

砷化镓废渣生产氧化镓的试验研究

张向京¹, 刘迎祥¹, 田学芳²

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 河北威远集团石家庄化工厂, 河北 石家庄 050031)

摘要:通过浸取、除杂、中和沉淀、煅烧等工艺对砷化镓废渣制备氧化镓进行了试验研究,并确定了较佳的工艺条件。试验结果表明,所得氧化镓产品其纯度为99.2%,总收率为73.2%。

关键词:氧化镓; 砷化镓; 废渣; 回收

中图分类号:TF843.105 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2005)01-0038-05

镓是一种稀散元素,自然界中几乎没有单一、具有工业开采价值的矿床,它多伴生在

铜、铝、锌和铁矿中,目前主要依靠在冶炼这些金属的过程中回收镓^[1]。随着信息技术

[1]化工部组编. 化工环境保护设计手册[M]. 北京:化学工业出版社,1998:250~263.

解度[J]. 油田化学,1994,11(4):345~347.

[2]胡宾生,等. 铜陵市硫酸渣的综合利用[J]. 环境工程,1996,14(5):53~57.

[7]谢偶生编. 常用化学试剂手册[M]. 北京:中国医药科技出版社,1991.

[3]张德海. 黄铁矿烧渣工艺矿物学研究[J]. 黄金科学技术,1999,7(4~5):102~105.

[8]王占国. 用王水分解含金矿物的机理探讨[J]. 铀矿地质,1989,5(5):311~315.

[4]胡宾生,等. 铜陵硫酸渣磁化焙烧—磁选的试验研究[J]. 矿冶工程,1996,16(3):44~47.

[9]曹顺福,等. 硫化汞只能溶于王水的热力学探讨[J]. 西南工学院学报,1999,14(1):71~73.

[5]朱申红,等. 化学选矿用于处理黄铁矿烧渣[J]. 化工矿山技术,1997,26(6):37~39.

[10]吉林省冶金研究所编. 金属与矿物原料分析手册[M]. 吉林:吉林人民出版社,1979,136~192.

[6]尹忠,等. 硫酸钙在盐酸和氯化钠水溶液中的溶

Chemical Process-A New Technology for Treating Pyrite Cinder

WU De-li¹, ZHU Sheng-hong², MA Lu-ming¹

(1. Tongji University, Shanghai, China;

2. Qingdao Institute of Architecture & Engineering, Qingdao, Shangdong, China)

Abstract: A new chemical process for treating pyrite cinder was proposed in this paper. Results have shown that this process can reduce S content and increase Fe content in the cinder, and resolve the difficulty of removal sulfur from the cinder. In this process, ferrous mineral were dissolved and non-ferrous minerals were not dissolved resulting in raising the content of iron. While water washing and reagent action play an important part in decreasing the content of sulfur.

Key words: Pyrite cinder; Industrial solid waste; Comprehensive utilization

收稿日期:2004-04-21

作者简介:张向京(1970-),男,硕士,讲师,主要从事化学反应工程与工艺方面的研究工作。

万方数据

的发展,镓及其化合物的需求量日益加大,尤其是砷化镓芯片的生产中,需要大量的高纯镓。氧化镓是制取存储器材料钐镓石榴石的原料之一,同时又可用作有机及无机合成的催化剂^[2]及制备高纯镓的原料。

在砷化镓晶片生产的切割和抛光过程中,会产生大量的含镓废渣,这种废渣有70%左右未经任何处理就被废弃^[3,4],造成了极大的资源浪费。有人曾经用浸取^[5]和热解法^[4]对切割废屑中镓的提取进行了研究,但从抛光废渣中提取镓的报道却很少。本文以抛光废渣为原料,经过浸取、除杂、中和沉淀和煅烧等步骤,制得氧化镓。

1 实验部分

1.1 实验材料

砷化镓废渣取自北京某独资砷化镓晶片生产厂,是抛光废液加铁絮凝剂经过滤而得到的。经分析,其主要成分如表1。

表1 废渣主要化学成分/%

Ga	As	Fe	SiO ₂	Ce	Na
19.6	20.6	4.8	47.2	0.5	2.7

硝酸、过氧化氢、氢氧化钙,均为分析纯。

1.2 实验仪器

粉碎机,空压机,搅拌器、真空泵,马弗炉,原子吸收分光光度计及其他实验室常用仪器。

1.3 实验方法

实验流程如图1所示。

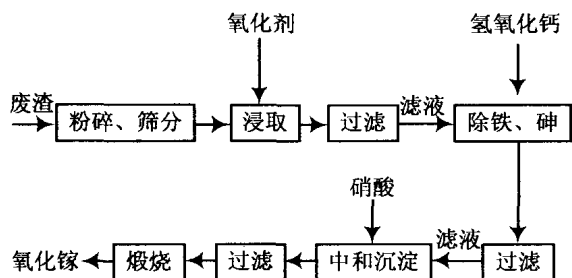


图1 实验流程

万方数据

取100g经粉碎机粉碎、筛分至40~60目的废渣干料,置于1000mL烧杯中,加入200mL去离子水,开动搅拌保持转速500r/min,使混合物成浆状,在有氧化剂存在的情况下,加入一定量硝酸(在30min内加完)浸取,并按时取少量浸取液测试镓的浓度,计算浸取率。浸取一定时间后,过滤除去不溶物质(主要是SiO₂),滤液用氢氧化钙调至碱性,沉淀完全后过滤除铁、砷。滤液再用酸中和至pH在4~9之间,使镓以氢氧化镓的形式沉淀下来,过滤并用去离子水洗涤数次,滤饼经煅烧,制得氧化镓。

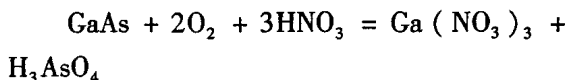
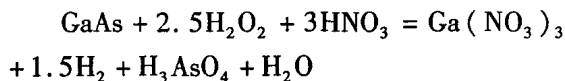
2 实验结果及讨论

2.1 浸取过程

砷化镓的化学性质稳定,不溶于一般的酸,如HCl、HF等,但在强氧化性酸会发生氧化还原反应而溶解^[6]。本文采用HNO₃作浸取剂,同时为了避免产生剧毒气体AsH₃,还需加入氧化剂。试验考察了氧化剂种类、酸用量、酸浓度、反应温度等因素对浸取率的影响。

2.1.1 氧化剂的选择

在不引入其他杂质离子的前提下,对氧气(采用空气)和过氧化氢作氧化剂进行了比较。在用HNO₃作浸取剂时,二者在溶液中分别和砷化镓发生如下反应而使镓进入到溶液中:



保持温度为60℃,用浓度为3mol/L的硝酸浸取,硝酸用量比理论值(以废渣中总镓完全浸出计,下同)过量20%。过氧化氢的用量为理论值的1.1倍,30min内加完;空气作氧化剂时,保持在浸取过程中通气强度足够大。浸取率随时间的变化如图2。

从图2可以看出,在相同的浸取时间内,

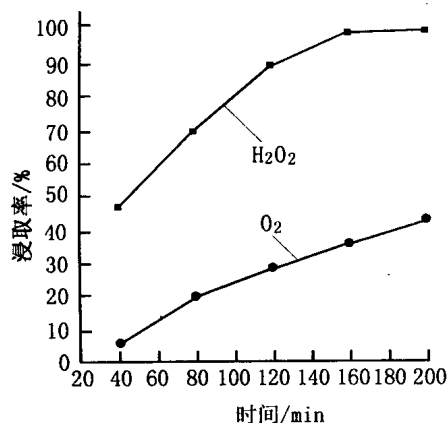


图2 氧化剂不同时镓浸取率随时间的变化

用过氧化氢作氧化剂的浸取率明显高于氧气。其原因在于空气不断通入的过程中,从溶液中带走了一部分硝酸,使溶液中硝酸的有效含量降低,从而引起了浸取率的降低。因此,用过氧化氢作氧化剂要优于氧气,用量稍过量于理论值即可,以下实验中取 1.1 倍的理论值。

2.1.2 酸用量

保持温度为 60℃,用浓度为 3mol/L 的硝酸浸取,过氧化氢的用量为理论值的 1.1 倍,30min 内加完。考察硝酸用量(所用硝酸量与理论量之比)不同时镓浸取率随时间的变化,结果如图 3 所示。

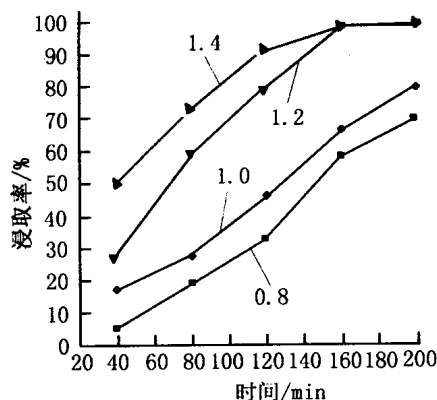


图3 酸用量不同时镓浸取率随时间的变化

从图 3 可以看出,随着酸用量的增加,在浸取时间相同的情况下,镓的浸取率逐步提高。万方数据

高。在浸取时间为 160min 以上时,镓几乎全部浸出,此时,再增大酸用量,对浸取率的提高作用不大,并且会增加后续处理过程中的碱用量。因此,酸的用量以理论量的 1.2 倍为宜。

2.1.3 酸浓度

保持温度为 60℃,过氧化氢的用量为理论值的 1.1 倍,硝酸总用量为理论量的 1.2 倍。考察用不同浓度的硝酸时,镓浸取率随时间的变化,结果如图 4 所示。

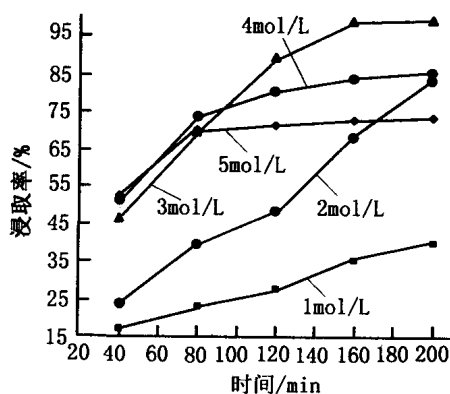
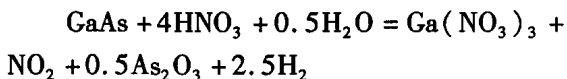


图4 酸浓度不同时镓浸取率随时间的变化

从图 4 可以看出,在保持酸总用量不变,改变酸浓度时,在浸取的开始阶段,浸取率随酸浓度的增大而增加,但在某一时间以后,随浓度的增加,会出现浸取率降低的情况。这主要是因为酸浓度高时,在溶液中会发生如下副反应:



该反应由于放出二氧化氮气体,相当于减少了溶液中的硝酸总量,从而引起浸取率的降低。硝酸浓度维持在 3mol/L 较为适宜。

2.1.4 浸取温度

在氧化剂过氧化氢的用量为理论值的 1.1 倍,用 3mol/L 的硝酸浸取 160min,硝酸总用量为理论量的 1.2 倍。考察反应温度不同时镓浸取率的变化,结果如图 5 所示。

从图 5 可知,在浸取温度为 60℃ 时,实验值达到最高点,此时再提高温度,浸取率反

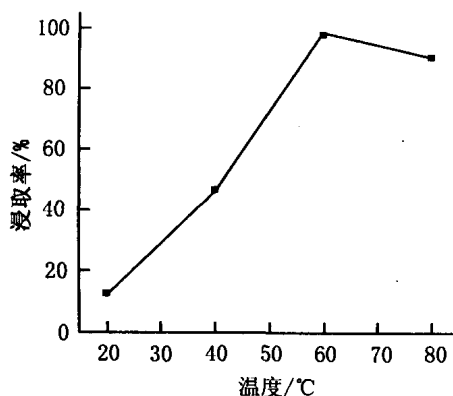


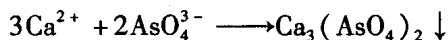
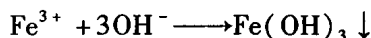
图5 镓浸取率随温度的变化

而降低。其原因为:在温度较高时,有利于2.1.3中所述的副反应发生,使大量二氧化氮气体从溶液中蒸出。因此,浸取温度应维持在60℃为宜。

2.2 溶液中除铁、砷

浸取得到的滤液,若直接采用中和的方法沉淀 Ga^{3+} ,则由于溶液中的 Fe^{3+} 会同时沉淀,必定使得到的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 中混有铁。同时由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮凝作用,会将溶液中的砷也带入 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 中。因此,必须将铁和砷从溶液中除掉。

由于镓在 $\text{pH} > 9$ 时会形成偏镓酸盐^[7],因此,若用 $\text{Ga}(\text{OH})_2$ 调 pH ,在大于9时,溶液中的铁和砷会发生如下反应而优先从溶液沉淀出来,过滤即可除掉。



试验用 $1\text{mol/L Ca}(\text{OH})_2$ 作沉淀剂,考察了不同 pH 值时,沉淀过滤后溶液中铁、砷的含量,结果如表2所示。

表2 不同 pH 值除铁、砷后两者在溶液中的含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

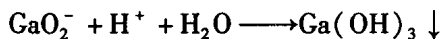
pH	9	10	11	12
Fe	155	46	49	108
As	89	25	22	19

由表2数据可知,在 $\text{pH} = 10 \sim 11$ 范围
万方数据

内,铁、砷的去除率均较好。

2.3 中和沉淀和煅烧

pH 在4~9之间时,偏镓酸盐会转化成 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 沉淀^[8]。



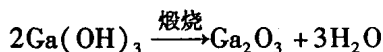
对2.2中得到的滤液,用10%硝酸调其 pH ,使镓从溶液中沉淀出来。不同 pH 值时镓的沉淀率如表3。

表3 不同 pH 时镓的沉淀率

pH	4	5	6	7	8	9
沉淀率/%	23.7	79.3	98.7	95.4	46.3	19.5

由表3中数据知,在 $\text{pH} = 6 \sim 7$ 范围内,镓的沉淀率较高。

将所得的沉淀用去离子水洗涤后,于850℃煅烧30min^[2],得氧化镓。



经测定,其纯度为99.2%,可用于化学反应的催化剂,或用于制取高纯镓的原料。产品的总收率为73.2%。

3 结 论

1. 通过浸取、除杂、中和沉淀、煅烧等工艺由砷化镓废渣可制得氧化镓产品。

2. 浸取过程:采用 3mol/L 的硝酸为浸取剂,用量为理论用量的1.2倍;过氧化氢为氧化剂,用量为理论用量的1.1倍;浸取温度为60℃,时间为160min。在此条件下,镓的浸取率可达98%以上。

3. 溶液中除铁、砷:用 $1\text{mol/L Ca}(\text{OH})_2$ 作沉淀剂, pH 值控制在10~11。

4. 中和沉淀和煅烧:用10%硝酸调溶液 pH 至6~7,沉淀率较高。过滤所得的沉淀于850℃煅烧30min,得氧化镓,纯度为99.2%,产品的总收率为73.2%。

5. 所得氧化镓可用作化学反应的催化剂,或用于制取高纯镓的原料,使稀有资源得到了再生。

参考文献:

湿法烟气脱硫石膏在胶结尾砂充填的应用

陈云嫩, 梁礼明

(南方冶金学院, 江西 赣州 341000)

摘要:利用脱硫石膏的胶凝性能,将之与火电厂废弃物按一定比例混合后,能产生与水泥水化产物相似的成分。在保证充填体抗压强度的情况下,脱硫石膏能取代10%~12%的水泥以胶结尾砂充填,从而降低充填成本。并对脱硫石膏胶结尾砂的作用机理进行了探讨。

关键词:脱硫石膏;胶结剂;胶结充填

中图分类号:X781.3 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-6532(2005)01-0042-04

湿法烟气脱硫石膏是指用吸收剂(CaO 或 CaCO_3)洗涤含 SO_2 的烟道废气所产生的

- [1] 佟丽红. 镓的生产及需求[J]. 有色金属工业, 2002(6): 57~58.
- [2] 依健桃, 黄瀚. 超细氧化镓的制备[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 186~187.
- [3] Hyo Sook Lee, Chul Woo Nam. A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap[J]. Hydrometallurgy, 1998, 49: 125~133.
- [4] Sturgill J A, Swartzbaugh J T, Randall P M. Pollution prevention in the semiconductor industry through recovery and recycling of gallium and arsenic from GaAs solid wasters[J]. Clean Products and Processes, 1999, 1: 248~256.
- [5] Sturgill J A, Swartzbaugh J T, Randall P M. Pollution prevention in the semiconductor industry through recovery and recycling of gallium and arsenic from GaAs polishing wasters[J]. Clean Products and Processes, 2000, 2: 18~27.
- [6] Adams A R 著. 周章文, 孙同年译. 砷化镓的性质[M]. 北京: 科学出版社, 1990, 3~4.
- [7] 张大维, 杨绍文, 杨卉芄, 张云, 等. 刚玉渣回收镓、铁、铝的试验研究[J]. 矿产综合利用, 1997(3): 14~17.
- [8] 许孙曲. 从拜耳法母液中回收镓[J]. 轻金属, 1993(5): 15~16.

A Study on the Preparation of Gallium Oxide from Gallium Arsenide Scrap

ZHANG Xiang-jing¹, LIU Ying-xiang¹, TIAN Xue-fang²

(1. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei, China;

2. Hebei Vian Co. Ltd., Shijiazhuang, Hebei, China)

Abstract: Gallium oxide was prepared from gallium arsenide scraps through a series of steps such as leaching, purifying, neutralization, precipitation and calcination. Optimal operating conditions were determined from these experiments, obtained gallium oxide products contained Ga_2O_3 of 99.2% with yield of 73.2%.

Key words: Gallium oxide; Gallium arsenide; Scrap; Recovery

收稿日期: 2004-02-24

作者简介: 陈云嫩(1970-), 女, 工程师, 环境工程硕士, 主要从事大气污染治理与废物资源化研究。

万方数据