

明矾石矿床中钒、镓萃取实验和综合利用的建议*

梁祥济 王福生

(中国地质科学院地质研究所, 北京)

提 要: 通过对浙江平阳矾山明矾石矿山矿石利用率低、环境污染十分严重的调查和深入研究该明矾石矿床野外地质、采矿工艺及分析岩石、矿石中有用元素含量的基础上, 提出了矿床综合利用的建议。同时, 对达到回收品位的钒(V)、镓(Ga)稀有金属进行了萃取实验。实验采用天然的明矾石矿石、矾化围岩和提炼明矾后的废料——矾浆、矾渣和炉灰作为试料, 配制含一定浓度的 HCl、HBr、HClO₄、HF、C₆H₅O₈ 和 C₆H₅CH₃ 等不同酸类组合的水溶液作为萃取溶液, 在 300℃ 的温度和 500×10⁵ Pa 压力下的高压釜中持续了 120~168 小时的互相作用。实验结果证明, 从这些样品中萃取出 V 和 Ga 的量是十分可观的。V 的萃取率一般为 21.92%~60.10%, 最高达 74.11%。Ga 的萃取率一般为 7.27%~26.52%, 最高可达 36.32%。因此, 开展明矾石矿床综合利用, 对于提高矿产资源利用率, 降低矿山开采成本, 保护生态环境有其重要的意义。

关键词: 萃取钒、镓实验 综合利用建议 保护生态环境 明矾石矿床 浙江平阳矾山

浙江平阳矾山明矾石矿床是我国最大的明矾石矿床。储量大, 开采历史悠久, 素有“矾都”之称。其产品销往东南亚诸国。但矿山历来对矿石采富弃贫, 仍用传统的“水浸法”生产明矾, 加工设备简陋, 工艺落后, 又未能开展综合利用, 导致开采成本高, 资源浪费大, 环境污染十分严重。这些年来, 个体和集体又进入矿山乱挖滥采, 致使矿山濒临崩毁的地步。作者在深入调查矿山管理和开采技术等上述严重问题并详细研究该明矾石矿床野外地质和分析岩石、矿石中有用元素含量的基础上^[1~4], 提出了矿床综合利用的建议。同时, 对矿石、矾化围岩和提炼明矾后的废料——矾浆、矾渣和炉灰中达到回收品位的稀有金属钒(V)和镓(Ga)进行了萃取实验。现将实验结果总结出来, 供矿山综合利用时参考。希望引起有关部门的重视。

1 矿床综合利用的可能和建议

世界上明矾石矿床分布很广, 主要在环太平洋带、印度洋带和地中海带中产出。除我国外, 产明矾石的国家还有俄罗斯、美国、日本和墨西哥等。明矾石用途十分广泛, 它是化学工业的重要矿物原料。目前, 世界许多国家, 尤其是铝土矿资源缺乏的上述国家, 对明矾石研究、开发和利用极为重视。苏联和俄罗斯在明矾石开发技术领域一直居于领先地位。其在

* 中国地质科学院资助的“浙江平阳矾山明矾石矿床成矿机理和有用元素萃取实验研究”项目的部分研究成果
第一作者简介: 梁祥济, 男, 1937 年生, 研究员, 长期从事实验岩石、矿物和地球化学研究。邮政编码: 100037
1998-10-21 收稿, 1999-01-12 修改回

50 年代中期就在里海附近的基洛瓦德建立了明矾石加工厂，用先进的还原热解法生产氧化铝、硫酸钾和硫酸，并早已完成了对其中稀有金属 V 和 Ga 萃取和回收的工艺。其为世界上最先实现明矾石工业化生产的国家。美国也在科罗拉多州建立了明矾石加工厂，又用电渗析工艺从硫酸钾连续制取氢氧化钾。墨西哥研制“UG”法生产氧化铝、硫酸铵和硫酸钾。日本研制出还原法炉型，采用加压氨浸法处理明矾石，在提制钾、氮肥的同时制水泥，并成功地用氨浸渣作耐火材料等。我国化学工业部门一些研究和生产单位对明矾石加工的不同方案，在酸法、氨法以及浮选、建材等方面做了许多有益的探索工作，也取得了不少成绩。

明矾石是一种多元素的硫酸盐矿物。除了生产明矾外，采用各种不同的工艺路线，可以得到一系列含 K、Al、S 的产品和建筑材料，还可以回收其中的有用元素。

现将我们采集的矿石、矿化围岩（废石）、矾浆、矾渣、炉灰和矾水（明矾结晶后，余在池中的水）7 个组合大样（每个样重 15~20 kg）的主要成分和有用元素的含量列于表 1 和表 2。从表 1 和表 2 可以看出：

表 1 矿石、围岩及其提取明矾后废弃物的化学成分和有用元素含量

Table 1. Chemical composition and useful element contents of ores, wallrocks and their waste materials after extracting alum

样 号	样品名称	化学成分/%								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
铜 2 270 段 5-2	砾状矿石	39.08	20.25	0.18	<0.01	0.13	4.70	5.88	0.24	0.57
	粗粒状矿石	33.95	22.08	0.05	0.04	0.52	3.65	6.45	0.50	0.59
围 3-2	矾化岩屑	50.27	15.40	0.33	0.04	0.16	6.24	4.29	0.24	0.83
F3	凝灰岩	50.27	15.40	0.33	0.04	0.16	6.24	4.29	0.24	0.83
F3	矾 浆	17.14	56.30	0.13	0.04	0.02	5.32	3.27	0.08	0.48
F2	炉 灰	35.28	33.26	1.28	0.26	0.07	6.34	6.47	0.62	0.78
F1	矾 碴	70.50	14.15	0.10	0.07	0.27	5.23	1.18	0.10	0.90

样 号	样品名称	化学成分/%							有用元素含量/(μg/g)	
		MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	CO ₂	SO ₃	总量	V	Ga	
铜 2 270 段 5-2	砾状矿石	<0.01	0.45	7.68	0.22	21.20	100.58	185.20	22.00	
	粗粒状矿石	0.01	0.20	8.02	0.10	23.87	100.03	189.00	25.00	
围 3-2	矾化岩屑	0.01	0.61	5.52	0.19	15.81	99.94	375.40	38.00	
	凝灰岩	0.01	0.61	5.52	0.19	15.81	99.94	375.40	38.00	
F3	矾 浆	0.01	0.88	5.34	0.14	10.61	99.76	841.90	87.00	
F2	炉 灰	0.02	0.44	3.06	0.28	11.89	100.05	299.00	44.00	
F1	矾 碴	0.01	0.27	3.20	0.19	3.40	99.57	244.10	23.00	

注：由国家地质实验测试中心曾法刚分析，1995

表 2 明矾晶出后剩余的矾水中主要化学成分和有用元素的含量 (mg/L)

Table 2. Main chemical composition and useful element contents of the surplus vitriol water after crystallization of alum

元素	Si	Al	Ca	Mg	Fe	K	Na	Ti	Mn	Sr	Li	V	Cr
含量	99.50	3.34×10 ⁵	445.00	69.70	39.80	1.10×10 ⁴	2.35×10 ³	0.035	0.59	6.68	9.03	5.61	1.67

注：由国家地质实验测试中心许俊玉分析，1996

(1) 矿石、废石(不够品位的围岩)和加工生产明矾后的废弃物——矾浆、矾渣、炉灰中稀有金属 V 和 Ga 的含量高,远远超过综合利用的工业指标,完全可以回收。结晶明矾后剩余的矾水中 Li、Sr、V 和 Cr 含量也较高,亦有综合利用的价值。

(2) 矾浆中如能降低 Fe_2O_3 和 SO_3 的含量,可以达到高铝陶瓷的工业指标。按每年生产 4 万吨明矾计算,全年产生 2.31 万吨矾浆。把这些矾浆利用在高铝陶瓷建筑材料和耐高温的工业用品上,则经济效益十分可观。

(3) 矾渣中 SiO_2 的含量高达 70% 以上。它作 811 造纸填料和制造聚合铝比传统利用滑石粉和铝土矿作原料,工艺简单、成本低。它还能做橡胶增强填充剂和塑料填充材料。如果在其中加入一定量的明矾石矿石可制明矾石膨胀水泥的新产品,该水泥与其它水泥相比有节能、抗裂、防渗的特征,还可以加入其它成分,作新型砖等建筑材料。每年产生的 7.28 万吨矾渣如能把它充分利用起来,将大大增加经济收入,降低采矿成本。

(4) 明矾石矿中含有大量的 K、S、Al 和 Si 等主要元素,其中 K、S、Al 得到不同程度的开发和利用,而对硅的利用一直未被考虑,近年来合肥工业大学韩效钊等人^[5]开发了“热分解法”工艺,在提取 K_2SO_4 、生产 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的同时,避开铝硅分离的困难,直接合成 4A 沸石。4A 沸石是最好的无磷洗涤助剂,它可代替我国目前广泛使用的含磷洗涤助剂——三聚磷酸钠。这是符合国内外提出“限磷”、“禁磷”的环保要求的。我国 4A 沸石远远不能满足需要。因此,从明矾石综合利用中开发此产品,大有作为。

在前人从各方面对明矾石矿床进行综合利用探索^[6,7]的基础上,我们着重对矿石、废石(围岩)和生产明矾后的废浆、废渣及炉灰中的有用元素 V、Ga 进行萃取实验研究。

2 实验技术和方法

实验样品采自矿山有代表性的天然的砾状矿石、粗粒状矿石、矾化岩屑凝灰岩和生产明矾后的矾浆、矾渣和炉灰等 6 种样品,它们的化学成分和有用元素 V、Ga 的含量见表 1。将这些样品分别研磨、拌匀,过 200 目筛孔。称重为 2.1~4.1 mg,分别装入直径为 9 mm,高为 70~75 mm 的圆柱形银管内,银管两端用带孔眼的钽片堵住,孔眼便于反应溶液进去活化和萃取有用元素 V 和 Ga。

根据前人对 V 和 Ga 萃取的文献资料^[8~10,14]和作者实验的经验^[11~13],结合矿区矿石、围岩和残渣废料的实际情况,配制了 4 种溶液作为 V、Ga 的萃取剂:

- ① $2.0 \text{ molHCl} + 2.0 \text{ molHBr} + 0.5 \text{ molC}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 0.5 \text{ molNaCl}$ 水溶液, $\text{pH}=0.6$
- ② $2.0 \text{ molHCl} + 1.0 \text{ molHF} + 0.5 \text{ molHClO}_4 + 0.5 \text{ molC}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 水溶液, $\text{pH}=0.5$
- ③ $2.0 \text{ molHCl} + 1.5 \text{ molHBr} + 0.5 \text{ molHClO}_4 + 0.5 \text{ molC}_6\text{H}_5\text{H}_3$ 水溶液, $\text{pH}=0.7$
- ④ $2.0 \text{ molHCl} + 0.5 \text{ molHF} + 1.5 \text{ molHBr} + 0.5 \text{ molHClO}_4$ 水溶液, $\text{pH}=0.5$

考虑 V、Ga 的地球化学习性和化学分析仪器的灵敏度等因素,实验温度为 300°C ,实验压力为 $500 \times 10^5 \text{ Pa}$,实验持续时间为 120~168 小时。

实验在纯钛高压釜中进行。将装有实验样品的银管和萃取溶液放在高压釜内的反应腔中,温度由精密自动的控温仪控制,标准一等单铂铑热电偶测温(误差 $2^\circ\text{C} \pm$),压力根据 G C Kennedy^[15]的 P - V - T 函数填充度计算。实验过程结束,打开淬火后的高压釜,测出反应后的

溶液 pH 值, 取出银管中萃取过的实验样品, 反复用二次蒸馏水冲洗、烘干、称重, 送作有用元素 V、Ga 简项分析。然后对 V、Ga 化学分析结果分别作实际萃取量和萃取率图, 进行对比。

3 实验结果和讨论

不同的萃取溶液对不同的实验样品的萃取实验分别在 300℃ 的温度和 500×10^5 Pa 的压力下进行。现将持续时间 168 小时的萃取溶液①和持续时间 120 小时的萃取溶液②、③、④所萃取 V 和 Ga 的实验结果列于表 3, 作图 1。

从表 3 和图 1 可以看出:

(1) 除了矾化岩屑凝灰岩外, 萃取溶液①和③对萃取其他 5 种样品中的 V 的绝对量较高, 萃取溶液①萃取 V 量最高达 $347.20 \mu\text{g/g}$ (矾浆), 萃取溶液③萃取 V 量最高达 $335.30 \mu\text{g/g}$ (矾浆), 萃取溶液②和④萃取 V 的能力很差, 最低的只有 $5.00 \mu\text{g/g}$ (粗粒状矿石) 和 $7.00 \mu\text{g/g}$ (砾状矿石)。相反, 除了粗粒状矿石和矾碴外, 萃取溶液②和④对萃取其他 4 种样品中的 Ga 的绝对量较之萃取溶液①和③好。萃取溶液②萃取 Ga 量最高达 $13.10 \mu\text{g/g}$ (矾浆)。萃取溶液①和③萃取样品中 Ga 的能力差, 萃取溶液③萃取 Ga 的量最低的只有 $0.60 \mu\text{g/g}$ (砾状矿石)。

(2) 萃取溶液①和③对样品中 V 的萃取率比萃取溶液②和④好, 它们的萃取率分别高达 $30.63\% \sim 70.01\%$ 、 $36.40\% \sim 74.11\%$ 。它们的萃取率变化规律与它们的萃取 V 的绝对量的变化规律相吻合。但萃取率最高的样品不是 V 萃取绝对量最高的矾浆, 而是矾碴。它们的萃取率分别是 70.01% ①、 74.11% ③。萃取率最低的样品仍然是粗砾状矿石, 它的萃取率只有 2.65% ①, 其次为砾状矿石, 只有 3.78% ③。同样, 萃取溶液②和④对 Ga 的萃取率要比萃取溶液①和③高。它们的萃取率达 $13.64\% \sim 36.32\%$ ③, 但比 V 的萃取率要低得多。它们的萃取率的变化规律和它们对 Ga 萃取的绝对量变化规律相一致。但萃取率最高的样品是矾化岩屑凝灰岩, 而不是 Ga 萃取绝对量最高的矾浆, 它们的萃取率达 36.32% ②。最低萃取率仍然是砾状矿石, 只有 2.73% 。

(3) 在萃取 V 的绝对量过程中, 矾化岩屑凝灰岩与其它 5 个样品相反, 萃取溶液②对它最有利, 萃取绝对量达 $157.90 \mu\text{g/g}$ 。萃取溶液③对它萃取 V 最差, 只有 $82.30 \mu\text{g/g}$ 。它的 V 的萃取率变化规律与其萃取绝对量变化规律完全相一致, 其最高萃取率达 42.06% ②, 最低为 21.92% ③。在对 Ga 的萃取中, 矾碴和粗粒状矿石与其他 4 种样品相反。萃取溶液①对它们最有利, 其次为萃取溶液③。它们最高绝对量分别是 $7.50 \mu\text{g/g}$ (矾碴与①萃取溶液相互作用) 和 $5.50 \mu\text{g/g}$ (粗粒状矿石与①萃取溶液相互作用)。萃取 Ga 最差的是萃取溶液②, 它们分别是 $0.60 \mu\text{g/g}$ (矾碴) 和 $2.20 \mu\text{g/g}$ (粗粒状矿石)。它们 Ga 的萃取率变化规律与其绝对量变化规律相吻合。对矾碴中 Ga 的萃取率最高达 32.61% ①, 最低的是 2.61% ②; 对粗粒状矿石中 Ga 的萃取率最高为 22.00% ①, 最低的是 8.80% ②。

上述实验结果表明 V 和 Ga 的萃取量和萃取率有明显的不同: 前者明显大于后者, 各自系列也相差悬殊。这很可能是萃取溶液成分、样品 V、Ga 的含量、样品结构构造和 V、Ga 元素地球化学习性不同所造成。

3.1 萃取溶液成分

表 3 在 300℃ 和 500×10^5 Pa 压力下萃取矿石、含矿围岩和矾浆、炉灰、矾渣中 V、Ga 的实验结果
 Table 3. Experimental results of the extraction of V and Ga from ores, ore-bearing wall rocks, alum syrup, alum residue and furnace ash at 300℃ and 500×10^5 Pa

实验号 (No.)	样品名称	萃取溶液成分	萃取溶液 pH 值		实验前后样品中 V、Ga 含量变化					
			实验 前	实验 后	V 含量/($\mu\text{g/g}$)			Ga 含量/($\mu\text{g/g}$)		
					原样中	萃取后	萃取率 /%	原样中	萃取后	萃取率 /%
9001	砾状矿石	2molHCl+2molHBr+0.5molC ₆ H ₅ O ₆ +0.5molNaCl 水溶液	0.6	3.0	185.20	73.70	60.10	22.00	19.50	11.36
9002	粗粒状 矿石	2molHCl+2molHBr+0.5molC ₆ H ₅ O ₆ +0.5molNaCl 水溶液	0.6	3.3	189.00	131.10	36.63	25.00	19.50	22.00
9003	矾化岩屑 凝灰岩	2molHCl+2molHBr+0.5molC ₆ H ₅ O ₆ +0.5molNaCl 水溶液	0.6	3.5	375.40	225.70	39.88	38.00	29.60	22.11
9004	矾 浆	2molHCl+2molHBr+0.5molC ₆ H ₅ O ₆ +0.5molNaCl 水溶液	0.6	4.5	841.90	494.70	41.24	87.00	73.90	15.06
9005	炉 灰	2molHCl+2molHBr+0.5molC ₆ H ₅ O ₆ +0.5molNaCl 水溶液	0.6	4.0	299.00	180.70	39.57	44.00	40.00	9.09
9006	矾 渣	2molHCl+2molHBr+0.5molC ₆ H ₅ O ₆ +0.5molNaCl 水溶液	0.6	4.0	244.10	73.10	70.01	23.00	15.50	32.61
9007	砾状矿石	2molHCl+1molHF+0.5molHClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.5	3.5	185.20	118.00	36.29	22.00	17.60	20.00
9009	粗粒状矿石	2molHCl+1molHF+0.5molHClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.5	2.2	189.00	184.00	2.65	25.00	22.80	8.80
9008	矾化岩屑 凝灰岩	2molHCl+1molHF+0.5molHClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.5	1.5	375.40	217.50	42.06	38.00	24.00	36.32
9010	矾 浆	2molHCl+1molHF+0.5molHClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.5	4.5	841.90	655.50	22.14	87.00	71.80	17.47
9012	炉 灰	2molHCl+1molHF+0.5molHClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.5	3.0	299.00	218.50	26.92	44.00	38.00	13.64
9011	矾 渣	2molHCl+1molHF+0.5molHClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.5	4.5	244.10	185.10	24.17	23.00	22.40	2.61
9013	砾状矿石	2molHCl+1.5molHBr+0.5mol HClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.7	1.0	185.20	108.70	41.31	22.00	21.40	2.73
9014	粗粒状矿石	2molHCl+1.5molHBr+0.5mol HClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.7	1.0	189.00	120.20	36.40	25.00	21.20	15.20
9015	矾化岩屑 凝灰岩	2molHCl+1.5molHBr+0.5mol HClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.7	4.0	375.40	293.10	21.92	38.00	35.60	6.32
9018	矾 浆	2molHCl+1.5molHBr+0.5mol HClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.7	1.5	841.90	506.60	39.83	87.00	73.70	15.29
9016	炉 灰	2molHCl+1.5molHBr+0.5mol HClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.7	1.2	299.00	133.20	55.45	44.00	40.80	7.27
9017	矾 渣	2molHCl+1.5molHBr+0.5mol HClO ₄ +0.5molC ₆ H ₅ CH ₃ 水溶液	0.7	1.0	244.10	63.20	74.11	23.00	16.90	26.52
9020	砾状矿石	2molHCl+0.5molHF+1.5mol HBr+0.5molHClO ₄ 水溶液	0.5	1.0	185.20	178.20	3.78	22.00	19.10	13.19
9019	矾化岩屑 凝灰岩	2molHCl+0.5molHF+1.5mol HBr+0.5molHClO ₄ 水溶液	0.5	2.0	375.40	274.50	26.88	38.00	33.50	11.84

注：由北京大学地质系分析室邵宏翔分析，1997

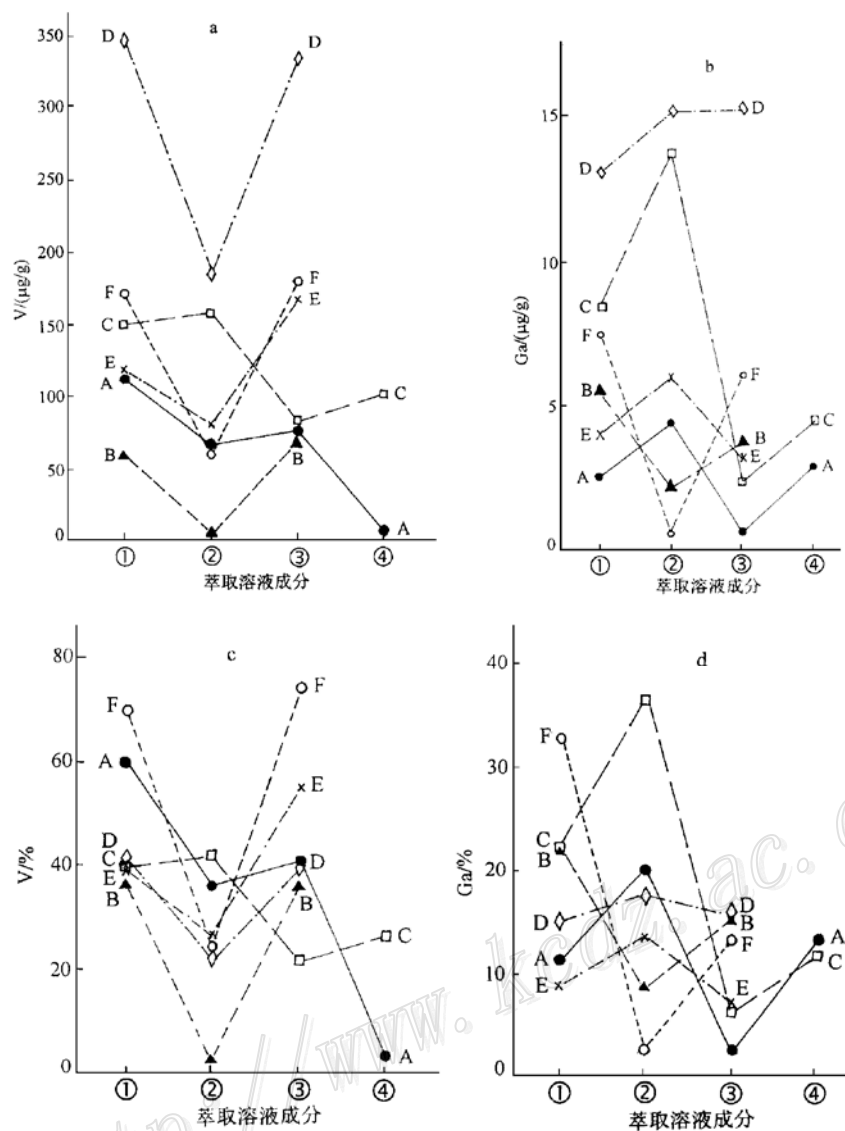


图 1 不同萃取溶液从实验样品中萃取出 V、Ga 的量和它们的萃取率

① 2.0 molHCl+2.0 molHBr+0.5 molC₆H₈O₆+0.5 molNaCl 水溶液, pH=0.6; ② 2.0 molHCl+1.0 molHF+0.5 molHClO₄+0.5 molC₆H₅CH₃ 水溶液, pH=0.5; ③ 2.0 molHCl+1.5 molHBr+0.5 molHClO₄+0.5 molC₆H₅CH₃ 水溶液, pH=0.7; ④ 2.0 molHCl+0.5 molHF+1.5 molHBr+0.5 molHClO₄ 水溶液, pH=0.5

A—砾状矿石; B—粗粒状矿石; C—矾化岩屑凝灰岩; D—矾浆; E—炉灰; F—矾渣

Fig. 1. V and Ga content extracted from experimental samples by different extraction solutions and their extraction rates.

A—Brecciated ore; B—Coarse-grained ore; C—Alunitized lithic tuff; D—Alum syrup; E—Furnace ash; F—Alum residue.

要使已定的实验样品中元素能否萃取出来和萃取量的多寡,在一定程度上取决于萃取溶液的组成。在实验中萃取溶液①和③对 V 萃取甚佳,而对 Ga 萃取差;反之,萃取溶液②和④却对 Ga 萃取较好,而对 V 萃取不利。这主要是萃取溶液成分不同之故。例如萃取溶液②成分:2.0 molHCl+1.0 molHF+0.5 molHClO₄+0.5 molC₆H₅CH₃与反应溶液同③成分:2.0 molHCl+1.5 molHBr+0.5 molHClO₄+0.5 molC₆H₅CH₃相比,其中 1、3 和 4 项成分都一样,仅第 2 项成分不同。萃取溶液②中是 1.0 molHF,反应溶液③中是 1.5 molHBr。由此可见 HF 适应对 Ga 的萃取, HBr 却有利于 V 的析出。萃取溶液①中 HBr 浓度(2.0 mol)高于萃取溶液③(1.5 mol),其萃取 V 的量普遍高于萃取溶液③中的量,而萃取溶液④中 HF 的浓度(0.5 mol)低于萃取溶液②(1.0 mol),故活化出来 Ga 的量也少于萃取溶液②中 Ga 的量。

3.2 样品中 V、Ga 的含量

萃取溶液成分已定,从样品中萃取有用元素量的多寡取决于原始样品中的有用元素的含量。如砷浆中 V、Ga 含量最高(V=841.90 μg/g, Ga=87.00 μg/g),故它被萃取出 V、Ga 的绝对量也是最高(V=347.20 μg/g ①, Ga=15.80 μg/g ②),其次为砷化岩屑凝灰岩、炉灰,它们被活化出的 V、Ga 量也次于最高者。粗粒矿石、砾状矿石和砷渣中含 V、Ga 量少,它们被萃取出的量也少。然而,同一个含 V、Ga 的样品,与不同的萃取溶液反应的结果也不一样,如砷化岩屑凝灰岩,萃取溶液②从中萃取出 V、Ga 的量高于萃取溶液①对它们的萃取量,而且最佳(V=157.90 μg/g, 萃取率为 42.06%; Ga=13.80 μg/g, 萃取率为 36.32%)。萃取溶液④从中萃取 V、Ga 的量也好于萃取溶液③对它们的萃取量。同样,对砷渣和粗粒矿石而言,萃取溶液②不适合作为它们活化 V、Ga 的萃取剂,它从它们之中萃取 V、Ga 的量均少于萃取溶液①和③(见表 1、表 3 和图 1)。

3.3 样品的结构构造

样品的结构构造对其中有用元素的活化和析出有一定的影响。块状样品或细粒状样品的颗粒本身太致密,致使它们的孔隙度降低,对萃取溶液渗流和反应不利,导致对 V、Ga 的萃取率也低。如粗粒状矿石和砷渣颗粒较之其他块状样品和粉末状样品颗粒致密,可能它们的孔隙度较之其他样品低,故反应溶液②对它们的 V、Ga 萃取率也低(V=2.65% (粗粒状矿石), Ga=2.21% (砷渣))。相反,样品孔隙度好,其对 V、Ga 的萃取率也高。例如,砷化岩屑凝灰岩经砷化交代作用,它的孔隙度增大。故用同一种反应溶液②来萃取 6 种样品中的 V、Ga,砷化岩屑凝灰岩的萃取率是最高的,即:V=42.06%, Ga=36.62% (见表 3、图 1c、d)。

3.4 V、Ga 原子结构和习性

V 和 Ga 都是位于元素周期表内的稀有和分散元素。它们没有独立矿物存在,都分散在岩石和有关矿物中。但 V 和 Ga 的原子结构和地球化学习性不同,V 是过渡性钒族(VB)元素,原子间为金属键结合, Ga 是硼族(ⅢA)元素,原子间为共价键结合。钒的原子半径和离子半径(原子半径 $r=1.22 \text{ \AA}$, 离子半径 $r=\text{V}^{2+} 0.88 \text{ \AA}$, $\text{V}^{3+} 0.74 \text{ \AA}$, $\text{V}^{5+} 0.59 \text{ \AA}$)比 Ga (原子半径 $r=1.26 \text{ \AA}$, 离子半径 $\text{Ga}^+ 1.13$, $\text{Ga}^{3+} 0.62$)小。V 是强还原剂,它有很强吸引配位体的能力,易成络合物。V 在氯化物水合物中呈酸性(HVO₃),而 Ga 易在卤化物和氯化物水合物中成两性[Ga(OH)₃]。所以总体来说用同一种溶液去萃取 V、Ga,但对 V 的萃取率一般都高于对 Ga 的萃取率。

4 结 论

通过系统实验可以证明。

(1) 在 300 ℃ 的温度和 500×10^5 Pa 压力下, 用萃取溶液①、②、③和④与明矾石矿石、矾化围岩和生产明矾后的废料持续 120~168 小时的相互作用, 都能从中萃取出一定量的 V、Ga 等稀有和分散元素, 而且从矾浆、矾化岩屑凝灰岩、矾渣、炉灰和砾状矿石中萃取 V 和 Ga 的量是十分可观的。对 V 的绝对萃取量最高达 $347.20 \mu\text{g/g}$, 萃取率最高达 74.11%; 对 Ga 的绝对萃取量最高为 $15.20 \mu\text{g/g}$, 萃取率最高为 36.32%。

(2) 无论从萃取绝对量或从萃取率来看, 萃取溶液①对 V 的萃取最佳, 萃取溶液③次之, 萃取溶液②最差。反之, 萃取溶液②对 Ga 萃取最有利, 萃取溶液④次之, 萃取溶液③最差。实验证明 HBr 是 V 的最好萃取剂, HF 是 Ga 的最佳活化剂。如果在萃取溶液中增加 HF 的浓度, 则对 Ga 的萃取率会有明显的提高。

(3) 矾化岩屑凝灰岩对萃取溶液②适应性最好; 它在该溶液中析出的 V 和 Ga 最多。而粗粒矿石和矾渣对反应溶液②适应性最差, 故萃取溶液②从它们之中萃取出 V、Ga 的量最低。

(4) 相同的萃取溶液对同一样品中 V 和 Ga 的萃取量不同; 不同的萃取溶液对同一样品 V、Ga 的萃取量也不一样, 这与 V 和 Ga 的原子结构和地球化学学习性、萃取溶液的成分、样品中的含 V、Ga 量和样品的结构构造密切相关。

总之, 根据国外明矾石矿床开采、加工和利用情况, 结合浙江平阳矾山明矾石矿床中矿石、围岩与三废的成分和特征以及分析矿山采挖工艺中存在问题, 提出了综合利用的建议。实验又业已证明, 从不同类型矿石、矾化围岩和提炼明矾后的废弃物——矾浆、矾渣和炉灰中萃取出 V、Ga 等稀有金属是可行的, 因此, 作者认为只有开展综合利用, 才能提高矿石利用率, 增加经济效益和治理环境污染。这是当前该明矾石矿山最好的出路。

在野外工作期间承蒙浙江平阳矾山矾矿周锡宝矿长、叶相鑫总工程师和矾山镇朱良金镇长以及朱道岳和朱良军工程师等支持和帮助, 文中实验样品化学成分由曾法刚、许俊玉和邵宏翔先生分析, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 王福生, 兰翔, 梁祥济. 平阳矾山明矾石矿床岩石学特征及其成因类型探讨. 浙江地质, 1997, 13 (1): 55~63.
- 2 梁祥济, 廖志杰. 浙江平阳矾山明矾石矿床主要矿物共生组合及其拓扑学研究. 岩石矿物学杂志, 1997, 16 (增刊): 266~271.
- 3 梁祥济, 廖志杰, 兰翔. 浙江平阳矾山明矾石成矿过程中一些热力学条件的研究. 浙江地质, 1998, 14 (1): 35~48.
- 4 梁祥济, 王福生. 浙江平阳矾山明矾石矿床形成机理的实验研究. 地质学报, 1998, 72 (2): 162~172.
- 5 韩效钊, 徐超, 许民才等. 以明矾石为原料合成 4A 沸石的研究. 非金属矿, 1997, (2): 31~32.
- 6 李文光. 明矾石矿产资源及其综合利用. 福建地质科技情报, 1988, (3): 1~7.
- 7 汤元龙. 浙江明矾石的矿床成因类型及其综合利用. 浙江地质, 1989, 5 (1): 40~47.
- 8 章丸 (译), 童少白 (校). 萃取原子吸收法测定铬铁矿中痕量钒. 化学分析译刊, 1985, (1~2): 1~2.
- 9 张士玲 (译), 庚辰 (校). 镓的萃取——荧光测定法. 化学分析译刊, 1985, (1~2): 39~40.
- 10 缪礼信, 伍先任. 溶剂萃取原子吸收法连续测定地质样品中镓、铟、铊. 分析化学, 1988, 16 (10): 918~920.

- 11 梁祥济, 程莱仙, 李德兴等. 交代岩与其有关矿床形成的铁质来源的模拟实验. 矿床地质, 1987, 6 (2): 63~76.
- 12 梁祥济. 混合岩化作用中交代岩和铁矿形成的实验研究. 矿床地质, 1993, 12 (4): 358~369.
- 13 梁祥济. 湖南柿竹园钨多金属矿床成矿机理的实验研究. 矿床地质, 1996, 15 (1): 276~286.
- 14 Roger E S, Charles N A. Observations on the unit-cell dimensions, H_2O contents, and δD values of natural and synthetic alunite. American Mineralogist, 1992, 77: 1092~1098.
- 15 Kennedy G C. P-V-T relations in water at elevated temperatures and pressures. Am. Journal of Sci., 1950, 248: 558~564.

THE EXPERIMENTS ON EXTRACTING VANADIUM AND GALLIUM FROM ALUNITE DEPOSITS AND SOME PROPOSALS CONCERNING THE COMPREHENSIVE UTILIZATION OF THESE DEPOSITS

Liang Xiangji and Wang Fusheng

(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 10037)

Key words: experiments of extracting V and Ga, proposals of comprehensive utilization, protecting ecological environments, alunite deposit, Fanshan in Pingyang of Zhejiang Province

Abstract

In view of the low utilization ratio of the alunite ores and the very grave environmental pollution in the Fanshan mine, Pingyang County, Zhejiang Province and on the basis of a detailed study of the field geology and mining technology as well as analysis of the useful element contents of the rocks and ores, the authors put forward some proposals concerning comprehensive utilization of alunite deposits. Moreover, the author conducted experiments on extracting the rare metals of V and Ga that achieved the recovery grade.

In the experiments, natural alunite ores, alunitized wall rocks and waste materials were used after extracting alum, alum syrup, alum residue and furnace ash in the mine which could serve as starting materials. Aqueous solutions of certain concentrations of different acids of HCl, HBr, $HClO_4$, HF, $C_6H_6O_8$ and $C_6H_5CH_3$ are prepared as extraction solutions. The experiments lasted 120~168 hours in high pressure vessels at 300°C and 500×10^5 Pa.

The experimental results show that the V and Ga extracted from the samples are very considerable in quantity. The V extraction rate are 21.92%~60.10%, the highest being 74.11%, while the Ga extraction rates are 7.27%~26.52%, the highest being 36.32%.

The authors point out that the comprehensive utilization of alunite deposits is of great significance in raising the utilization ratio of mineral resources, reducing the mining cost and protecting ecological environments.