

两段碳酸化法分离氧化铝和氧化镓的研究

李 婷,辛志峰,徐 梦,白林山,董永平,储向峰

(安徽工业大学 化学与化工学院,安徽 马鞍山 243000)

摘 要: 为了从高铝粉煤灰中提取含量可控的氧化镓和氧化铝的混合物,利用氢氧化镓与氢氧化铝在碱性溶液中析出的酸度不同,采用两段碳酸化的方法,分离出一定量的氧化铝,得到氧化镓和氧化铝的混合物。探讨了第一次碳酸化条件(即不同 pH、不同流量、不同温度)对氧化铝和氧化镓分离效果的影响。实验结果表明:pH 值为 11.23,温度为 80 ℃,CO₂ 流量为 40 mL/min 时,最终得到的氧化镓和氧化铝的混合物中,镓的含量为 5.7550 mg/g。

关键词: 粉煤灰; 两段碳酸化; 分离; 氧化铝; 氧化镓

中图分类号: TD926.4 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2016)01-0105-04

Separation of alumina and gallium oxide by two-stage carbonization method

LI Ting, XIN Zhifeng, XU Meng, BAI Linshan, DONG Yongping, CHU Xiangfeng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, China)

Abstract: In order to extract mixture of alumina and gallium oxide from high-aluminum fly ash, the separation of alumina and gallium oxide with two-stage carbonization method was studied according to the difference of acidity between gallium hydroxide and aluminum hydroxide precipitation in alkaline solution. A certain amount of alumina was isolated. Taking the first-stage carbonization process as research object, the influence of pH, flow rate and temperature on the separation of alumina and gallium oxide. The results showed that, when the pH was 11.23, the temperature was 80 ℃, the flow rate of CO₂ was 40 mL/min. The content of Ga in the mixture could reach 5.7550 mg/g.

Key words: fly ash; two-stage carbonization; separation; alumina; gallium oxide

0 引 言

氢能是一种理想的清洁能源,有极其广泛的应用前景^[1-2]。目前,工业用氢制氢效率低、能量消耗大且污染环境;氢气密度小,易泄露,存在安全隐患^[3]。因此,氢能的推广受到了制备技术的制约^[4]。铝合金制氢过程无毒无污染^[5],可以很好地解决氢能的储存和运输问题^[6]。目前,很多铝合金(如铝-铜合金、铝-镓合金、铝-锌合金)已经被证明可以用作很好的制氢-储氢材料^[7-8]。其中铝镓合金是制氢性能较好的合金之一。近年来的研究证明铝镓合金可以通过高温熔炼获得^[5]。但是这种方法需要消耗贵重的原材料,可以从高铝粉煤灰中提

取氧化镓和氧化铝的混合物,用作制备铝镓合金的原材料。

粉煤灰是火力发电厂中煤粉经高温燃烧后产生的粉状灰粒,是我国主要的工业固体废弃物之一^[9]。目前,我国粉煤灰利用率低,且缺乏粉煤灰的精细化利用^[10]。高铝粉煤灰中氧化铝的含量高达 42% 以上^[11];而且镓的含量也达 40~50 g/t,部分品种粉煤灰中镓含量可达 100 g/t 以上^[12]。如果能够从高铝粉煤灰中提取氧化镓和氧化铝的混合物作为电解法制备铝镓合金的原料,这对低成本制备铝镓合金有极其重要的意义。

目前,文献报道的有从粉煤灰中提取氧化铝的研究。杨权成等^[13]综述了国内外粉煤灰提取氧化

收稿日期: 2015-07-24; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.01.021

基金项目: 国家自然科学基金煤炭联合基金资助项目(U1361123)

作者简介: 李 婷(1988—),女,河北无极人,硕士研究生,从事从高铝粉煤灰中提取含量可控的氧化镓和氧化铝的混合物的研究。E-mail: 15755505364@163.com。通讯作者: 储向峰 教授, E-mail: xfchu99@ahut.edu.cn

引用格式: 李 婷,辛志峰,徐 梦,等. 两段碳酸化法分离氧化铝和氧化镓的研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(1): 105-108.

LI Ting, XIN Zhifeng, XU Meng et al. Separation of alumina and gallium oxide by two-stage carbonization method[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 105-108.

铝的4种方法,包括石灰石烧结法、碱石灰烧结法、酸溶法、酸碱联合法,从研究现状、反应原理和技术优缺点等几个方面进行了比较。同样也有从粉煤灰中提取镓的研究报道,如何佳振等^[14]用酸浸法从粉煤灰中回收金属镓,结果表明:粉煤灰的焚烧温度为550℃,焚烧时间为3h,用6mol/L的盐酸进行浸取,浸出温度为60℃,浸出时间为8h,粉煤灰中镓的浸出率可达35.2%。许富军等^[15]利用三段碳酸化法生产金属镓,证明碳酸化方法简单可行。但未见同时提取氧化铝和氧化镓的混合物的研究,因为氧化镓和氧化铝性质相似,难以分离。笔者利用氢氧化镓与氢氧化铝在碱性溶液中析出的酸度不同,采用两段碳酸化的方法分离氧化铝和氧化镓,主要探索第一次碳酸化条件对氧化铝和氧化镓分离效果的影响。模拟粉煤灰中氧化镓和氧化铝的含量比例,以氧化镓和硝酸铝为原料进行实验,制取氧化镓和氧化铝的混合物,为制备铝镓合金提供参考材料。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

主要试剂:镓标液(1000 μg/g)、氧化镓(AR)、九水硝酸铝(AR)、氢氧化钠(AR)、CO₂气体、去离子水。

主要仪器:DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器、烧杯(500、200 mL)、电子分析天平、循环水式多用真空泵玻璃棒、CO₂钢瓶、电感耦合等离子体发射光谱仪ICPS-7510、pH计(pHS-25)、721分光光度计。

1.2 氢氧化镓溶液度曲线与溶液pH值的关系

制备一定量的氢氧化镓固体,取适量氢氧化镓放入水中,然后用氢氧化钠溶液调节溶液的pH值,搅拌后再测pH值,直到得到溶液的pH值已知的溶液中有剩余氢氧化镓固体的溶液。取一定量上清液,用盐酸定容后,采用分光光度法测定溶液中镓离子的含量,即为该pH值条件下氢氧化镓的溶解度。

1.3 待分离溶液的制备

氧化镓和氧化铝一般在粉煤灰中的比例为1:10000~1:2000。本文按照氧化镓和氧化铝比例为1:2000混合,称取0.0502g的氧化镓放入氢氧化钠溶液中于80℃条件下搅拌溶解4h使其完全溶解,得到镓酸钠溶液;用硝酸铝和氢氧化钠制取铝酸钠溶液,称取736g九水硝酸铝溶解在氢氧化钠中,得到透明溶液即为铝酸钠溶液。将镓酸钠溶

液和铝酸钠溶液混合,搅拌均匀,即为待分离溶液。

1.4 两段碳酸化法分离铝镓

从待分离溶液中取出一定体积放入烧杯中,置于集热式恒温搅拌器中,进行第一次碳酸化,控制一次碳酸化的pH、温度和CO₂流量。第一次碳酸化结束,过滤得到的沉淀主要是氢氧化铝,将滤液进行二次碳酸化,即彻底碳酸化。第二次得到的沉淀是氢氧化铝和氢氧化镓的混合物。将第二次碳酸化得到的固体进行干燥并称重。

1.5 镓离子的测定

称取一定量的两次碳酸化得到的固体,用4mL王水进行溶解,完全溶解后定容至50mL,用ICPS-7510测定其中镓离子的浓度。

1.6 实验流程

本实验工艺流程如图1所示。

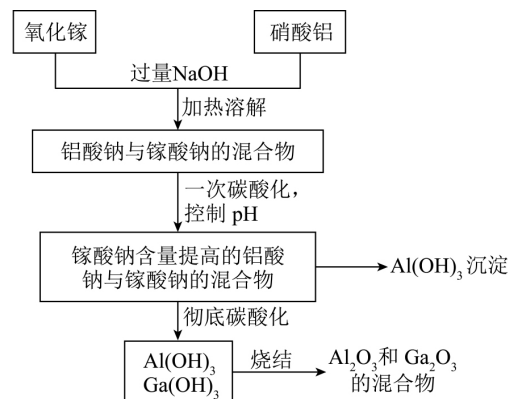


图1 两段碳酸化法分离氧化铝和氧化镓的工艺流程
Fig. 1 Process diagram of the separation of alumina and gallium oxide by two-stage carbonization method

2 结果与讨论

2.1 实验原理

采用分光光度法测得常温下,氢氧化镓和氢氧化铝的溶解度与溶液pH值关系如图2所示。

由图2a所示,常温下氢氧化镓溶解在碱性条件下开始溶解的pH值在8~9,而图2b所示,氢氧化铝在碱性条件下开始溶解的pH值在10~12。利用氢氧化镓与氢氧化铝在碱性溶液中析出的酸度不同,一次碳酸化控制的pH应该在10~12,这样可以分离出大部分的铝,而使镓大部分留在溶液中,铝以氢氧化铝的形式析出。然后将溶液进行二次碳酸化,此时得到的沉淀为氢氧化镓和氢氧化铝的混合物,煅烧即可得到氧化镓和氧化铝的混合物,对其成分进行测定。

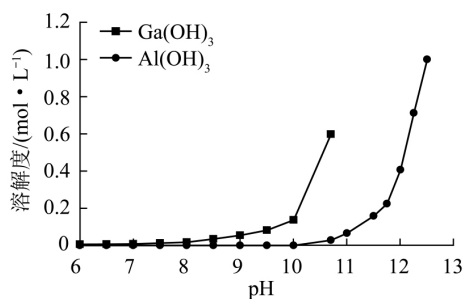
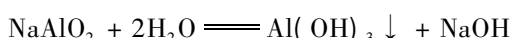


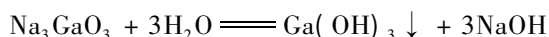
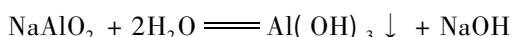
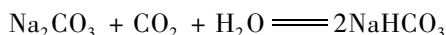
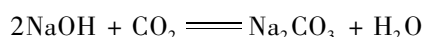
图 2 氢氧化镓和氢氧化铝的溶解度与溶液 pH 值关系

Fig. 2 The relation between the solubility of gallium hydroxide and aluminum hydroxide and solution pH value

第一次碳酸化控制 pH 在 10.5 ~ 12.5 ,反应物质为铝酸钠 水解形成氢氧化铝沉淀



过滤出氢氧化铝后 进行第二次碳酸化 即彻底碳酸化 其中的镓酸钠和剩余的铝酸钠可发生下列反应^[16]



这样 氢氧化镓和氢氧化铝共同沉淀下来 经过滤洗涤煅烧 得到氧化镓和氧化铝的混合物 其中氧化镓的含量显著提高。

2.2 pH 值对氧化铝和氧化镓分离效果的影响

控制第一次碳酸化的温度为 80 °C ,CO₂流量为 30 mL/min。改变第一次碳酸化的 pH 为 10.45、10.94、11.23、11.58、12.25、12.64; 将 6 个 pH 值下第二次碳酸化得到的焙烧物溶解定容后 测定溶液中的镓离子浓度 其结果如图 3 所示。

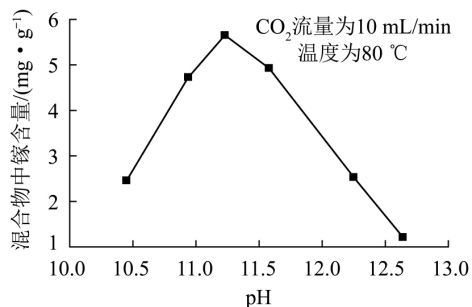


图 3 pH 值对氧化铝和氧化镓分离效果的影响

Fig. 3 The influence of pH value on the separation efficiency of alumina and gallium oxide

从图 3 可以看出 pH 值对氧化铝和氧化镓分离效果比较明显 pH 的值为 11.23 时 混合物中镓的含量可达 5.6523 mg/g。pH 小于 11.23 时 混合物

中镓的含量随 pH 值的增大而增加; pH 大于 11.23 时 混合物中镓的含量随 pH 值的增大反而减小。这是因为 pH 值太大 即碱的含量过高 不利于铝酸钠水解反应的进行; pH 太小 铝镓在第一次碳酸化阶段会共沉淀 导致二次碳酸化产物太少甚至没有。因此 第一次碳酸化所要控制的 pH 为 11.23。

2.3 温度对氧化铝和氧化镓分离效果的影响

控制第一次碳酸化的 pH 为 11.5 ,CO₂流量为 30 mL/min 改变温度分别为 60、70、80、90、100 °C。将 5 个温度下的第二次碳酸化的沉淀溶解定容后 测定溶液中的镓离子浓度 其结果如图 4 所示。

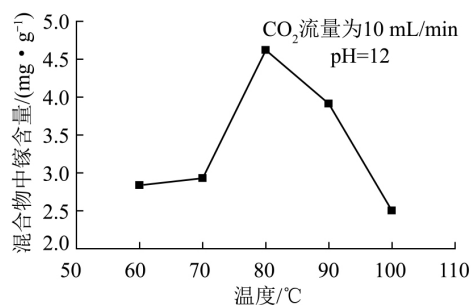


图 4 温度对氧化铝和氧化镓分离效果的影响

Fig. 4 The influence of temperature on the separation efficiency of alumina and gallium oxide

由图 4 所示 温度对氧化铝和氧化镓的分离效果也有明显影响。温度为 80 °C 时 分离效果最佳 镓的含量可达 4.6192 mg/g。温度小于 80 °C 时 混合物中镓的含量随温度的升高而增加; 温度大于 80 °C 时 混合物中镓的含量随着温度的升高而减少。这是因为铝酸钠水解反应是吸热反应 反应速率随着温度的升高而增大; 实验发现 温度过高时 在反应过程中 沉淀会附着于烧杯壁上 可能有吸附的镓离子无法释放 导致二次碳酸化产物中镓的含量降低 不利于分离。因此 第一次碳酸化的最佳温度选为 80 °C。

2.4 CO₂ 流量对氧化铝和氧化镓分离效果的影响

控制第一次碳酸化的 pH 为 11.5 ,温度为 80 °C 改变 CO₂ 流量分别为 6、20、30、40、50、60 mL/min。将 6 个流量下第二次碳酸化得到固体进行溶解定容后 测定溶液中的镓离子浓度 其结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出 CO₂ 流量对氧化铝和氧化镓分离效果也有一定影响。CO₂ 流量为 30 ~ 40 mL/min 时 分离效果最好。流量太小 反应速率低 实验发现 反应时间长会使反应产物结于壁上 有可

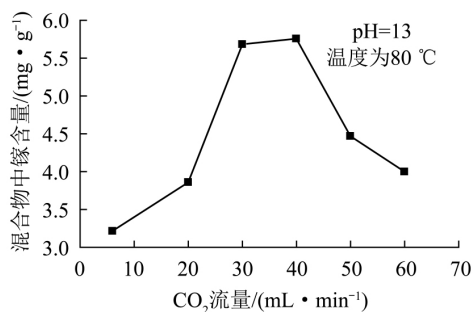


图5 CO₂流量对氧化铝和氧化镓分离效果的影响

Fig. 5 The influence of CO₂ flow rate on the separation efficiency of alumina and gallium oxide

能吸附一定的镓离子,导致分离效果不好;流量过高,CO₂来不及反应就从溶液中出来,造成资源浪费。因此,第一次碳酸化要控制CO₂流量的最佳值为30~40 mL/min。

3 结 论

1) 通过模拟粉煤灰中氧化镓和氧化铝的含量比例,以氧化镓和硝酸铝为原料,采用氢氧化钠将其溶解至得到镓酸钠和铝酸钠的混合溶液,利用两段碳酸化的方法分离进行分离实验。

2) 通过控制变量法探究一次碳酸化的条件,得到最佳工艺条件为:pH值为11.23,温度为80 °C,CO₂流量为40 mL/min时,氧化铝和氧化镓的分离效果最好。

3) 通过以上方法,可以得到镓的含量5.7550 mg/g的氧化镓和氧化铝的混合物。

参考文献:

- [1] 张五勋. 铝-镓合金的生产工艺[J]. 轻合金加工技术, 2009, 37(4): 11-12.
Zhang Wuxun. Production technology for Al-Ga alloy [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2009, 37(4): 11-12.
- [2] 陈通. 氢能[J]. 乙醛醋酸化工, 2015(1): 28-31.
Chen Tong. Hydrogen energy [J]. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry, 2015(1): 28-31.
- [3] 范美强, 刘颖雅, 杨黎妮, 等. 铝锡合金制氢技术研究[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(2): 356-359.
Fan Meiqiang, Liu Yingya, Yang Lini, et al. Hydrogen generation from the hydrolysis of Al-Sn alloys [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(2): 356-359.
- [4] 刘姝, 范美强, 李璐, 等. 基于便携式制氢-储氢体系的铝水解技术研究进展[J]. 电源技术, 2011, 35(3): 334-337.
Liu Shu, Fan Meiqiang, Li Lu, et al. Progress of hydrogen generation and hydrogen storage from aluminum hydrolysis as hydrogen sources for portable fuel cells [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2011, 35(3): 334-337.
- [5] 罗晓娜, 郭宝明, 肖毅. 产氢用铝镓合金的制备技术[J]. 化学工程, 2011, 39(3): 76-78.
Luo Xiaona, Guo Baoming, Xiao Yi. Preparation of aluminum-gallium alloys for hydrogen production [J]. Chemical Engineering (China), 2011, 39(3): 76-78.
- [6] Grosjean M H, Zidoune M, Rouea L, et al. Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(1): 109-119.
- [7] 朱勤标. 水解制氢用铝合金材料研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2014: 1-10.
- [8] 李克峰. 铝-水电化学制氢体系的研究[D]. 天津: 天津大学, 2003: 1-12.
- [9] Blissett R S, Rowson N A. An empirical model for the prediction of the viscosity of slurries of coal fly ash with varying concentration and shear rate at room temperature [J]. Fuel, 2013, 111: 555-563.
- [10] 王蕾, 马鸿文, 张晓云, 等. 高铝粉煤灰烧结反应产物硅铝分离的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(2): 29-32.
Wang Lei, Ma Hongwen, Zhang Xiaoyun, et al. Study on silica-alumina separated in reacted product of baked high-alumina fly ash [J]. China Non-Metallic Minerals Industry, 2006(2): 29-32.
- [11] 刘祥凯, 杜锐. 富铝粉煤灰的资源化利用技术[J]. 山西煤炭管理干部学院学报, 2011, 24(1): 40-42.
Liu Xiangkai, Du Rui. Analysis on Al-rich fly ash utilization technology [J]. Journal of Shanxi Coal-Mining Administrators College, 2011, 24(1): 40-42.
- [12] 王宁, 石莉, 陈娟, 等. 粉煤灰中镓的赋存状态及综合回收利用研究[J]. 矿物学报, 2007, 27(S1): 396-397.
Wang Ning, Shi Li, Chen Juan, et al. State of gallium in fly ash and comprehensive recycling research [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, 27(S1): 396-397.
- [13] 杨权成, 马淑花, 谢华, 等. 高铝粉煤灰提取氧化铝的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2012(3): 3-6.
Yang Quancheng, Ma Shuhua, Xie Hua. Research progress of extracting alumina from high-aluminum fly ash [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2012(3): 3-6.
- [14] 何佳振, 胡小莲, 李运勇. 粉煤灰中镓的浸出试验条件[J]. 粉煤灰综合利用, 2002(6): 11-12.
He Jiazhen, Hu Xiaolian, Li Yunyong. Study on the leaching test conditions of Gallium from the fly ash [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2002(6): 11-12.
- [15] 许富军, 许诺真. 三段碳酸化法生产金属镓[J]. 河南化工, 2002(10): 21-22.
Xu Fujun, Xu Nuozhen. Gallium production of three stage carbonization process [J]. Henan Chemical, 2002(10): 21-22.
- [16] 赵毅, 赵英, 陈颖敏. 从粉煤灰中分离镓的实验研究[J]. 华北电力技术, 1998(1): 35-37.
Zhao Yi, Zhao Ying, Chen Yingmin. Recovery of gallium from fly ash: an experimental study [J]. North China Electric Power, 1998(1): 35-37.