓的含量相对较少,生成沉淀所需的赤泥的量较多,而生成的沉淀量较少。所以该方法对于仪器设备要求较高。

参 考 文 献

- 王军委,李秋义,唐巍,等.赤泥的性能及其用作矿物掺合料的研究.混凝土与水泥制品,2015;(1):87—90
Wang J W,Li Q Y,Tang W,et al. Research on the performance of red mud and mineral admixtures used. China Concrete and Cement Products,2015;(1):87—90

- 李冬,潘利祥,赵良庆,等.赤泥综合利用的研究进展.环境工程,2014;(S1):616—618
Li D,Pan L X,Zhao L Q,et al. Advance research of utilization technology of red mud. Environmental Engineering, 2014; (S1): 616—618
- 南相莉,张廷安,刘燕,等.我国赤泥综合利用分析.过程工程学报,2010;10(z1):264—270.
Nan X L,Zhang T A,Liu Y,et al. Analysis of comprehensive utilization of red mud in china. The Chinese Journal of Process Engineering,2010;10(z1):264—270
- Moskalyk R R. Gallium: the backbone of the electronics industry. Minerals Engineering, 2003; 16 (10) : 921—929
- 王继民,曹洪杨,徐毅,等.氧压酸浸炼锌流程中置换渣提取锗镓铟.稀有金属,2014;(03):471—479
Wang J M,Cao H Y,Xu Y,et al. Recovery of Ge/Ga/In from cementation slag in the pressure oxidation leachingprocess of zinc sulfide concentrate. Chinese Journal of Rare Metals,2014;(03):471—479
- 汤艳杰,刘建,刘建朝,等.从铝土矿中提取镓的工艺研究.湿法冶金,2000;19(3):45—48
Tang Y J,Liu J,Liu J C,et al. Leaching of Ga from bauxite. Hydro-metallurgy of China, 2000;19(3):45—48
- 朱国海,王克勤,王皓,等.硫酸浸出赤泥渣回收二氧化钛的研究.有色金属(冶炼部分),2012;(7):23—26,29
Zhu G H,Wang K Q,Wang H,et al. Study on recovering titanium dioxide from red mud vitriol leached residue. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2012;(7):23—26,29
- Abisheva Z S,Zagorodnyaya A N. Gallium recovering from unconventional sources of raw materials. Changing Scope in Minerals Processing, Proceedings of the International Mineral Processing Symposium, 6th. 1996
- 宋强,王家伟,徐本军.硫酸浸出赤泥富钛渣.有色金属(冶炼部分),2012;(5):27—29
Song Q,Wang J W,Xu B J. Leaching of ti-enriched slag from red mud with sulfuric acid. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012; (5):27—29
- 王琪,姜林.硫酸浸出赤泥中铁、铝、钛的工艺研究.矿冶工程,2011;31(4):90—94
Wang Q,Jiang L. Study on leaching of Fe, Al and Ti from red mud with sulfuric acid. Mining and Metallurgical Engineering, 2011; 31 (4):90—94
- 龙萍,吴鉴,谢克强,等.罗丹明B萃取分光光度法测定黄磷电尘灰冶炼物料中镓.冶金分析,2013;33(8):64—67
Long P,Wu J,Xie K Q,et al. Determination of gallium in smelting materials of yellow phosphorus electric dust by extraction spectrophotometry with rhodamine B. Metallurgical Analysis, 2013; 33 (8) : 64—67
- 殷燕勤.黄磷生产电尘浆中镓含量的测定.云南化工,2003;30(5):41—43
Yin Y Q. Determination of gallium from dust slurry in the production of yellow phosphorous. Yunnan Chemical Technology,2003;30(5): 41—43
- Jung C H,Osako M. Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery. Waste Management, 2009;25(5):1532—1540
- Oriol F,Xavier Q,Juan R,et al. Recovery of galliumand vanadium-

- from gasification fly ash. Journal of Hazardous Materials, 2007;139 (3):413—423
- 15 王克勤,李生虎,朱国海,等. 盐酸浸出氧化铝赤泥回收镓. 有色金属(冶炼部分),2012;(8):34—36
- Wang K Q, Li S H, Zhu G H, et al. Gallium recovery from alumina red mud with hydrochloric acid leaching. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2012;(8):34—36

Research on the New Process for Collecting and Extracting Gallium from Alumina Red Mud with Sulfuric Acid Leaching

KE Sheng-nan, WANG Hai-fang*, LONG Zhe-qing, TIAN Ying-xiao, CHENG Qiong

(Institute of Chemical Industry and Environment, North University of China, Taiyuan 030003, P. R. China)

[Abstract] The sulfuric acid leaching process of gallium from Bayer red mud was studied. In this process the precipitating could be formed by reaction of the solution of sulfuric acid leaching with NaOH, and then the precipitation was dissolved in hydrochloric acid. The effects of leaching temperature, time, ratio of liquid to solid (*L/S*) and concentration of sulfuric acid on the leaching rate of gallium were investigated with orthogonal test, and the best conditions. The results show that gallium is the basis of high leaching rates with high recovery.

[Key words] red mud gallium sulfuric acid leaching recover

(上接第 36 页)

Studies on the Interaction of Lysozyme with Doxorubicin Hydrochloride by Fluorescence Spectroscopy

NI Zhi-hua^{1,2}, ZHANG Yu-ming^{1*}

(College of Life Sciences, Hebei University¹, Research Center of Bioengineering, Hebei Province², Baoding 071002, P. R. China)

[Abstract] Doxorubicin hydrochloride (DOX) is a kind of medicine with widely application of anti-cancer. Lysozyme (LYS), a protein existing in organism, has effect of anti-bacteria, anti-virus, and antineoplastic. Thus, studies on the Interaction of LYS with DOX is necessary. The interactions between DOX and LYS at different temperature were studied by fluorescence spectroscopy. The quenching mechanism between DOX and LYS was demonstrated, and the binding parameters were determined. The results showed that the intrinsic fluorescence of LYS could be quenched by DOX. The quenching mechanism between is due to static manner by forming DOX-LYS complex. The binding parameters were determined according to Stern-Volmer equation, and the thermodynamic parameters were calculated. The results showed, there is one binding site between DOX and LYS. The binding constants (K_A) between DOX and LYS at different temperature were 4.79×10^6 (298 K), 2.82×10^6 (308 K), and 2.14×10^6 (318 K), respectively. Thermodynamic analysis indicated that the interaction process was spontaneous, and electrostatic force might be primarily responsible for the interaction. In addition, the effect of DOX on the conformation of LYS was analyzed by three-dimensional fluorescence spectra. The result indicates that the polarity micro-environment around Trp residues decreased.

[Key words] doxorubicin hydrochloride lysozyme interaction fluorescence spectroscopy