

聚氨酯泡塑吸附法提取粉煤灰中镓的实验研究

高 依¹, 王英滨^{1*}, 申 万²

(1. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083; 2. 神华科学技术研究院, 北京 102209)

摘要:在对粉煤灰中镓的回收工艺进行系统研究的基础上, 开发了利用泡塑法分离回收粉煤灰中镓的湿法冶金工艺路线, 并通过实验确定了最佳工艺条件。在最优条件下利用泡塑回收粉煤灰中的镓可得到镓质量浓度为 1.35 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液, 并可直接用于后续工业电解生产纯镓。整个流程中镓的总回收率达 75.3%。该工艺流程简单, 操作条件温和, 可实现对粉煤灰中镓、铝和硅元素的提取和综合利用。

关键词:粉煤灰; 镓; 泡塑; 回收

中图分类号:TF843.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0062-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.016

Experimental study on recovery of gallium from fly ash by adsorption with polyurethane foam

GAO Yi¹, WANG Ying-bin^{1*}, SHEN Wan²

(1. School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Shenhua Institute of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: A new technology of recovering gallium from fly ash by polyurethane foam plastics process is studied. The optimal technical conditions are measured by experiments. Under the optimal conditions, 1.35 $\mu\text{g}/\text{mL}$ of gallium solution can be obtained, which can be further used to produce purified gallium through industrial electrolysis. The total recovery rate of gallium from fly ash is up to 75.3%. The recovery of gallium by foam plastics process is simple and is under mild operating conditions. At the same time, aluminum and silicon from fly ash can also be utilized, which has significant social and economic benefits.

Key words: fly ash; gallium; foam plastics; recovery

镓是一种重要的低熔点、高沸点的稀有金属, 具有“电子工业脊梁”的美誉, 伴随着半导体行业和太阳能电池行业的快速发展, 未来金属镓的需求稳步增长。镓在自然界中比较分散, 主要从铝土矿中提取铝或从锌矿石中提取锌的副产物中得到, 少量镓来自于煤中伴生元素的回收。虽然铝土矿和锌矿中所含的镓资源相对较多, 但目前能从中开发回收的镓资源量却很少。粉煤灰中镓的质量分数达 12 ~ 230 $\mu\text{g}/\text{g}$ ^[1], 和其他矿物相比, 极具回收价值。

目前, 粉煤灰中镓的回收方法主要有沉淀法、萃取法、电解法^[2-7], 以上方法存在过程复杂, 成本较高, 对环境危害大等问题。笔者利用廉价易得的聚氨酯泡沫塑料回收粉煤灰中镓, 利用烧结-酸浸、泡塑法确定了回收镓的完整工艺路线, 实现了粉煤灰中镓元素与其他元素高效提取与分离, 同时也实现了对粉煤灰的综合利用, 且大幅度降低了生产成本以及对环境的危害。

1 实验

1.1 原料

实验所用粉煤灰来自内蒙古某热电厂排放的灰分, 经 X 射线荧光光谱分析, 其主要化学成分如表 1 所示。从表 1 可以看出, 该灰样富有高铝高镓, 其中 Al_2O_3 质量分数在 50% 以上, Ga 的质量分数约为 90 $\mu\text{g}/\text{g}$, 粉煤灰中的镓主要伴生在含铝的矿物中。该灰样主要为非晶态物质, 晶态物质相对较少, 如莫来石、赤铁矿、石膏等。粉煤灰中含铝矿物只能是玻璃相和莫来石, 因此该粉煤灰中所含的镓只有少量在莫来石中, 大部分存在玻璃相中, 易于被提取。

表 1 粉煤灰主要化学成分

组成	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	SO_3	MgO
质量分数/%	51.23	33.10	3.12	1.77	1.46	0.64
组成	K_2O	P_2O_5	Na_2O	MnO	Ga	
质量分数/%	0.33	0.31	0.066	0.0097	0.009	

收稿日期: 2015-08-11

基金项目: 矿物材料国家专业实验室资助 (B05002); 神华科学技术研究院有限责任公司委托项目 (3-4-2014-140)

作者简介: 高依 (1989-), 女, 硕士生, 从事粉煤灰中镓的回收研究, gyzm2012@163.com; 王英滨 (1962-), 男, 博士, 教授级高工, 从事分析化学、材料化学、环境化学等领域的科研及教学工作, wyb@cugb.edu.cn。

实验所用试剂包括盐酸、氯化钠、碳酸钠、氯化铝、氯化铁、氯化镁、氯化钙、蒸馏水等均为分析纯。

1.2 工艺流程

采用碱熔-酸浸的方法预处理粉煤灰得到含镓的酸性浸出液,再利用泡塑法富集含镓的浸出液,最终得到高浓度镓的溶液以供后续工业电解使用。设计的主要工艺流程如图1所示。

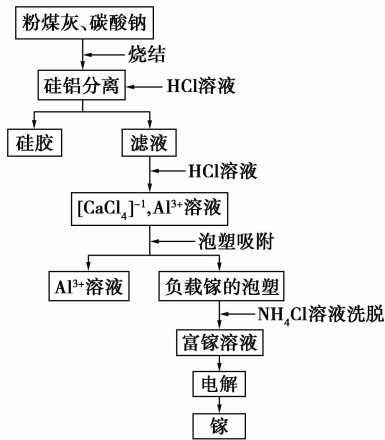


图1 粉煤灰中镓的回收工艺流程

1.3 基本原理

1.3.1 烧结

粉煤灰烧结是通过加入 Na_2CO_3 助剂,使粉煤灰中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键发生断裂,莫来石的链状结构转化成强键在三度空间均匀分布的 NaAlSiO_4 架状结构,非晶相结晶生成架状结构物质。反应体系最终形成以霞石为主的物相,莫来石的共价键转变成霞石的离子键,将难溶的莫来石相

转化为易溶于酸的霞石相^[8]。

1.3.2 酸浸

酸浸过程主要有两方面的作用:一是溶解粉煤灰烧结产物获得含镓的浸出液;二是去除溶液中的硅。二氧化硅颗粒的四面体网状结构附着在泡塑表面^[9],减少了泡塑对镓的络合阴离子的净吸附面积,且泡塑再重复使用时难以被洗净,影响泡塑的使用寿命。采用 HCl 来浸取粉煤灰烧结物料,主要发生霞石的溶解和硅酸水解聚合两步反应^[8]。

1.3.3 泡塑吸附

泡塑基体含有大量氨基基团,经酸预处理后,基体上的大部分氨基被质子化,较容易与酸性溶液中 $[\text{GaCl}_4]^-$ 结合形成离子缔合物;聚氨酯泡塑表面具有功能基团-氨基硫脲,其与 $[\text{GaCl}_4]^-$ 相互作用形成五元环的稳定结构,将溶液中的镓捕集到泡塑体内,从而达到对溶液中的镓进行分离的目的。

1.3.4 泡塑解吸

基于 NH_4^+ 离子对泡塑分子中的氨基具有去质子化作用改变了泡塑活性基团的交换性能,从而将泡塑上吸附的镓解离出来。另外 NH_4Cl 溶液呈弱酸性降低了溶液的酸度,有利于镓在溶液中以离子态的形式存在。通过此方法达到对粉煤灰中的镓进行回收的目的。

2 结果与讨论

2.1 烧结

烧结反应是通过条件实验确定粉煤灰与碳酸钠的质量比、焙烧温度、焙烧时间,以获得粉煤灰最大

(上接第61页)

3 结论

(1)用浓 H_2SO_4 浸取的硫酸烧渣,在 2θ 为 26° 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 有杂峰出现,而用浓硝酸浸取时,则未出现杂峰,这说明用浓 HNO_3 浸取效果要好。

(2)用不同浓度的硝酸浸取硫酸烧渣都能得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,但晶型变化不明显。

(3)随着温度的变化, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶型越来越好,但是 85°C 和 95°C 的晶型变化趋势基本一致,这说明温度对浸取出的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶型形成有很大的影响。

参考文献

[1] Zheng Y J, Liu Z H. Preparation of monodispersed micaeous iron

oxide pigment from pyrite cinders [J]. Powder Technology, 2011, 207:335-342.

[2] He B B, Tian X K, Sun Y, et al. Recovery of iron oxide concentrate from high-sulfur and low-grade pyrite cinder [J]. Hydrometallurgy, 2010, 104:241-246.

[3] 纪罗军. 硫铁矿烧渣资源的综合利用 [1]. 硫酸工业, 2009, (1): 1-8.

[4] 高晔. 硫铁矿烧渣资源综合利用的研究与实践 [J]. 硫酸工业, 2008, (5): 23-28.

[5] 蒋伟锋. 硫酸烧渣综合利用及新途径探析 [J]. 中国资源综合利用, 2004, (5): 8-9.

[6] 李登新, 寇文胜, 钟非文, 等. 一种含硫金精矿酸化焙烧渣的强化酸溶方法: 中国. ZL200410067020. 7 [P]. 2005-05-11.

[7] 李登新, 寇文胜, 钟非文, 等. 一种含硫金精矿酸化焙烧渣制备铁红的方法: 中国. ZL200510030016. 8 [P]. 2006-05-17.

[8] Abdrahimov A V, Abdrahimova E S, Abdrahimov V Z. Technical properties of roof tiles made of technogenic material with pyrite cinder [J]. Glass and Ceramics, 2006, 63(3/4): 130-132. ■

的分解率,笔者在许可^[7]的研究基础上采用的焙烧条件为: $m(\text{粉煤灰}):m(\text{碳酸钠})=1.00:1.20$,焙烧温度为 830°C ,焙烧时间为 1.5 h。

2.2 酸浸

常温下将粉煤灰烧结物料用稀 HCl 溶解搅拌均匀浸出 10~15 min,快速抽滤、洗涤,获得最大镓浸出率。考察了 HCl 浓度对镓浸出率的影响,结果如图 2 所示。

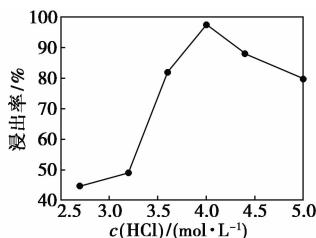


图 2 盐酸浓度对镓浸出率的影响

由图 2 可以看出, HCl 浓度为 4.0 mol/L 时,镓的浸出率达到最大值。HCl 浓度过低时,溶液中反应介质较少,溶液经搅拌直接形成凝胶状,不利于溶液体系过滤。增加 HCl 浓度,溶液以硅溶胶形式稳定存在,易于过滤;但 HCl 浓度高于 4.0 mol/L 后,随反应温度的降低,溶液中会有小的 SiO_2 颗粒析出,同样难以过滤。因此,必须严格控制 HCl 的浓度,实验酸浸过程中盐酸浓度选择 4.0 mol/L 。

2.3 泡塑的吸附

利用单因素实验考察了 HCl 浓度、NaCl 浓度、液固比 (mL/g)、吸附时间以及共存离子等因素对泡塑吸附率的影响,确定泡塑吸附镓的最佳工艺条件。

2.3.1 HCl 浓度的影响

常温下,在液固比为 500:1,吸附时间为 2 h,不添加 NaCl 的条件下,考察了泡塑对镓的吸附率随 HCl 浓度的变化规律,结果如图 3 所示。

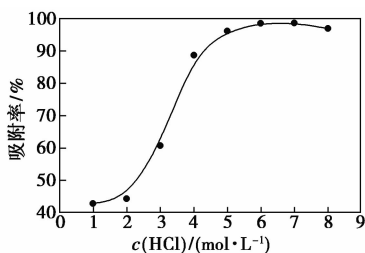


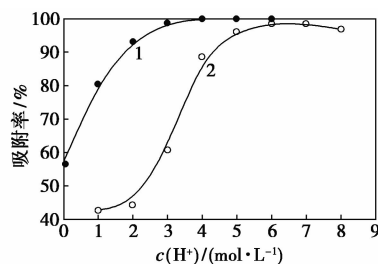
图 3 HCl 浓度对镓吸附率的影响

由图 3 可知, HCl 浓度小于 6 mol/L 时,随 HCl 浓度的增大,泡塑的吸附率逐渐增加。这是由于 HCl 浓度升高后能为吸附反应提供足量的 H^+ 和

Cl^- ,保证被泡塑吸附的 $[\text{HGaCl}_4]$ 和 $[\text{GaCl}_4]^-$ 更加稳定,且溶液中过量的 H^+ 离子能抑制 Ga^{3+} 离子的水解。在不考虑添加剂 NaCl 的条件下,为获得较好的吸附效果,选择 6 mol/L HCl 为宜。但考虑到高浓度盐酸不仅增加经济成本,而且对工艺设备要求较高,下面将分别探讨 H^+ 和 Cl^- 对吸附率的影响,以求降低 HCl 浓度。

2.3.2 酸度的影响

常温下,在液固比为 500:1,吸附时间为 2 h,通过添加 NaCl 来保证溶液中 Cl^- 离子浓度为 6 mol/L ,考察泡塑吸附率随 H^+ 离子浓度的变化规律,结果如图 4 所示。



1—添加 NaCl;2—不加 NaCl

图 4 酸度对镓吸附率的影响

由图 4 可以看出,当溶液中 H^+ 离子浓度为 3 mol/L , Cl^- 离子浓度为 6 mol/L 时获得的吸附率与泡塑在 6 mol/L 的 HCl 中达到的吸附率一样高。这是由于溶液中能被泡塑吸附的 GaCl_3 的分配系数大于 HGaCl_4 ,在 Cl^- 离子浓度足够时,可适当降低 H^+ 离子的浓度。综上所述,在加入 NaCl 的条件下, HCl 浓度可降为 3 mol/L ,以降低经济成本和对设备的要求。

2.3.3 NaCl 浓度的影响

常温下,在液固比为 500:1,吸附时间为 2 h, HCl 浓度为 3 mol/L ,考察泡塑吸附率随 NaCl 浓度的变化规律,结果如图 5 所示。

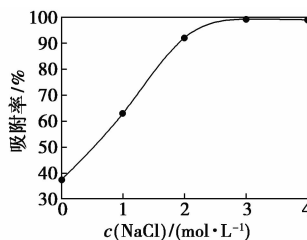


图 5 NaCl 浓度对镓吸附率的影响

由图 5 可以看出,泡塑的吸附率随 NaCl 浓度的增加而增大,在 3 mol/L 时达到最大值。这是由于

Cl^- 离子浓度增加促进 Ga^{3+} 离子的高氯配合物 GaCl_3 与 HGaCl_4 稳定存在,易被泡塑吸附。 NaCl 浓度选择 3 mol/L 为宜。

2.3.4 液固比的影响

常温下,在 HCl 浓度为 3 mol/L, NaCl 浓度为 3 mol/L,吸附时间为 2 h 时,考察泡塑吸附率随溶液体积与泡塑质量比的变化规律,结果如图 6 所示。

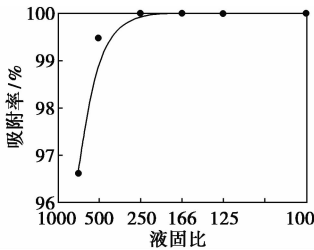


图6 液固比对镓吸附率的影响

由图 6 可知,吸附率随液固比的减小而增大,泡塑质量的增加直接增大了泡塑对镓吸附的净表面积,吸附率随之增大,在液固比为 500:1 时,溶液中的镓几乎完全被吸附。因此,液固比选择 500:1 为宜。

2.3.5 吸附时间的影响

常温下,在 HCl 浓度为 3 mol/L, NaCl 浓度为 3 mol/L,液固比为 500:1 时,考察泡塑吸附率随吸附时间的变化规律,结果如图 7 所示。

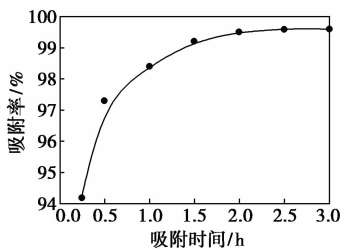


图7 吸附时间对镓吸附率的影响

由图 7 可以看出,随着吸附时间的延长,泡塑对镓的吸附率逐渐增大。但 1.5 h 过后随着吸附时间的增加,吸附率增加并不明显,过长的时间不仅增加能耗,还会影响生产效率。综上所述,吸附时间选择 1.5 h 为宜。

2.3.6 共存离子的影响

粉煤灰中包含大量共存离子,主要有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 等,实验按粉煤灰的化学成分模拟配制了包含上述 4 种离子的镓溶液,考察了共存离子对泡塑吸附率的影响,结果如表 2 所示。

表2 共存离子(M)对镓吸附率的影响

共存离子(M)	Al^{3+}	Ca^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	混合
吸附率/%	100	96.1	69.7	95.6	78

由表 2 可知,溶液中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 对泡塑吸附镓的影响不大,但 Fe^{3+} 的存在对泡塑吸附镓干扰较大。这是由于溶液中 Fe^{3+} 以 FeCl_4^- 配合物的形式存在而被泡塑吸附,与泡塑对镓的吸附产生竞争,可预先利用 Na_2SO_3 或活性炭将其还原,避免 Fe^{3+} 对吸附的干扰。

2.4 泡塑的解吸

考察洗脱剂 NH_4Cl 浓度、液固比、洗脱时间对泡塑洗脱率的影响,确定泡塑洗脱的最佳工艺条件。

2.4.1 NH_4Cl 浓度的影响

常温下,在液固比为 125:1,洗脱时间为 1 时,通过改变 NH_4Cl 浓度考察泡塑对镓的洗脱率,结果如图 8 所示。

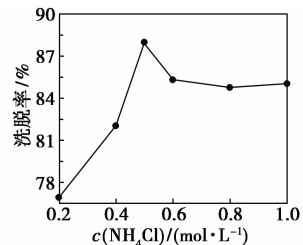


图8 NH_4Cl 浓度对镓洗脱率的影响

由图 8 可知,在 NH_4Cl 浓度小于 0.5 mol/L,泡塑洗脱率随 NH_4Cl 浓度的增加而增大。主要是由于 NH_4^+ 浓度的增大,降低了泡塑分子中活性基团的吸附性能,镓的配合物得以解离,洗脱率增大。在 NH_4Cl 浓度大于 0.5 mol/L 后,由于 Cl^- 浓度的增大,部分 Ga^{3+} 在溶液中以 GaCl_3 的形式存在,与泡塑构成动态平衡,洗脱率有所降低后保持不变。综上所述, NH_4Cl 浓度选择 0.5 mol/L 为宜。

2.4.2 液固比的影响

常温下,在 NH_4Cl 浓度为 0.5 mol/L,洗脱时间为 1 h 时,通过改变液固比考察泡塑对镓的洗脱率,结果如图 9 所示。

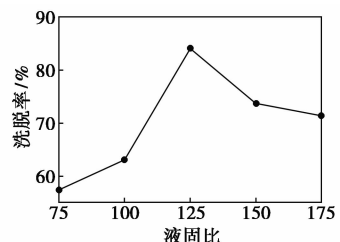


图9 液固比对镓洗脱率的影响

由图 9 可以看出,液固比的增大提高了固液相之间的传质速度,有利于泡塑洗脱完全,泡塑洗脱率明显升高。液固比为 125:1 时,泡塑洗脱率达到最大;进一步增大液固比,泡塑洗脱率反而下降,且洗脱液体积增大会加大后续对镓电解提纯的工作负荷。故选择洗脱液固比为 125:1。

2.4.3 洗脱时间的影响

常温下,在 NH_4Cl 浓度为 0.5 mol/L,液固比为 125:1 时,通过改变洗脱时间考察泡塑对镓的洗脱率,结果如图 10 所示。

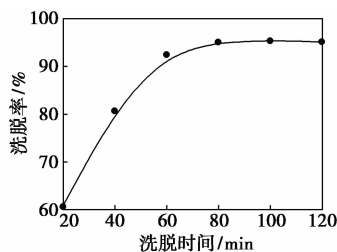


图 10 洗脱时间对镓洗脱率的影响

由图 10 可以看出,泡塑洗脱率随着洗脱时间的延长而升高,在反应进行 1 h 后,洗脱率达到最大,洗脱过程反应速率要比吸附过程高,需要的时间短。洗脱时间选择 1 h 为宜。

2.5 最佳工艺条件验证试验

根据上述实验结果,确定泡塑回收粉煤灰中镓的最佳工艺条件为: $m(\text{粉煤灰}):m(\text{碳酸钠}) = 1.00:1.20$,焙烧温度为 830°C ,焙烧时间为 1.5 h。酸浸 HCl 浓度为 4.0 mol/L。泡塑吸附过程:HCl 浓度为 3 mol/L,NaCl 浓度为 3 mol/L,液固比为 500:1,吸附时间为 1.5 h。泡塑洗脱过程: NH_4Cl 浓度为 0.5 mol/L,液固比为 125:1,洗脱时间 1 h。在最佳工艺条件下对粉煤灰实际样品进行镓的回收,结果如表 3 所示。由表 3 可见,在最佳工艺条件下,粉煤灰中镓的平均回收率为 75.3%,可以得到 $1.35 \mu\text{g/mL}$ 的镓浸出液,该溶液可直接用于工业电解提纯。

表 3 最佳工艺条件下粉煤灰中镓的回收实验结果

粉煤灰	浸出率/ %	吸附率/ %	洗脱率/ %	回收率/ %	平均回 收率/%
FLY-01	97.8	87.9	85.0	76.6	
FLY-02	93.8	87.4	83.2	74.5	75.3
FLY-03	94.8	86.9	83.9	74.8	

3 结论

(1) 经过焙烧分解、酸浸处理、泡塑吸附分离的工艺流程回收粉煤灰中的镓是可行的。采用该工艺处理含镓 0.009 0% 左右的粉煤灰取得了良好的效果,全流程镓的总回收率可达 75.3%。

(2) 实验确定了从粉煤灰中回收镓的最佳工艺条件,其中烧结条件为: $m(\text{粉煤灰}):m(\text{碳酸钠}) = 1.00:1.20$,焙烧温度为 830°C ,焙烧时间为 1.5 h;酸浸条件为:HCl 浓度为 4.0 mol/L;泡塑吸附条件为:HCl 浓度为 3 mol/L,NaCl 浓度为 3 mol/L,液固比为 500:1,吸附时间为 1.5 h;泡塑洗脱条件为: NH_4Cl 浓度为 0.5 mol/L,液固比为 125:1,洗脱时间为 1 h。经过以上工艺得到的含镓 $1.35 \mu\text{g/mL}$ 可直接用于后续工业电解生产纯镓。

(3) 该工艺流程简单,操作条件温和,工艺设备和材料均属粉煤灰提取氧化铝系统所用,生产成本较低,技术经济性良好,进一步提高了粉煤灰的综合利用价值,且对环境基本无污染。

参考文献

- [1] Jung C H, Osako M. Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery [J]. Waste Management, 2009, 29(5): 1532 - 1540.
- [2] 周令治. 稀散金属冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 1988: 274 - 275.
- [3] 方正. 煤烟尘中镓的酸浸及用一种泡沫海绵的提取[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(6): 762 - 766.
- [4] Oriol F, Xavier Q, Roberto J, et al. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(4): 413 - 423.
- [5] Seidel A, Slusznay A, Shelf G, et al. Self inhibitions of aluminum leaching from coal fly ash by sulfuric acid[J]. Chemical Engineering Journal, 1999, (72): 195 - 207.
- [6] 曾青云. 从粉煤灰中提取金属镓的实验研究[D]. 北京:中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 2007.
- [7] 许可. 镓提取技术的进展[J]. 现代化工, 2002, 22: 66 - 69.
- [8] 王蕾. 利用高铝粉煤灰制备氧化硅气凝胶的实验研究[D]. 北京:中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 2006.
- [9] Fang Z, Gesser H D. Recovery of gallium from coal fly ash[J]. Hydrometallurgy, 1996, 41(2/3): 187 - 200. ■