

引用格式:王向伟. 金属镓生产工艺及离子交换装置的结构设计优化定型[J]. 有色设备, 2024, 38(3): 76-80.

WANG Xiangwei. Process and structure optimization of ion exchange device for gallium metal extraction[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(3): 76-80.

金属镓生产工艺及离子交换装置的结构设计优化定型

王向伟^{1,2}

(1. 郑州轻金属研究院, 河南 郑州 450041; 2. 河南华慧有色工程设计有限公司, 河南 郑州 450041)

[摘要] 本文介绍了树脂吸附法离子交换技术从拜耳法种分母液中提取镓的机理和该技术的核心设备——离子交换装置的工艺及结构设计,并结合离子交换装置在生产应用中存在的问题及原因分析,提出优化改进措施。该装置工艺、结构定型后,在多家氧化铝企业推广应用,效果良好。为利用树脂吸附法离子交换技术提取金属镓的核心装备的设计提供了重要的参考,同时,也为湿法冶金行业大型离子交换装置的设计提供借鉴。

[关键词] 金属镓; 树脂; 离子交换装置; 吸附; 脱附

[中图分类号] TF843.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2024)03-0076-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.03.012

0 前言

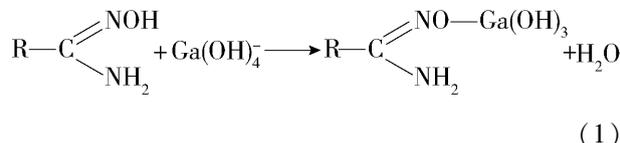
树脂吸附法离子交换技术是利用离子交换剂(树脂)与溶液中的离子发生交换作用,使欲提取的组分与其他组分进行分离的技术,是湿法冶金工艺中重要的液固分离手段之一。目前,从拜耳法生产氧化铝种分母液中提取镓主要采用树脂吸附法离子交换技术。该技术的基本工艺过程是:种分母液(铝酸钠溶液)流经树脂后,其中的镓离子被选择吸附在树脂上,吸附后的种分母液返回原生产流程,吸附饱和树脂用脱附剂洗脱,镓离子脱离树脂形成镓富集溶液,经过中和除杂后作为电解原液用于电解生产金属镓^[1]。树脂洗涤再生后继续循环使用。完成金属镓提取吸附、脱附过程的离子交换装置是该技术的核心装置,对金属镓的提取起着至关重要的作用。本文介绍了树脂吸附镓机理以及离子交换工艺和装置的结构设计,结合生产运行实际,提出离子交换装置的优化改进措施,设备定型化后,应用效

果良好。

1 树脂吸附镓离子机理及离子交换工艺和装置的结构设计

1.1 树脂吸附镓离子机理

目前,从拜耳法种分母液中通过离子交换技术回收镓使用的螯合树脂,属特殊树脂。螯合树脂具备有螯合能力的功能团,对镓离子具有特殊的选择能力,能有效从强碱性含镓溶液中回收镓,并具有很高的选择性。如采用乙烯胺膦螯合树脂处理铝酸钠溶液,镓吸附率可达96%,而铝吸附率只有0.1%^[2]。螯合树脂吸附金属镓离子的机理是树脂上的功能原子与镓离子发生配位反应,形成类似小分子螯合物的稳定结构,是目前最具优势的提取镓的方法。螯合树脂吸附金属镓离子的机理见式(1)。



1.2 离子交换装置的工艺设计

在拜耳法生产氧化铝过程中,镓以镓酸钠[NaGa(OH)₄]形式转入溶液,不断循环累积,种分母液中金属镓离子浓度可达200~400 mg/L。研究

[收稿日期] 2024-02-25

[第一作者] 王向伟(1970—),女,河南荥阳人,高级工程师,大学本科,主要从事压力容器、大型槽罐、换热器、有色行业窑炉、环保设备等非标设备设计开发工作。

试验表明, 吸附镓的专用螯合树脂的吸附容量为 2.0 ~ 2.59 g/L, 镓的吸附率大于 60%, 镓的解吸(脱附)率大于 90%, 镓产品中, 金属镓纯度 $\omega(\text{Ga})$ 大于 99.99%^[4]。

在离子交换装置中, 种分母液流经树脂层, 母液中镓离子吸附在树脂上, 吸附后贫母液重新返回氧化铝流程, 吸附镓离子的饱和树脂经过脱附, 实现树脂的恢复及镓离子与铝酸钠溶液分离, 树脂又具备了再次吸附能力, 如此循环直至树脂不再具备很好的吸附能力, 再更换新一批树脂。根据实验室试验和扩大试验结果, 金属镓生产用离子交换装置采用固定床逆流再生工艺。其工艺过程包括: 吸附→洗涤→脱附→洗涤再生→吸附, 周期性间断工作制, 离子交换的吸附、脱附、洗涤过程均在一个固定床内进行。具体情况如下。

1) 吸附: 种分母液从离子交换装置底部进入, 与装置内贫树脂发生离子交换, 镓离子被树脂选择性吸附并与其他杂质分离, 吸附后母液由顶部排出, 含镓离子饱和树脂留在塔内。

2) 洗涤(饱和树脂洗涤, 简称饱洗): 洗涤液从底部进入装置, 对饱和树脂进行洗涤, 洗去浮游物等杂质, 洗涤液从顶部排出装置。

3) 脱附: 脱附液从离子交换装置底部进入, 经树脂层时镓离子从树脂转移至脱附液形成富镓溶液, 富镓溶液从顶部排出进入后续流程。

4) 洗涤再生: 洗涤再生液从底部进入, 经树脂层对树脂洗涤再生后从装置顶部排出。

1.3 离子交换装置的设计计算

1.3.1 离子交换装置直径

离子交换装置直径计算公式见式(2)。

$$D = (4Q/\pi v)^{1/2} \quad (2)$$

式中: D 为离子交换装置直径, m; Q 为装置处理矿浆量, m^3/h ; v 为空塔流速, m/s , 空塔流速通常取 2 ~ 5 m/h 。

1.3.2 离子交换装置树脂装填量

离子交换装置树脂装填量计算公式见式(3)。

$$V = 1.2 \times 1000QTc/(q/2) \quad (3)$$

式中: V 为离子交换装置树脂装填体积, L; 1.2 为设计安全系数; Q 为吸附塔处理矿浆量, m^3/h ; T 为吸附塔再生周期, h; c 为树脂吸附的镓离子量, mmol/L ; q 为树脂工作交换容量, mmol/L 。

1.3.3 离子交换装置树脂装填高度和塔体高度

离子交换装置树脂装填高度和塔体高度分别见式(4)和(5)。

$$H = 4V/(1000\pi D^2) \quad (4)$$

$$H_1 = H + h \quad (5)$$

式中: H 为吸附塔内树脂装填高度, m; H_1 为离子交换装置塔体高度, m; h 为离子交换装置内预留水垫层高度, 根据树脂膨胀度确定, m。

1.4 离子交换装置的结构设计

离子交换装置按照立式压力容器进行设计, 其壳体由圆形筒体和上、下封头组成。根据离子交换装置逆流再生工艺特点, 上封头设有出液口、上部过滤装置-射流器; 筒体侧部设有进液口、树脂进口; 下封头设有进液口和底部过滤装置。

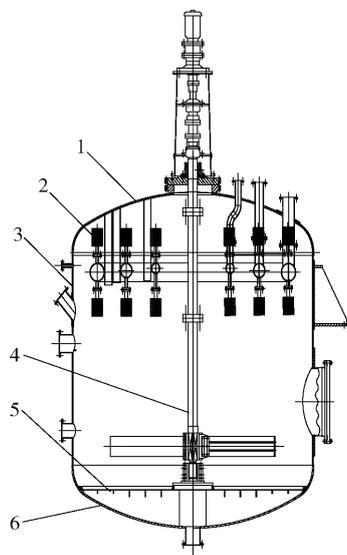
离子交换装置的上部过滤装置-射流器由多个圆筒形的楔形筛网组成, 射流器均匀分布在环形管上。溶液从离子交换装置的底部进入, 自下向上穿过底部过滤装置、树脂层向上流动, 通过上部过滤装置-射流器后进入环形汇集管, 从上封头排出装置, 树脂被射流器筛网过滤拦截在离子交换装置内。底部过滤装置由若干块扇形筛板平铺固定在支撑结构上, 形成平面滤网, 过滤分离树脂和溶液。上部过滤装置-射流器和底部扇形筛板均采用楔形筛网, 楔形筛网网丝断面为梯形, 筛网缝隙上窄下宽, 是由不锈钢丝冷轧后焊接而成。

离子交换装置设有机械搅拌和压缩空气系统。工作过程中, 机械搅拌间断搅动树脂, 避免树脂层板结。压缩空气系统分成两路: 一路压缩空气由底部进入装置, 在机械搅拌开始搅动树脂之前, 反向吹动树脂层使其呈松散状态, 避免机械搅拌无法启动; 另一路压缩空气从顶部通入装置, 在压树脂排液时, 通入压缩空气, 以活塞式整体推进液体下压, 将溶液和树脂分离。离子交换装置总装配图(优化改造前)如图1所示。

2 离子交换装置在生产运行中存在问题及原因分析

2.1 上部过滤装置-射流器堵塞, 系统流通阻力大

离子交换装置运行一段时间后, 出现了种分母液输送泵压头升高、装置憋压、系统流通阻力大的现象, 后经检查发现上部过滤装置-射流器筛网结疤、缝隙堵塞, 射流器通流量减少, 致使母液排出困难,



1—上封头;2—上部过滤装置-射流器;3—塔体;4—搅拌装置;5—底部过滤装置;6—下封头

图1 离子交换装置总装配图(优化改造前)

Fig.1 Assembly diagram of the ion-exchange unit (Before optimization and transformation)

严重时甚至生产无法进行。

原因分析:氧化铝种分母液中含有一定的氢氧化铝浮游物,伴随着氧化铝生产的连续运行,母液中氢氧化铝等浮游物含量不断增加,最高时可达 2.0 g/L 以上。在金属镓树脂吸附生产中,设计要求种分母液浮游物含量 $\leq 0.03\text{ g/L}$ ^[5],并且镓生产流程前段有母液净化工序,但是由于浮游物粒度太细,即使经过压滤机过滤净化,浮游物含量仍然较高。含较高浮游物的种分母液进入吸附塔装置后,对镓生产影响很大。鉴于离子交换装置采用逆流方式,在树脂吸附过程中,种分母液从吸附塔底部进入装置,经上部过滤装置-射流器后从顶部排出,母液在吸附塔内基本流向是自下向上流动。由于种分母液中浮游物(主要成分:氢氧化铝颗粒,密度为 2.42 g/L)密度比种分母液密度(通常为 1.34 g/L)高,浮游物随母液进入离子交换装置后,因为重力原因,易于集聚下沉,不容易从上部排出,造成塔内浮游物等杂质不断增多,浮游物在射流器筛网积聚,筛网缝隙减小,筛网堵塞,吸附母液流量减少、母液流出困难,造成吸附塔装置憋压、流通阻力增大。

2.2 饱洗困难,饱洗水量增加

在饱洗过程中,出现树脂饱洗困难、不干净,经

多次饱洗后饱洗水才能达标,造成时间过长、水量增加,给后续氧化铝生产流程造成影响。

原因分析:饱洗过程中,离子交换装置采用逆流洗涤方式,饱洗水从吸附塔底部进入装置,从顶部排出,饱洗水在吸附塔内基本流向是自下向上。饱洗水(主要成分为水)密度与种分母液密度(密度为 1.34 g/L)和浮游物密度(主要成分氢氧化铝颗粒,密度为 2.42 g/L)相比低较多,低密度饱洗水穿过树脂层时容易从某些通道短路排出,部分树脂没有洗到,造成饱洗困难、饱洗水量加大。

2.3 树脂吸附率降低

通常,生产要求树脂的每周期吸附率不小于 90% ,但在生产过程中,经常存在树脂吸附率达不到 90% 或者要达到 90% 的吸附率树脂吸附时间很长的问题,影响镓生产的总吸附脱附量。

原因分析:根据前述1.1节树脂吸附镓机理分析以及离子交换动力学理论^[3]可知,螯合树脂对镓离子的吸附过程包括5个阶段:1)溶液中镓离子通过树脂颗粒周围的扩散层达到树脂表面;2)达到树脂表面的镓离子向树脂内部扩散;3)进入树脂颗粒中的镓离子与树脂内部功能离子发生交换反应;4)被镓离子取代出的功能离子(不含镓离子)由树脂内部向树脂表面扩散;5)功能离子由树脂表面通过树脂颗粒周围的扩散层进入溶液。其中1)和5)的扩散为膜扩散(或称外扩散),2)和4)的扩散为颗粒扩散(或称内扩散)。一般情况下,离子交换的交换反应速度非常快,故离子交换的速度取决于膜扩散速度或颗粒扩散速度。

通常,如果溶液浓度较低($< 0.03\text{ mol/L}$)则多为膜扩散控制,如溶液浓度较高($> 0.1\text{ mol/L}$)则多为颗粒扩散控制^[3]。在离子交换装置中,溶液中镓离子浓度为 $200\sim 400\text{ mg/L}$,折合后镓离子浓度为 $(0.0029\sim 0.0058)\text{ mol/L}$,小于 0.03 mol/L ,因此,镓离子的吸附过程中离子交换速度主要是由膜扩散速度控制。

当离子交换为膜扩散过程控制时,离子交换速度遵守菲克定律^[3]。假设在扩散层中镓离子的浓度梯度为常数,对于球形树脂颗粒而言,对镓离子的吸附速率见式(5)。

$$d\bar{Q}_B/d\tau = 4\pi r^2 D_f (C_B - C_{B_{\text{界}}})/\delta \quad (5)$$

式中: \bar{Q}_B 为树脂吸附镓离子的量; C_B 为溶液中镓离子浓度; $C_{B_{\text{界}}}$ 为树脂颗粒边界扩散层中镓离子浓度;

δ 为扩散层厚度; r 为球形树脂颗粒半径; D_f 为镓离子在扩散层中的扩散系数。

由上式可知, 当树脂颗粒的大小、树脂的性质及体系温度等条件一定时, 离子交换速度主要取决于树脂颗粒周围的溶液浓度。由于树脂间浮游物等杂质的增多, 溶液中镓离子势必受到影响, 造成树脂对镓离子的吸附速率下降、吸附时间延长, 镓总吸附脱附量减少, 镓产量降低。

2.4 底部过滤装置的扇形筛网开焊、撕裂, 造成树脂泄漏

在生产运行中, 出现底部过滤装置的扇形筛网与筛板框开焊, 筛网撕裂, 造成树脂大量泄漏的事故发生。

原因分析: 底部过滤装置的扇形筛网在装置内起到存放树脂和过滤树脂的作用。在工作中筛网的正反面都可能承受压力。在机械搅拌装置启动前, 从装置下封头通入压缩空气, 压缩空气穿过筛网将树脂层吹松散, 筛板承担树脂层的阻力。在压树脂排液阶段, 压缩空气从装置顶部进入, 以活塞推进方式推动液柱下移, 溶液通过树脂层从筛网漏出, 筛网承受上部压缩空气的压力。压缩空气的气源为 0.6 MPa, 而底部过滤装置的扇形筛网构件原设计要求承受压力 0.2 MPa, 扇形筛网强度明显偏低。在具体生产操作过程中, 一旦压缩空气调节阀控制不好, 塔内超压, 就可能造成扇形筛网过载, 焊缝开焊、撕裂, 树脂泄漏^[7-9]。

3 优化改进措施

3.1 上部过滤装置-射流器堵塞、系统流通阻力大的优化改进措施

1) 改进上部布液装置, 取消射流器。将上部布液装置改造为环形分布管装置, 分布管开条形布液孔, 布液孔孔径、孔数根据来料管所对应的流速及截面积来确定。条形孔开孔方向包括: 斜向下方向和向下方向。改造后的上部布液装置(专利技术)^[6]如图 2 所示。

2) 种分母液吸附过程由逆流改为顺流, 母液从侧上部进入装置, 从底部排出装置。上述措施实施后, 在吸附过程中, 种分母液自上向下运动, 由于浮游物(氢氧化铝颗粒)密度大, 在重力作用下, 母液中浮游物下行, 易于排出, 减少了装置内浮游物的积存, 筛网不易堵塞。

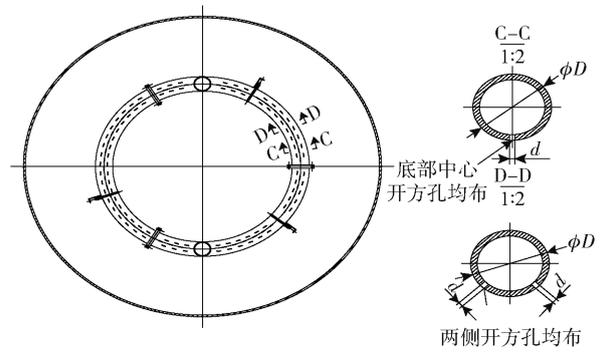


图 2 改造后的上部布液装置

Fig. 2 The modified upper liquid device

3.2 饱洗困难、饱洗水量增加的优化改进措施

树脂饱洗过程由逆流改为顺流, 饱洗液从上部环形分布管进入装置, 从底部排出装置。

实施后, 在树脂饱洗过程中, 低密度饱洗水从上部经环形布液管进入, 高密度尾液从下部排出, 符合重力规律, 能够快速将树脂中的母液及浮游物置换干净; 同时, 饱洗水经上部环形布液管均匀分布后流经树脂, 洗涤均匀, 不容易出现短路问题。上述措施, 减少了饱洗时间, 饱洗水用量也减少, 解决了饱洗困难的问题^[10-11]。

3.3 树脂吸附率降低的优化改进措施

由于采取了 3.1 和 3.2 的优化改进措施, 装置内树脂间残存的浮游物大幅减少, 树脂间阻力降低, 树脂吸附速度得到提高, 吸附效率提高。

3.4 底部过滤装置扇形筛网开焊、撕裂, 造成树脂泄漏的优化改进措施

根据筛板的受力情况分析, 经过计算, 对筛板的支撑结构改进, 加大筛板网面下的加固肋厚度, 减小加固肋间距, 使筛板的整体承压能力增大; 同时, 筛网面的焊接由原先的手工电弧焊改为特殊的激光焊, 激光焊焊接变形小, 焊缝均匀, 保证了在焊接过程中, 筛网丝不被破坏、不断裂, 筛网丝能够逐根焊接在筛板框架上, 焊接强度满足要求。

4 优化改造后效果

上述措施在某氧化铝企业镓生产工序应用后, 解决了镓提取用离子交换装置存在的问题, 离子交换装置得以优化定型。同时, 通过合理组织生产, 优化操作, 树脂的饱和吸附容量提高了 0.10 g/L, 树脂的吸附率提高 10% 以上, 镓产能进一步提高。据统计, 每批树脂一个工作周期内镓吸附量由 0.8 ~ 0.9 t 提

高到 1.1 ~ 1.2 t。该企业原设计是年产 40 t 镓的生产规模,设计优化定型改造后,由于树脂吸附率提高了 10% 以上,每年可以多回收金属镓 4 t 以上,也就是金属镓年实际产能达到 44 t 以上,镓价格按照 2 100 元/kg 考虑,每年多增加经济效益达 840 万元。同时,在树脂饱洗过程中,装置设计优化定型后,饱洗水量降低,每年减少饱洗水用量约 35 000 t,经济效益显著。

5 结论

1) 生产实践表明,提取金属镓离子交换装置设计优化定型后,工艺系统简单、运行稳定,树脂的磨损小,总体吸附、脱附效率高,适应性更强。

2) 该装置已在多家氧化铝企业应用,在企业的氧化铝母液回收金属镓生产中发挥了重要作用,创造了显著的经济效益。

3) 该装置的应用为树脂吸附法离子交换技术提取金属镓核心装备的设计提供了重要参考,也为湿法冶金行业大型离子交换装置的设计提供了借鉴。

[参考文献]

[1] 邬晓梅. 从氧化生产国的生产现状和发展趋势[J]. 铝镁通讯,2001(1):20-21.

- [2] 翟秀静,吕子剑. 镓冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2010:109.
- [3] 陈家镛. 湿法冶金手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:150-176.
- [4] 王纪. 用离子交换法从拜耳工艺溶液中回收金属镓[J]. 湿法冶金,2001(1):26-27.
- [5] 王久福,贾振邦,许富军. 一种降低金属镓吸附母液中悬浮物含量的工艺:中国. ZL 202211408564. X[P], 2022. 11. 10
- [6] 王向伟,顾敏,李红强,等. 一种用于氧化铝生产过程中镓萃取的萃取罐及分布器:中国. ZL 2021 2 2790488. 0 [P], 2022. 04. 08.
- [7] 高艳芬,张伟,张俊峰,等. 镓锗工业生产中镓锗浸出液 Fe^{2+} 氧化剂选择方案探讨[J]. 有色冶金节能,2022,38(5):34-39.
- [8] 苏毅,李国斌,罗康碧. 金属镓提取研究进展[J]. 湿法冶金,2003(1):9-13.
- [9] 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.
- [10] 周科华,刘野平,梁彦杰,等. 碱浸-还原挥发工艺回收镓锗置换渣中镓、锗[J]. 中国有色冶金,2024,53(2):49-55.
- [11] 张颖. 高炉炼铁烟灰中镓的分析方法研究[J]. 有色矿冶,2009,25(2):94-97.

Process and structure optimization of ion exchange device for gallium metal extraction

WANG Xiangwei^{1,2}

(1. Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd. of CHALCO, Zhengzhou 450041, China;

2. Henan Huahui Nonferrous Engineering Design Co., Ltd., Zhengzhou 450041, China)

Abstract: The paper introduces the mechanism of gallium extraction by ion exchange through resin adsorption method from spent liquor of Bayer process, and the design for the process and structure of the core equipment of ion exchange device. The process and structure of the device are promoted and applied in many alumina enterprises with good effect. It provides the important reference for the design of the core equipment, and also provides the reference for the design of large ion exchange device in hydrometallurgy industry.

Key words: gallium metal; resin; ion exchange unit; adsorption; desorption

