

高铝粉煤灰生产氧化铝过程中镓提取工艺

杜 燕, 孙俊民, 杨会宾, 闫禄军

(大唐国际发电股份有限公司高铝煤炭资源开发利用研发中心, 内蒙古 呼和浩特 010050)

摘 要: 阐述了从预脱硅碱石灰烧法生产氧化铝过程中提取镓的生产工艺。采用螯合离子交换树脂从铝浓度较高的种分母液中选择性分离低含量的镓, 并对吸附数据进行了玻尔兹曼分布拟合及分析。同时, 还对工艺中孔蚀问题和玻璃鳞片的防腐性能进行了研究。

关键词: 高铝粉煤灰; 镓; 离子交换; 抗腐蚀性

中图分类号: TF843

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1893-05

镓柔软富有延展性, 具有熔点低 (29.78 °C)、沸点高 (2430 °C) 的特点。由高纯镓制成的镓化合物 (GaAs、GaN、GaP、Cu(In, Ga)Se₂ 等), 广泛应用于信息储存材料、光学材料、半导体材料和太阳能电池材料^[1]。目前, 世界上 90% 的原生镓是从拜耳法的循环母液中作为氧化铝副产品回收的, 铝土矿中镓含量为 0.002%~0.008%, 拜耳法过程中约 70% 的镓进入 NaAlO₂ 溶液中, 循环母液中镓浓度可富集到 100~300 mg/L^[2]。内蒙古准格尔地区拥有工业品位高、与煤伴生的超大型镓矿床, 主采分层中镓含量均值达到 51.9 μg/g, 超过了煤中镓的工业品位, 镓主要以类质同相的方式替代铝存在于勃姆石和高岭土中。燃煤发电过程中, 随着勃姆石和高岭土等矿物晶格发生变形或破坏, 大部分镓被排挤出矿物晶格, 粘附于熔体或具有表面活性的矿物表面, 急剧冷却过程中, 镓富集于熔体转变而成为的玻璃相中^[3]。此外, 粉煤灰的粒度对镓含量也有影响, 粒度越小, 含量越高; 因此镓主要存在于飞灰中 (约为 90 μg/g), 底灰中含量较少 (约为 30 μg/g)^[4,5]。

已报道的从黄磷电炉电尘浆^[6]、锌浸出渣^[7]、提钒弃渣^[8]、粉煤灰^[9-13]等固废原料中提镓工艺多采用酸法萃取的方式对镓进行回收利用, 鲜有成功电解制得金属镓, 实现规模化生产尚未报道。本研究首次采用树脂吸附法从粉煤灰预脱硅碱石灰烧法生产氧化铝的种分母液中成功提取出金属镓, 并进行了工业化试验, 重点研究树脂的高效吸附和理论吸附方程、设备腐蚀机理和防护以及电解沉积金属镓等。

1 实 验

内蒙古大唐国际再生资源开发有限公司自主开发了高铝粉煤灰预脱硅-碱石灰烧法生产氧化铝多联产工艺, 预脱硅过程中粉煤灰玻璃相中的镓被碱液溶解进入脱硅液中, 而莫来石-刚玉晶格间的镓进入脱硅粉煤灰中; 脱硅灰配料烧过程中含镓矿物解体, 镓与碳酸反应形成 NaGaO₂; 熟料溶出后, NaGaO₂ 与 NaAlO₂ 进入液相与赤泥分离; 进一步脱硅后, 镓分别在碳分母液和种分母液中富集^[3]。

本试验采用离子交换法工艺, 原料来自于高铝粉煤灰“预脱硅碱石灰烧法提取氧化铝多联产工艺”的种分母液, 为防止种分母液中浮游物阻塞吸附塔, 种分母液需经过叶滤机过滤形成精制液作为吸附原液。吸附原液以 1 m³/h 的流量通过吸附塔, 吸附乏液返回提铝系统。吸附饱和后, 用 2 mol/L NaOH 溶液洗涤树脂, 除去残留的 NaAlO₂ 溶液; 再用 1.5 mol/L Na₂S 和 1 mol/L NaOH 混合液以 0.25 m³/h 流量对树脂进行淋洗, 截取中间一个床层作为高浓度富集液, 其余为低浓度富集液并返回淋洗液配置工序。高浓富集液蒸发浓缩 1 倍, 蒸发母液自然冷却并冷冻结晶, 过滤回收利用部分硫化钠, 使镓富集液初步纯化。富集液中残余的硫化钠用工业 H₂O₂ 氧化除杂、净化, 制得合格电解液。以不锈钢作为阳极、镍板作为阴极, 在极间距 50 mm、槽电压 2.5~3.0 V、电流密度 0.05 A/cm² 和电解温度 35 °C 左右电解。电解过程中, 电解质 NaGaO₂ 在水溶液中的电离度比较低, 为避免污染和简

收稿日期: 2015-07-13

基金项目: 国家十一五科技支撑计划项目 (2009BAB49B04)

作者简介: 杜 燕, 男, 1985 年生, 硕士, 大唐国际发电股份有限公司高铝煤炭资源开发利用研发中心, 内蒙古 呼和浩特 010050, 电话: 0471-6988590, E-mail: 573928985@qq.com

化操作，需添加 NaOH 以降低电解液的电阻，提高电解效率。

2 结果与讨论

2.1 吸附富集过程

种分母液经过叶滤机过滤，浮游物可降低至 0.01g/L 以下，种分母液/吸附原液各组分浓度变化见表 1。吸附曲线及 Boltzmann 拟合见图 1。

2.1.1 吸附曲线方程推导及理论模型建立^[14]

Boltzmann 分布函数方程见式(1):

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x_0 - x)/dx}} + A_2 \quad (1)$$

式中， A_1 、 A_2 、 x_0 和 dx 分别为 4 个常数， A_1 和 A_2 分别为最终值和起始值， x_0 为 S 曲线中点（ y 为波高的一半）处的 x 值， dx 描述的是曲线的坡度。

吸附穿透曲线（Boltzmann 拟合分布）见图 1，横坐标为吸附穿透时间，纵坐标为穿透比率（ C/C_0 ， C 为吸附乏液中镓的浓度， C_0 为吸附原液中镓的浓度）。b 点和 c 点分别为 50% 和 100% 穿透时间。式（1）可写为：

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x_0 - t)/dx}} + A_2 \quad (2)$$

令 $x_0 = \tau$ ， $dx = 1/k$ ，对于式(2)进行变换，则有：

$$t = \tau + \frac{1}{k} \ln \frac{C - A_2 C_0}{A_1 C_0 - C} \quad (3)$$

根据 x_0 和 dx 的物理意义，则 τ 为 50% 穿透时间（h）； dx 为穿透曲线的坡度，可理解为吸附乏液的流

表 1 原料成分浓度

| Table 1 Concentration of feed solution composition (g/L) | Al ₂ O ₃ | Nt | Nk | Ga | Suspended matters |
|--|--------------------------------|------|-------|-------|-------------------|
| Spent liquor | 34.47 | 93.1 | 67.5 | 0.034 | 0.549 |
| Adsorbed liquid | 34.38 | 93.4 | 67.75 | 0.032 | ≤0.01 |

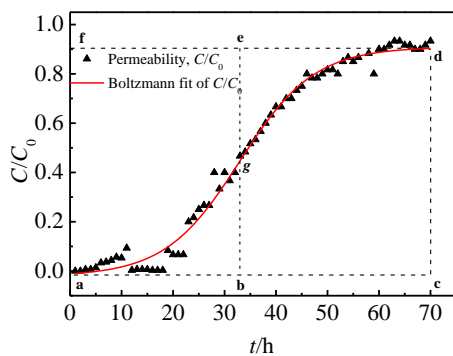


图 1 吸附曲线及 Boltzmann 拟合

Fig.1 Adsorption curve and the Boltzmann simulation

出速率常数，所以 k 的物理意义即为树脂对吸附原液中镓的吸附速率常数，量纲为 h^{-1} 。

理论上，在穿透曲线中 $A_2=0$ ， $A_1=1$ ，所以式(3)可变为：

$$t = \tau + \frac{1}{k} \ln \frac{C}{C_0 - C} \quad (4)$$

式(4)即为镓在吸附树脂上穿透的理论方程，对于固定的吸附穿透体系，根据具体的实验数据点可以计算出 τ 和 k 值；反之亦然，利用 τ 和 k 值可以实时推算吸附乏液的浓度变化。

根据图 1 所示的吸附穿透曲线计算镓的吸附率：

$$\eta = \frac{S_{acdg}}{S_{acdf}} \quad (5)$$

式中： S_{acdg} 和 S_{acdf} 分别为 a、c、d、g 和 a、c、d、f 4 点间曲线围绕的面积。理论上 Boltzmann 分布曲线关于 g 点对称，所以 $S_{abg}=S_{edg}$ ，则式(5)可变为：

$$\eta = \frac{S_{acdg}}{S_{acdf}} = \frac{S_{bcdg}}{S_{acdf}} \quad (6)$$

$$S_{acdf} = (t_c - t_a)(A_2 - A_1) \quad (7)$$

$$S_{bcdg} = (t_c - t_b)(A_2 - A_1) \quad (8)$$

将式(7)和(8)代入式(6)中，则得：

$$\eta = \frac{t_c - t_b}{t_c - t_a} \quad (9)$$

采用 Boltzmann 分布函数对实验数据进行拟合发现， $A_2 \neq 0$ 且 $A_1 \neq 1$ ，其原因可能是试验并非理想状态且穿透浓度测量存在系统误差；间接地影响了 τ 值，使得吸附率与积分法算的值存在略微的偏差。

2.1.2 吸附结果

通过 Boltzmann 分布函数对吸附数据进行拟合，可以得到 A_1 、 A_2 、 τ 和 k 值，由 τ 可以计算出镓的吸附率。结果显示 $A_1 = -0.021$ ， $A_2 = 0.909$ ， $\tau = 32.918$ ， $k = 0.138$ ，吸附率 η 为 52.97%（积分法 $\eta = 50.7\%$ ）。由于吸附原液中镓浓度较低，因而导致吸附速率常数 k 值偏小，吸附饱和和周期较长，吸附率较低。

吸附树脂对镓有非常强的选择性，对吸附原液中其他离子几乎不吸附，吸附 24 h 内其他组分变化情况见图 2。镓吸附树脂优良的选择性得益于其具有酰胺肟结构的螯合基团（ $R-C(=NOH)NH_2$ ，R 代表树脂基体），相关文献指出^[15]，镓与树脂官能团的络合反应中主要与氧原子配位，这与一般络合配位原理软硬酸碱规律基本一致。

2.2 解析过程

吸附饱和的树脂经碱液洗涤后，采用硫化钠与氢氧化钠混合液进行淋洗，淋洗过程镓的解析率为 77%，

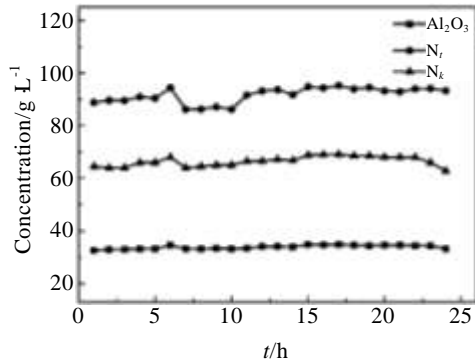


图 2 吸附 24 h 内 Al₂O₃、N_i、N_k 变化情况

Fig.2 Variation for concentration of Al₂O₃、N_i and N_k within the adsorption process during the first 24 h

淋洗曲线见图 3。截取中间一个床层区间淋洗液为高浓度富集液进入下一工序，使高浓度富集液镓浓度接近 1.0 g/L。

随着吸附周期的增加，树脂吸附性能的下降，淋洗曲线出现拖尾、滞后现象。为保证淋洗效果，需提高硫化钠的浓度来保障高浓富集液中镓含量，不同淋洗液配比条件下的淋洗曲线见图 4。

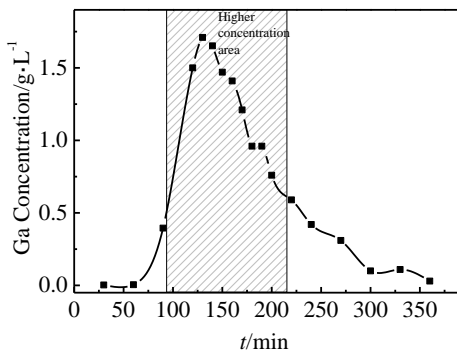


图 3 淋洗曲线

Fig.3 Elution curve

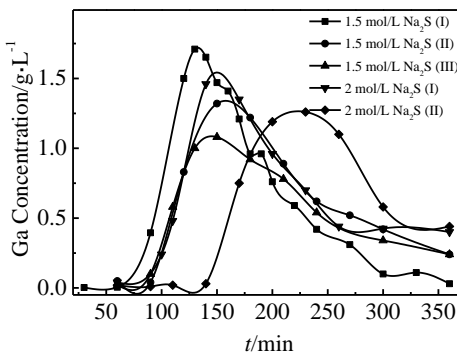


图 4 不同配比条件下淋洗曲线对比情况

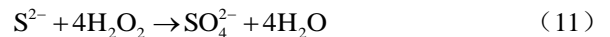
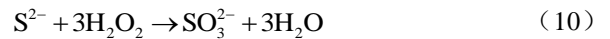
Fig.4 Comparison of the elution curves under different conditions

2.3 深度富集过程

2.3.1 蒸发浓缩-冷冻结晶-氧化除杂

高浓度富集液中镓浓度约为 0.9 g/L，采用釜式蒸发器间歇运行，蒸发能力 50 L/h，浓缩比约为 40%，单周期运行时间为 6 h；蒸发后镓浓度大于 1.5 g/L，最高可达 1.8 g/L。蒸发母液自然冷却后冷冻结晶 24 h，溶液中的硫化钠以 Na₂S·9H₂O 形式结晶析出；整个过程既提升了溶液中镓浓度，也实现了淋洗剂的循环利用，硫化钠回收利用率可达 65%。

由于溶液中 S²⁻对电解过程影响较大，会导致阳极出现“烧电极”现象；因此需采用 H₂O₂进行氧化以制备合格电解液。主要反应方程式如下：

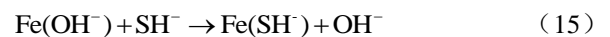
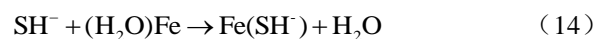
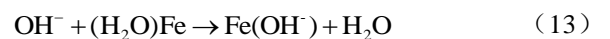


上述反应属于强放热反应，需采取分批进料、槽底注入、低速搅拌的方式加入氧化剂。加入量约占样品体积的 30%~40%，最终依据合格电解液的要求适当调整（见表 2）。

2.3.2 腐蚀机理与防腐

本试验所用设备材质的耐硫腐蚀强弱程度依次是：310S 不锈钢>304 不锈钢>304L 不锈钢>碳钢。碳钢的腐蚀主要为孔蚀，包括 3 个阶段：离子的局部吸附、吸附处成核和孔蚀的生长。

金属表面总存在着由杂质以及缝隙等造成的不均匀性，即缺陷。有研究发现^[16-19]，Cl⁻、S²⁻等侵蚀性离子优先吸附于钢材表面上孔蚀敏感性高的硫化物杂质周围。当溶液存在 Cl⁻、S²⁻等离子时，在缺陷处与 OH⁻发生竞争吸附，Cl⁻、S²⁻等与溶解的 Fe²⁺形成具有可溶性的化合物促使铁溶解，而 OH⁻与 Fe²⁺反应生成氧化膜阻止孔蚀的发生，吸附能力大小依次为：Cl⁻>OH⁻>S²⁻，最终的吸附结果取决于相对浓度。以 S²⁻为例，溶液中存在 OH⁻和 SH⁻时^[20]：



当 OH⁻浓度大于 SH⁻时，式（13）反应占优，通过式（16）、（17）、（18）式形成 Fe(OH)₂，进一步形成 Fe₃O₄/Fe₂O₃·xH₂O，从而维持钝化。

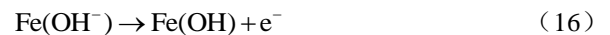
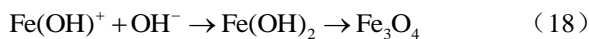


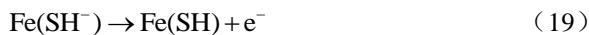
表 2 合格电解液主要组分含量

Table 2 Concentration requirements of the primary component of qualified electrolyte (g/L)

| Ga | Na ₂ S | Na ₂ S ₂ O ₃ | Na ₂ SO ₃ |
|------|-------------------|---|---------------------------------|
| ≥1.5 | <3 | <1.5 | <1 |



当 SH⁻浓度大于 OH⁻时，生产氧化膜变得困难，而有利于生成易溶的硫化亚铁膜，同时增加了金属 Fe(SH⁻)的电化学溶解。



随着铁膜的溶解，在硫化物周围金属表面先形成网状结构的晶核，然后长大为半球形的小孔核^[21]。半球形小孔核开始呈现多面体结构，渐渐地多面体结构变为光滑面，原因在于含铁化合物在孔内沉积。当硫化物足够多时，且局部吸附的 Cl⁻、S²⁻浓度足以阻止 OH⁻对膜的修复而维持了表面的活性，孔核继续生长，此时为临界核^[22]。孔核形成临界核时，横向上，孔蚀核扩展过程中互相合并；而在纵向上，由于孔蚀核的底部成为新露出的硫化物边缘而进一步溶解，则孔继续向深处生长^[17,23]。

因此，本工序对槽罐防腐要求较为苛刻，要求耐硫、耐碱、耐高温，现场采用玻璃鳞片防腐可以有效地抵抗介质渗透引起的腐蚀，同时提高了坚韧度和耐磨性。玻璃鳞片衬里主要由乙烯基酯玻璃鳞片胶泥施工所得，主要成分为乙烯基酯树脂、微玻璃鳞片及其他功能性助剂；乙烯基酯树脂本身具有优良的耐腐蚀性能，微玻璃鳞片的添加使防腐内部形成由不连续的片状填料构成的迷宫型密封结构^[24]。玻璃鳞片衬里技术有效延长了硫化钠渗透的途径，并且通过有序分散的鳞片分散松弛了衬里固化成型时所产生的残余应力，从而克服了传统玻璃钢防腐由于介质渗透腐蚀胶粘剂而导致的防腐失效。

2.4 电解沉积过程

电解沉积的镓首先富集于电极板之上（见图 5），

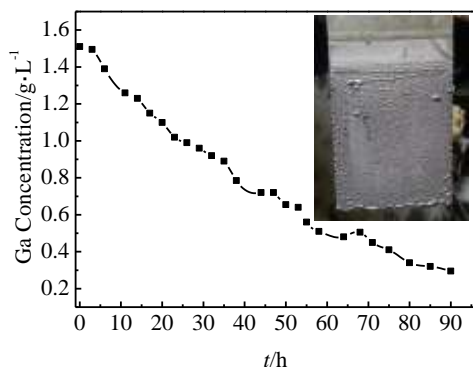


图 5 电解曲线（内附镓沉积效果）

Fig.5 Curve of electrolytic process (the insert is electrodeposition effect of gallium)

表 3 镓纯度测试结果

Table 3 Results of the purity of gallium (%)

| Ga | Mg | Si | Cr | Mn | Fe |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 99.94 | <0.0001 | <0.0010 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 |
| | Ni | Cu | Zn | Sn | Pb |
| | <0.0001 | 0.0068 | 0.0001 | <0.0001 | 0.056 |

*Note: Measuring method of 9 elements including Mg, Si, etc is ICP-MS, and that of Pb is ICP-AES

然后在重力作用下，滴落到电解槽中，收集、稀酸冲洗、水煮后制得合格镓产品。由于合格电解液中镓浓度较低，电解时间较长，最终电解制得纯度为 99.94% 金属镓（镓纯度测试结果见表 3），电解回收率为 80.13%，电流效率约为 2.19%。

3 结 论

1) 采用树脂吸附法对种分母液中低浓度镓进行富集，并成功电解出金属镓，形成了粉煤灰中镓的富集提取成套技术体系，填补了“预脱硅碱石灰烧结法提取氧化铝”多联产工艺中镓产品的空白。

2) 镓在吸附树脂上的穿透特性，采用 Boltzmann 分布函数理论模拟了穿透曲线，实验数据点与理论曲线符合良好，并给出了穿透时间与流出液镓浓度的理论方程；同时对硫离子孔蚀碳钢的机理进行了论述，采用玻璃衬里技术有效地防止了工艺中硫化钠对设备的腐蚀。

致 谢：本试验工作是在中国科学院过程工程研究所和内蒙古大唐国际再生资源开发有限公司的鼎力支持下进行并完成的，在此表示感谢。

参考文献 References

[1] Moskalyk R R. *Minerals Engineering*[J], 2003, 16(10): 921

[2] Zhao Z, Yang Y X, Xiao Y P *et al. Hydrometallurgy*[J], 2012, 125-126: 115

[3] Zhang Zhanjun(张战军), Sun Junmin(孙俊民), He Ying(赫 英) *et al. Geochimica(地球化学)*[J], 2007, 35(6): 660

[4] Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng. *Chinese Science Bulletin*[J], 2006, 51(18): 2243

[5] Dai Shifeng, Zhao Lei, Peng Suping *et al. International Journal of Coal Geology*[J], 2010, 81(4): 320

[6] Xu Ke(许 可), Deng Tong(邓 彤), Chen Jiayong(陈家镛) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属)*

- 学报)[J], 2004, 14(6): 1025
- [7] Wu Xuelan(吴雪兰). *Resource Recycling(资源再生)*[J], 2007(5): 27
- [8] Lu Tao(陆涛). *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 1985(3): 22
- [9] Fang Z, Gesser H D. *Hydrometallurgy*[J], 1996, 41(2-3): 187
- [10] Font O, Querol X, Juan R *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2007, 139(3): 413
- [11] Gutierrez B, Pazos C, Coca J. *Waste Management & Research* [J], 1997, 15(4): 371
- [12] Pu Shikun(普世坤), Lan Yaozhong(兰尧中), Dao Caifu(刀才付). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(3): 752
- [13] Blissett R S, Rowson N A. *Fuel*[J], 2012, 97: 1
- [14] Chen Zhanying(陈占营), Wang Xuhui(王旭辉), Chang Yinzhong(常印忠). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2008, 24(3): 351
- [15] Su Zhixing(苏致兴), Yao Fanglian(姚芳连). *Journal of Lanzhou University(兰州大学学报)*[J], 1989, 25(2): 72
- [16] Srivastava S C, Ives M B. *Corrosion*[J], 1987, 43(11): 687
- [17] Gainer L J, Wallwork G R. *Corrosion*[J], 1979, 35(10): 435
- [18] Wranglen G. *Corrosion Science*[J], 1974, 14(5): 331
- [19] Cieslak W R. *Corrosion*[J], 1986, 42(2): 111
- [20] Otero T F, Achucarro C. *Corrosion*[J], 1994, 50(8): 576
- [21] Acosta C A, Salvarezza R C, Videla H A *et al.* *Corrosion Science*[J], 1985, 25(5): 291
- [22] Guo Ruijin(郭瑞金), Huo Shizhong(火时中). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报)*[J], 1986, 6(2): 113
- [23] Sayed S M, Shayeb H A E. *Corrosion Science*[J], 1988, 28(2): 153
- [24] Wu Yang(吴杨), Wu Fan(吴凡). *Cleaning World(清洗世界)*[J], 2007, 23(6): 29

Recovery of Gallium in the Alumina Production Process from High-Alumina Coal Fly Ash

Du Yan, Sun Junmin, Yang Huibin, Yan Lujun

(Datang International High Alumina Coal Resources Development and Utilization R&D Center, Hohhot 010050, China)

Abstract: The present paper gave a comprehensive description of the recovery of gallium from production of alumina from high-alumina coal fly ash with predesilication and lime-soda sinter combination process. The low concentration of gallium in the spent liquor, along with the high concentration of aluminum, prompted the use of chelating ion exchangers as an alternative separation process. Gallium extraction studies were carried out using chelating ion exchangers. The experimental data were simulated and analyzed by Boltzmann distribution function. The paper also dealt with the pitting corrosion of carbon steel as well as corrosion resistance of the glass flake mortar.

Key words: high-alumina coal fly ash; gallium; ion exchange; corrosion resistance

Corresponding author: Sun Junmin, Professor, Datang International High Alumina Coal Resources Development and Utilization R&D Center, Hohhot 010050, P. R. China, Tel: 0086-471-6988590, E-mail: sunjmdt@163.com