

高铝粉煤灰碱法提铝过程镓的吸附研究

竹小宇^{1,2}, 黄科林², 孙振华^{3,4}, 李少鹏^{3,4}, 李会泉^{3,4,5}, 文朝璐⁶, 张建波^{3,4}

(1. 广西民族大学 化学化工学院, 广西 南宁 530008; 2. 中国科技开发院广西分院, 广西 南宁 530022;

3. 中国科学院过程工程研究所 绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190; 4. 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190;

5. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 100049; 6. 山西大学 资源与环境工程研究所, 山西 太原 030000)

摘要:我国内蒙古中西部以及山西北部地区的高铝粉煤灰中氧化铝含量高达50%以上,伴生的镓含量可达60 mg/kg,是重要的含铝、镓二次资源。为进一步提升高铝粉煤灰资源化利用附加值,实现粉煤灰提铝过程低浓度含镓溶液的高效提取,本文基于高铝粉煤灰预脱硅拜耳-亚熔盐联合法提铝工艺中的含镓碱液体系,研究了含镓模型溶液中镓离子的静态吸附规律,系统考察了不同吸附时间、吸附温度、镓初始浓度以及碱浓度对螯合树脂吸附镓离子的影响,完成了吸附动力学与吸附等温线的考察,并采用吸附柱进行了低浓度含镓碱液动态吸附及淋洗试验验证。静态吸附试验结果表明:采用LSC-600型螯合吸附树脂可实现低浓度含镓碱液中镓离子的高效吸附,树脂的平衡吸附容量随静态吸附时间增大而增大,吸附24 h后树脂吸附容量达到平衡;镓离子初始浓度低于400 mg/L,树脂的平衡吸附容量受吸附温度影响较小,在镓离子浓度高于400 mg/L体系中,树脂的平衡吸附容量随吸附温度升高而降低,其中吸附温度为50℃时树脂对镓离子的平衡吸附容量最大;随含镓碱液碱浓度增加,螯合树脂对镓离子的吸附容量先增大后减小,螯合树脂对镓离子的平衡吸附容量随镓离子初始浓度增大而增大,镓离子初始浓度高于1 200 mg/L时树脂吸附容量达到饱和,吸附温度为50℃,镓离子初始浓度为1 200 mg/L,碱浓度为5 mol/L时树脂的最大吸附容量为36 mg/g。动力学拟合结果表明:碱体系树脂对镓离子的吸附动力学过程符合准二级动力学方程,属于化学吸附过程;吸附等温线拟合结果表明,LSC-600型螯合树脂对镓离子的吸附满足Langmuir等温方程,说明镓离子的螯合吸附过程为单层吸附。树脂的动态吸附和淋洗结果表明,液体流速越大,树脂达到吸附平衡时的穿透床层数越小,树脂对镓离子的吸附容量和吸附率均较低,镓离子初始浓度50 mg/L,吸附温度为50℃,吸附流速为2.5 BV/h时,树脂对低浓度含镓碱液吸附效果最优,最大吸附容量为3.13 mg/g,淋洗过程淋洗液镓离子浓度随着床层数增加先增大后降低,淋洗流出液达到0.7 BV时镓浓度最高为1 936 mg/L,高浓度段(0.3~1.5 BV)溶液中镓离子浓度为1 248 mg/L,富集倍数达25倍。

关键词:高铝粉煤灰;碱法;镓;吸附

中图分类号:TQ133.5

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)04-0137-08

Adsorption of gallium in alkali extraction of aluminum from high alumina fly ash

ZHU Xiaoyu^{1,2}, HUANG Kelin², SUN Zhenhua^{3,4}, LI Shaopeng^{3,4}, LI Huiquan^{3,4,5}, WEN Chaolu⁶, ZHANG Jianbo^{3,4}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530008, China; 2. China Academy of Science & Technology Development Guangxi Branch, Nanning 530022, China; 3. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Beijing 100190, China; 4. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Beijing 100190, China;

5. College of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 6. Institute of Resources and Environment Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030000, China)

收稿日期:2019-03-02;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19030201

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0603102);山西省煤基低碳重大专项资助项目(MC2016-05)

作者简介:竹小宇(1993—),女,河南固始人,硕士研究生,主要从事固体废物提取有价金属的研究。E-mail:1130240551

@qq.com。通讯作者:黄科林,广西荔浦人,教授级高级工程师,博士,从事材料改性与应用研究。E-mail:huanghn

@sina.com。李会泉,研究员,博士生导师,研究方向为工业固废资源化。E-mail:hqli@ipe.ac.cn

引用格式:竹小宇,黄科林,孙振华,等.高铝粉煤灰碱法提铝过程镓的吸附研究[J].洁净煤技术,2019,25(4):137-144.

ZHU Xiaoyu, HUANG Kelin, SUN Zhenhua, et al. Adsorption of gallium in alkali extraction of aluminum from high alumina fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(4): 137-144.



移动阅读

Abstract: The high alumina fly ash is mainly generated in central and western Inner Mongolia Autonomous region and the northern Shanxi province, in which the content of alumina is up to 50%. The associated content of gallium can reach 60 mg/kg, which is an important secondary resource containing aluminum and gallium. In order to elevate the value of resource utilization and realize the high efficiency extraction of low concentration gallium solution during the process of alumina extraction, the gallium containing alkali liquid system of high alumina fly ash Pre-desilication-Bayer-Sub-molten salt method was investigated in the aluminum process. The static adsorption law of gallium ions in gallium containing model solution was studied, and the effects of different adsorption time, adsorption temperature, initial concentration of gallium and alkali concentration on the adsorption of gallium ions by chelated resin were systematically investigated. The dynamic adsorption and elution tests of gallium alkalic liquid with low concentration were verified by using adsorption column. The results of static adsorption show that the high efficiency of gallium ions containing gallium in low concentration can be achieved by using LSC-600 chelating resin. The equilibrium adsorption capacity of gallium ions with an initial concentration of less than 400 mg/L resin is less affected by the adsorption temperature. In the system of a gallium ion concentration higher than 400 mg/L, the equilibrium adsorption capacity of the resin decreases with the temperature of adsorption. The equilibrium adsorption capacity of gallium ions is the largest when the adsorption temperature is 50 °C. With the increase of the concentration of NaOH, the adsorption capacity of gallium ions by chelating resin increases in the first period and then decreases in the last period. The equilibrium adsorption capacity of gallium ions by chelating resin increases with the initial concentration of gallium ions. The initial concentration of gallium ions is higher than 1 200 mg/L. The adsorption capacity of the resin is saturated. When the adsorption temperature is 50 °C, the initial concentration of gallium ions is 1 200 mg/L, and the maximum adsorption capacity of the resin is 36 mg/g when the base concentration is 5 mol/L. The kinetic fitting results show that the adsorption kinetics of gallium ions by alkali resin conforms to the quasi-secondary kinetic equation and accords with the chemical adsorption process. The adsorption isotherm fitting results show that the adsorption of gallium ions by LSC-600 chelating resin conforms to the Langmuir isothermal equation, which indicates that the chelation adsorption process of gallium ions belongs to single-layer adsorption. The dynamic adsorption and eluting results of the resin show that the liquid flow rate is increased with the decrease of the volume of adsorption bed when the resin reaches the adsorption equilibrium. When the initial concentration of gallium ions, adsorption temperature and adsorption flow rate are 50 mg/L, 50 °C and 2.5 BV/h, respectively, the resin has the best adsorption effect on alkali solution containing the low concentration gallium ion, and the maximum adsorption capacity is 3.13 mg/g. The concentration of gallium ions in the eluting solution increases and then decreases with the increase of bed layer number. The maximum concentration of gallium is 1 936 mg/L when eluting solution is 0.7 BV. The concentration of gallium in the solution of the high concentration (0.3-1.5 BV) is 1 248 mg/L, and the concentration ratio is up to 25.

Key words: high aluminum fly ash; alkali method; gallium; adsorption

0 引 言

镓是一种稀散金属,广泛应用于光电和集成电路、发光二极管和薄膜太阳能电池中^[1]。美国地质局公开数据表明,2015年世界镓产量为900 t,我国镓产量440 t,消费量100 t,约占世界消费总量的1/3,且以每年20%~30%的速度持续增长^[2]。随着镓产品消费规模不断扩大,镓的需求量将进一步增加,欧盟委员会已将镓列为紧缺的重要矿产原料之一^[3]。镓在自然界中具有分布不集中、单独成矿少^[4]、易与铝共生^[5]等特点,通常伴生于铝土矿、闪锌矿中。目前工业上的镓产品主要来源于氧化铝生产过程中的提铝母液,少量来源于锌冶炼废渣^[6]。

高铝粉煤灰是高铝煤炭经煤电转化后的产物,我国高铝粉煤灰年排放量约3 000万 t,历年积存量已超过1亿 t^[7],高铝粉煤灰中氧化铝含量最高可达50%以上,伴生的镓含量可达60 μg/g以上,高于工业品位30 μg/g^[8],具有明确的资源属性,高铝粉煤

灰提取金属镓的研究逐渐成为关注热点。高铝粉煤灰提镓可分为直接提取和协同提取,直接提取^[9-10]即以镓的提取为主要目的,采用酸或碱与粉煤灰进行反应,使粉煤灰中的镓转移至浸出液中,并进一步分离达到提取镓的目的。吕早生等^[11]首先对粉煤灰进行浮选,然后在微波条件下对浮选富集后的粉煤灰进行酸浸,实现了从粉煤灰中提取金属镓,镓浸出率为84.21%。协同提取是将镓的提取工艺与粉煤灰提取铝、硅、锂等有价元素提取工艺进行耦合,采用酸或碱法实现多种有价元素协同提取。神华准能资源综合开发有限公司针对流化床粉煤灰研发了盐酸法铝镓提取工艺,含镓酸浸液通过树脂除铁后,采用酸性螯合树脂吸附低浓度镓离子,洗脱液中镓浓度达200 mg/L以上,粉煤灰中镓的总提取率达50.79%,生产出99.99%的金属镓^[12]。碱法作为氧化铝工业生产的成熟方法,实现高铝粉煤灰碱法锂镓等有价元素协同提取是重要研究方向。由于镓主要伴生于莫来石、刚玉等含铝矿相,因此碱法协同

提取过程镓易与铝协同浸出,得到含镓碱液。含镓碱液中镓的富集分离方法主要有沉淀法、萃取法和吸附法。吸附法较沉淀法和萃取法具有流程简单、设备投资少、不影响主流程工艺、能耗低等优点,是当前高铝粉煤灰镓提取的主要方向。LI等^[13]针对预脱硅碱石灰烧结工艺中低浓度镓溶液进行吸附研究,树脂对50 mg/L镓溶液吸附容量为2.89 mg/g,镓吸附主要是由于镓离子与树脂HF528的O和N原子发生螯合作用。中国科学院过程工程研究所基于亚熔盐平台技术,提出粉煤灰预脱硅-拜耳亚熔盐联合法铝镓硅协同利用新工艺,脱硅粉煤灰经过两步水热反应,进一步结晶、种分得到氧化铝,氧化铝提取率达到94.9%,结晶母液进行吸附分离可制备得到金属镓,镓提取率可达70%^[14-15]。高铝粉煤灰中镓含量较低,直接提取经济、环境效益差,采用协同提取的方法,可实现高铝粉煤灰的多种资源协同利用,是未来粉煤灰资源化利用的重要方向。

高铝粉煤灰中镓含量较低,在碱法提取氧化铝过程镓离子主要富集于提铝母液中,随工艺中碱介质循环,溶液中镓离子浓度可达0.01~2 g/L。树脂吸附法是实现低浓度镓选择性富集分离的有效方法,但针对碱体系不同镓离子初始浓度、不同碱浓度、吸附时间及吸附温度对镓离子吸附富集过程仍缺少系统性研究。本文采用碱体系模型溶液完成了树脂对镓离子吸附的静态吸附考察,系统研究了模型溶液中吸附时间、不同吸附温度、镓初始浓度以及碱浓度对树脂吸附镓的影响,完成了吸附动力学与吸附等温线的考察,并搭建动态吸附装置进行了碱体系镓离子动态吸附及淋洗试验验证。

1 试验

1.1 仪器与试剂

水浴恒温振荡器,(WE-1,天津市欧诺仪器仪表有限公司);电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Avio200, PerkinElmer公司);电子天平(YP300001,上海越平科学仪器有限公司)。

金属镓(99.9999%,优级纯,四川高纯材料科技有限公司);氢氧化钠($\geq 96\%$,分析纯,北京化工厂);盐酸(36%~38%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);九水硫化钠($\geq 98\%$,分析纯,福晨化学试剂有限公司);螯合树脂(LSC-600,西安蓝晓科技新材料股份有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 树脂的预处理

LSC-600树脂在1 mol/L氢氧化钠溶液中常温

浸泡24 h,再以去离子水洗涤浸泡活化后备用。

1.2.2 镓溶液配制

称取一定质量金属镓,加热溶解于氢氧化钠溶液中,溶解完全后定容至1 L容量瓶,通过ICP-OES测定其镓浓度。将已知浓度的镓溶液分别配制成25、50、100、200、400、600、800、1 000、2 000、3 000 mg/L系列模拟溶液,其中模拟溶液的碱浓度为5 mol/L。不同初始浓度的镓溶液用于静态吸附试验,以得到LSC-600树脂对镓的平衡吸附容量 Q_e 。

用已知浓度的镓溶液配制成2 000 mg/L模拟溶液,其中模拟溶液的碱浓度分别为1、3、5、7、9 mol/L。不同碱浓度的镓溶液用于静态吸附试验,以得到LSC-600树脂在不同碱浓度条件下对镓的饱和吸附容量 Q 。

1.2.3 静态吸附试验

1)树脂平衡吸附时间确定试验。称取1 g LSC-600树脂于250 mL锥形瓶中,分别加入镓初始浓度为50和200 mg/L的模拟溶液200 mL,放入50℃振荡器中静态吸附48 h。在1、3、5、7、12、24、36和48 h下分别取样,样品稀释后通过ICP-OES测定该时间下的溶液中的镓浓度 C_t ,以确定平衡吸附所需时间。

2)不同初始镓浓度和不同温度下的LSC-600树脂平衡吸附容量测定试验。称取1 g LSC-600树脂于250 mL锥形瓶中,分别加入镓初始浓度为25、50、100、200、400、600、800、1 000、2 000、3 000 mg/L模拟溶液200 mL,分别放入30、40、50、60℃下的振荡器中静态吸附24 h。在1、3、5、7、12、24 h下分别取样,样品稀释后通过ICP-OES测定该时间下的溶液中的镓浓度 C_t 。

3)不同初始碱浓度的LSC-600树脂饱和吸附容量测定试验。称取1 g LSC-600树脂于250 mL锥形瓶中,加入镓初始浓度为2 000 mg/L,碱浓度分别为1、3、5、7、9 mol/L的模拟溶液200 mL,放入50℃振荡器中静态吸附48 h达到平衡。吸附平衡后取样,样品稀释后通过ICP-OES测定溶液中的镓浓度 C 。

4)不同时间的树脂吸附容量计算公式为

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

其中, Q_t 为时间 t 的树脂吸附容量,mg/g; C_0 为溶液中初始镓浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为树脂质量,g。其中 $t=48$ h时,溶液中的镓浓度达到吸附平衡为 C_e ,此时的树脂吸附容量为 Q_e ; C_0 初始镓浓度

为 2 000 mg/L, $t=48$ h 时树脂吸附饱和平衡后的溶液中镓浓度为 C , 此时的饱和吸附容量为 Q 。

1.2.4 动态吸附及淋洗试验

动态上柱试验装置如图 1 所示, 以活化树脂填满吸附柱 (1 BV=500 mL), 50 °C 下将浓度 50 mg/L 的含镓溶液分别以 2.5、5、7.5 BV/h 的流速自下而上逆流经吸附柱, 吸附过程中不同时间取样, 当流出液镓浓度达到镓初始浓度且保持稳定后树脂吸附饱和, 停止吸附过程。通过对比吸附过程, 确定不同流速下的饱和床层数, 并得到最佳液体流速。在最优流速下, 进行淋洗试验的验证。淋洗试验采用 2 mol/L 硫化钠和 2 mol/L 氢氧化钠混合溶液对吸附饱和树脂进行淋洗, 控制淋洗流速为 2 BV/h, 常温淋洗 8 h。不同时间取样, 待淋洗液中镓浓度保持稳定后结束淋洗。试验过程中所取液体样品均经稀释后通过 ICP-OES 测试镓浓度。

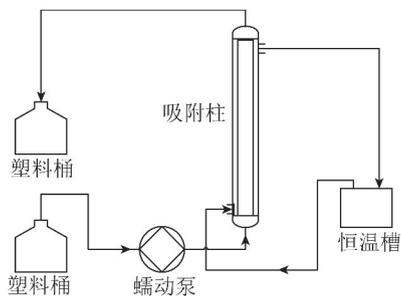


图 1 动态吸附装置

Fig. 1 Chart of dynamic adsorption devices

1.3 吸附动力学和热力学模型

1.3.1 吸附动力学模型

吸附动力学主要研究吸附量和反应时间的关系, 通过测定不同时间的吸附量, 得到平衡吸附容量和吸附速率常数, 从而推算不同反应时间下的吸附量。通过准一级动力学方程和准二级动力学方程描述树脂吸附镓的反应动力学过程, 计算镓的平衡吸附容量和相应的吸附速率常数。

准一级动力学模型最早是由 Lagergren^[16] 提出, 它假设吸附速率与剩余空的吸附位点的数目成正比, 方程为

$$\lg(Q_{e1} - Q_t) = \lg Q_{e1} - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (2)$$

式中, Q_{e1} 为准一级动力学拟合出的树脂平衡吸附容量, mg/g; K_1 为一级反应速率常数, h^{-1} 。

准二级动力学模型假设化学反应控制吸附动力学, 由 Blanchard^[17] 等提出。准二级动力学方程为

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_{e2}} + \frac{1}{Q_{e2} K_2} \quad (3)$$

式中, Q_{e2} 为准二级动力学拟合出的树脂平衡吸附

容量, mg/g; K_2 为二级反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 。

1.3.2 吸附热力学模型

温度是吸附过程中的重要参数, 吸附等温线是一定温度下, 吸附剂达到吸附平衡时, 吸附容量与溶液中溶质的平衡浓度之间的关系曲线, 反映了吸附剂对吸附质的吸附能力。常见的吸附等温理论模型有 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型。

Langmuir 等温吸附模型假设吸附为单层吸附, 且各吸附位点对离子的吸附能力相等^[18], 公式为

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{Q_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_F} \quad (4)$$

式中, Q_e 为吸附平衡时树脂的吸附容量, mg/g; Q_m 为等温模型拟合出的树脂最大吸附容量, mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液中的镓浓度, mg/L; K_F 为等温吸附常数。

Freundlich 等温吸附模型假设吸附为多层吸附, 第 1 层占满之后, 以后每层的吸附能力随着层数的增加而递减^[19]。其等温吸附方程为

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_F \quad (5)$$

2 试验结果与分析

2.1 静态吸附试验

2.1.1 吸附时间对树脂吸附容量的影响

碱浓度为 5 mol/L, 初始浓度分别为 50、200 mg/L 的含镓溶液在 30、40、50、60 °C 下静态吸附 48 h 时, 得到的吸附时间 t 与树脂吸附容量 Q_t 的关系如图 2 所示。由图 2 可知, 在 $t=0 \sim 7$ h 时, Q_t 随 t 的增大显著增大; 在 7 ~ 12 h 内, Q_t 随 t 的增大缓慢增大; 吸附时间 t 达到 12 h 后, Q_t 基本不变, 此时树脂基本达到吸附饱和。为保证树脂能够充分吸附, 后续的吸附试验均采用 24 h 开展, 此时树脂已经达到吸附平衡。

2.1.2 初始镓浓度对树脂吸附容量的影响

碱浓度为 5 mol/L, 镓初始浓度分别为 25、50、100、200、400、600、800、1 000、2 000、3 000 mg/L 的模拟溶液在 50 °C 下静态吸附 24 h, 吸附时间 t 与树脂的吸附容量 Q_t 的关系如图 3(a) 所示, 镓初始浓度与树脂平衡吸附容量 Q_e 的关系如图 3(b) 所示。由图 3 可知, 对于不同初始镓浓度的吸附过程, 随着镓浓度的升高, 达到吸附平衡的时间增长。吸附前期, 不同浓度下的吸附曲线中 Q_t 随 t 的增大逐渐增大, 吸附时间 t 达到 24 h 后, Q_t 基本不变, 即树脂达到吸附平衡的时间为 24 h。随着镓初始浓度增大, 树脂平衡吸附容量随之增大, 当镓初始浓度高

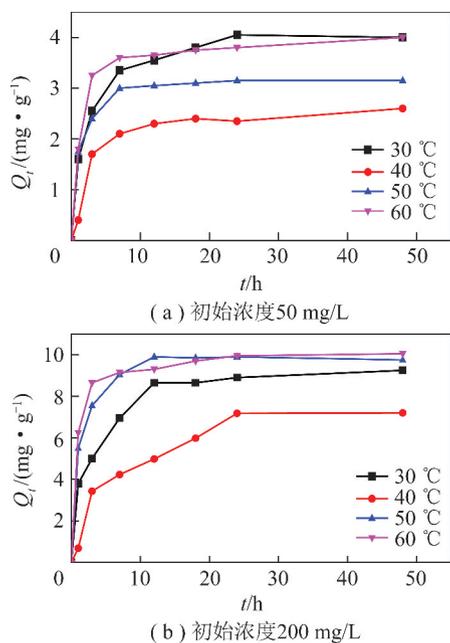


图2 不同温度下树脂对镓溶液的平衡吸附容量与时间的关系

Fig. 2 Relationship between equilibrium adsorption capacity of resin to gallium solution and time in different temperature

于 1 200 mg/L 时,树脂平衡吸附容量不再增加而达到饱和,说明初始镓浓度大于 1 200 mg/L 时,树脂的有效官能团吸附能力已达到饱和,该型号树脂的最大吸附容量为 36 mg/g。对于 50 mg/L 的模拟溶液,其中镓浓度与提铝母液中镓浓度接近,采用动态吸附试验可验证树脂对低浓度镓离子的吸附效果。

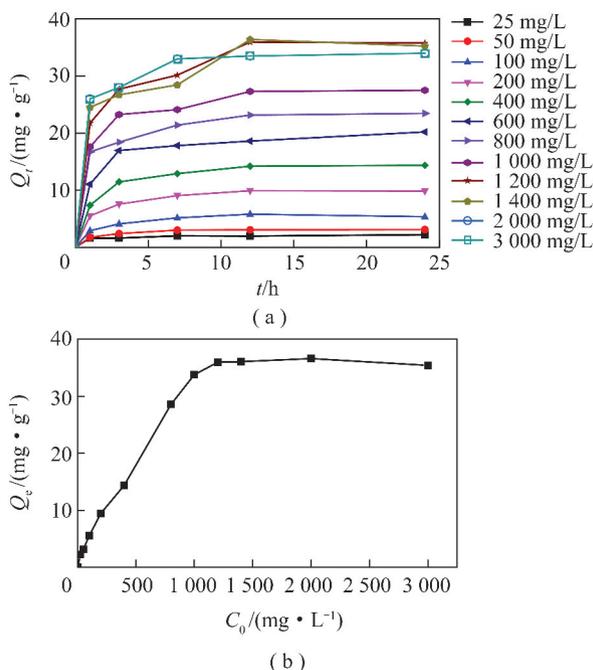


图3 镓初始浓度与树脂吸附容量的关系

Fig. 3 Relationship between initial concentration of gallium and resin adsorption capacity

2.1.3 温度对树脂平衡吸附容量的影响

碱浓度为 5 mol/L,镓初始浓度分别为 25、50、100、200、400、600、800、1 000、2 000、3 000 mg/L 的模拟溶液分别在 30、40、50、60 °C 下静态吸附 24 h,得到不同温度下树脂对不同初始浓度镓溶液的平衡吸附容量如图 4 所示。由图 4 可知,镓初始浓度低于 400 mg/L 时,各温度下树脂的平衡吸附容量相差不大,温度对其影响较小。镓初始浓度高于 400 mg/L 时,随温度升高,树脂的平衡吸附容量降低。由于吸附过程一般为放热反应,随着温度升高,不利于吸附过程的进行,在较高温下镓离子与吸附官能团的结合能力减弱,导致较高温下树脂的平衡吸附容量下降。采用碱溶法提铝时溶液温度在 50 °C 左右,故提铝过程中的母液可直接用于吸附过程,有效降低能耗。

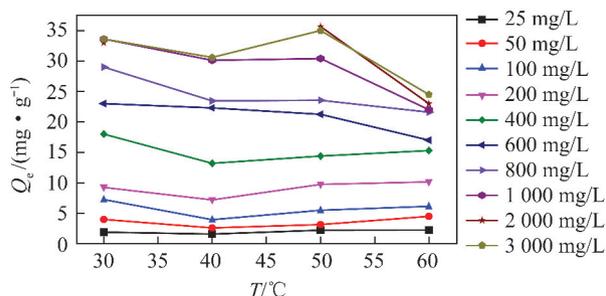


图4 树脂对不同初始浓度镓离子吸附容量与温度的关系
Fig. 4 Relationship between different initial concentrations of gallium ions equilibrium adsorption capacity and temperature

2.1.4 碱浓度对树脂平衡吸附容量的影响

镓浓度为 2 000 mg/L,碱浓度分别为 1、3、5、7、9 mol/L 的模拟溶液,在 50 °C 下静态吸附 24 h,得到碱浓度与树脂对镓的平衡吸附容量关系如图 5 所示。树脂对镓的平衡吸附容量随碱浓度增大先升高后降低,碱浓度为 5 mol/L 时树脂对镓的吸附容量最大,可知 50 °C 下静态吸附试验最佳碱浓度为 5 mol/L。

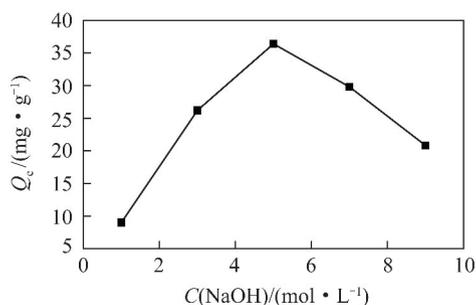


图5 50 °C 下树脂对镓吸附容量与碱浓度关系

Fig. 5 Relationship between adsorption capacity of resin to gallium and alkali concentration at 50 °C

2.2 动力学线性拟合

在 50 ℃、碱浓度为 5 mol/L 条件下,以准一级动力学方程和准二级动力学方程对树脂对不同初始浓度镓溶液的吸附行为进行线性拟合,得到准一级和准二级线性拟合曲线如图 6 所示。树脂平衡吸附容量的试验值与拟合值比较见表 1,准一级动力学及准二级动力学方程相关系数见表 2。可知树脂吸

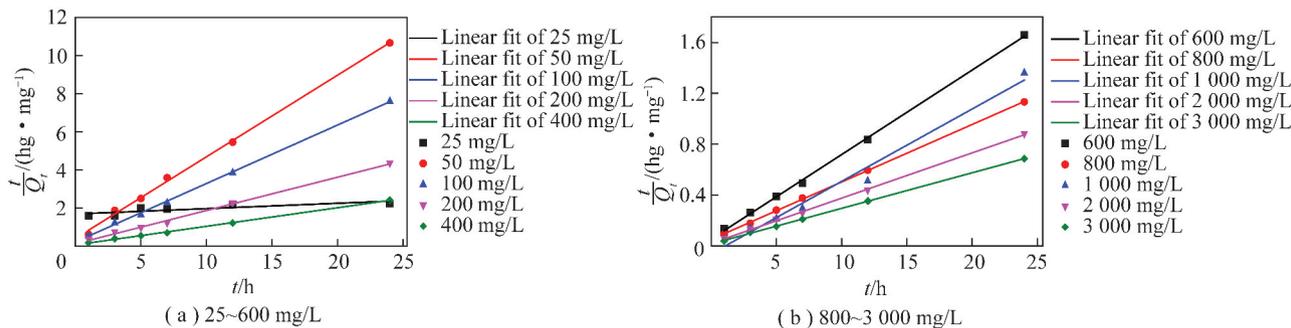


图 6 不同浓度镓溶液对应的准二级拟合曲线

Fig. 6 Quasi-secondary fitting curves corresponding to different initial concentrations of gallium

表 1 树脂平衡吸附容量的试验值与拟合值比较

Table 1 Comparison of experimental and fitting values of equilibrium adsorption capacity of resins

$C_0 /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$Q_t / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$		
	试验值	准一级拟合值	准二级拟合值
25	2.2	1.0	1.8
50	3.1	2.5	3.8
100	5.3	2.3	6.5
200	9.8	6.0	8.9
400	14.3	10.8	16.8
600	20.2	28.3	21.6
800	23.4	37.1	27.9
1 000	27.5	46.9	35.6
2 000	34.0	68.4	32.4
3 000	34.0	59.0	32.4

表 2 准一级动力学及准二级动力学方程相关系数

Table 2 Correlation coefficient of quasi-primary and quasi-secondary kinetic equations

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	R_1^2	R_2^2
25	0.183 1	0.997 0
50	0.006 9	0.999 2
100	0.219 1	0.995 2
200	0.505 2	0.998 9
400	0.220 8	0.996 9
600	0.609 8	0.997 0
800	0.768 8	0.998 9
1 000	0.374 3	0.999 8
2 000	0.476 9	0.999 5
3 000	0.624 2	0.999 4

附镓离子的准二级动力学方程相关系数 R_2^2 值大于准一级动力学方程相关系数 R_1^2 值。准二级反应动力学说明镓吸附过程为化学反应控制吸附的过程,镓和树脂的螯合反应过程较慢,为速率控制步骤。试验中测定的平衡吸附容量与准二级动力学方程计算得到的吸附容量更接近,所以准二级动力学方程能更好地描述树脂吸附镓的行为。

2.3 吸附等温线考察

分别以 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程拟合树脂对镓的吸附行为,拟合曲线如图 7 所示,表 3 为 Langmuir 和 Freundlich 相关系数值。可知 Freundlich 等温吸附方程拟合的相关系数 R^2 相对 Langmuir 等温吸附方程的相关系数 R^2 较小,因此,

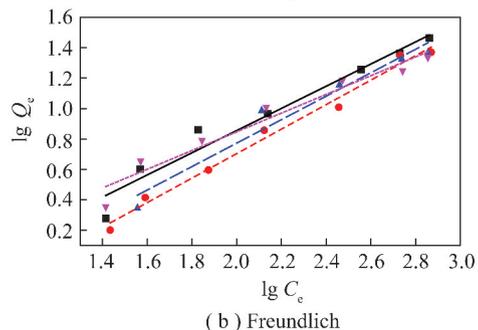
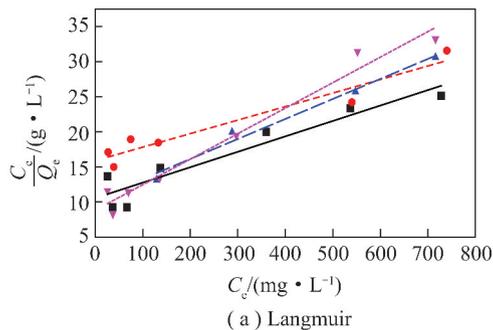


图 7 不同温度下等温方程线性拟合结果

Fig. 7 Isothermal equation linear fitting result in different temperature

树脂对镓的吸附特征更适于用 Langmuir 等温吸附模型来描述,即为单层吸附。

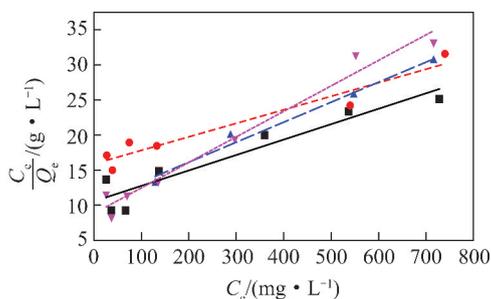
表3 Langmuir 和 Freundlich 相关系数对比

Table 3 Comparison of Langmuir and Freundlich correlation coefficients

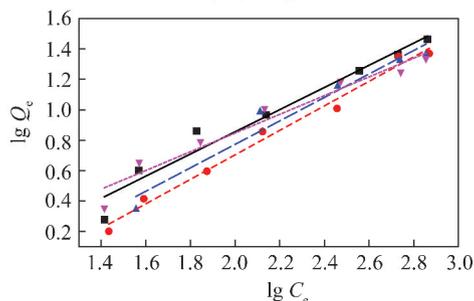
温度/°C	Langmuir 相关系数 R^2	Freundlich 相关系数 R^2
30	0.976 6	0.961 4
40	0.933 4	0.863 5
50	0.984 4	0.983 0
60	0.982 7	0.969 9

2.4 镓的动态吸附及淋洗验证

用初始镓浓度 50 mg/L、碱浓度 5 mol/L 的模拟溶液进行动态吸附试验,溶液分别以 2.5、5.0、7.5 BV/h 的流速穿过树脂柱进行吸附,穿透曲线结果如图 8 所示。吸附过程中不同参数值见表 4。由图 8 和表 4 可知,溶液的流速越大,穿透点越小,树脂达到吸附平衡时床层数越小,且树脂的平衡吸附容量减小,树脂对镓的吸附率降低,因此确定动态吸附过程中液体流速最佳为 2.5 BV/h。



(a) Langmuir



(b) Freundlich

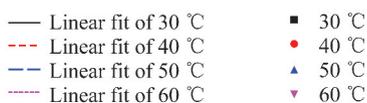


图8 吸附流出液中镓浓度与床层变化关系

Fig. 8 Relationship between the concentration of gallium in adsorption effluents and the change of bed layer

在最佳流速下进行吸附,吸附 120 BV 平衡后树脂进行淋洗试验,图 9 为吸附平衡树脂采用淋洗液进行动态淋洗过程流出液中镓浓度随液体流量变

化,随着床层数增大,流出液中镓浓度先增大后降低,淋洗流出液达到 0.7 BV 时镓浓度最高为 1 936 mg/L,淋洗 4 BV 后淋洗流出液中镓浓度低于 50 mg/L 且浓度保持稳定,说明树脂淋洗较完全。由图 9 计算可知,淋洗过程中高浓度段(0.3 ~ 1.5 BV)溶液中镓浓度为 1 248 mg/L,富集倍数约为 25 倍。

表4 吸附过程中不同参数值

Table 4 Different parameters during adsorption

流速/ (BV · h ⁻¹)	平衡浓度/ (mg · L ⁻¹)	穿透 点/BV	饱和床层 数/BV	吸附容量/ (mg · g ⁻¹)	吸附 率/%
2.5	46.7	11.75	120	3.13	33.8
5.0	42.2	5.73	85	2.43	26.0
7.5	54.5	0	30	1.55	16.6

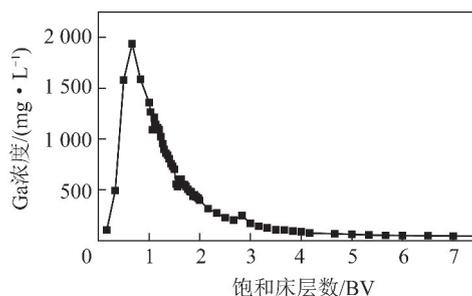


图9 淋洗流出液中镓浓度与床层变化关系

Fig. 9 Relationship between the concentration of gallium in the washing liquid and the change of bed layer

3 结 论

1) LSC-600 型树脂可实现对低浓度含镓碱液镓离子的高效吸附,树脂吸附容量随时间增大而增大,吸附 24 h 后树脂吸附容量达到平衡;镓初始浓度低于 400 mg/L 吸附容量受温度影响较小,高于 400 mg/L 吸附容量随温度升高而降低,50 °C 下树脂对镓的平衡吸附容量最大;随碱浓度增大,树脂对镓的吸附容量先增大后减小,碱浓度为 5 mol/L 时树脂的吸附容量最佳为 36 mg/g。

2) 碱体系树脂对镓离子的吸附动力学过程符合准二级动力学方程,属于化学吸附,吸附等温线满足 Langmuir 等温方程,说明镓离子的吸附过程属于单层吸附。

3) 动态吸附结果表明,液体流速越大,树脂达到吸附平衡时的穿透床层数越小,此时树脂对镓的吸附容量和吸附率均较低,因此流速为 2.5 BV/h 时树脂对低浓度含镓碱液(镓浓度 50 mg/L)具有较好的吸附效果,淋洗过程中高浓度段(0.3 ~ 1.5 BV)溶液中镓浓度为 1 248 mg/L,富集倍数达 25 倍。

参考文献(References):

- [1] LU Fanghai, XIAO Tangfu, NING Jian, et al. Resources and extraction of gallium: A review [J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 105-115.
- [2] 赵飞燕, 张小东, 郭昭华, 等. 金属镓的分布、生产及应用前景 [J]. 轻金属, 2017(3): 1-3.
ZHAO Feiyan, ZHANG Xiaodong, GUO Zhaohua, et al. Distribution production and application prospects of gallium [J]. Light Metals, 2017(3): 1-3.
- [3] 王玉芳, 王海北, 张邦胜, 等. 锌冶炼过程中镓的综合回收 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(11): 38-40.
WANG Yufang, WANG Haibei, ZHANG Bangsheng, et al. Comprehensive recovery of germanium and gallium in zinc smelting process [J]. Non-ferrous Metals (Smelting Part), 2011(11): 38-40.
- [4] DAI Shifeng, ZHAO Lei, PENG Suping, et al. Abundances and distribution of minerals and element in high-alumina coal fly ash from the Jungar power plant, Inner Mongolia, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 81(4): 320-332.
- [5] HUGH R. Gallium in flue dust [J]. Nature, 1927, 119: 783.
- [6] 刘汉斌, 马志斌, 郭彦霞, 等. 太原西山煤田煤系锂镓赋存特征及工业前景 [J]. 洁净煤技术, 2018, 24(5): 26-32.
LIU Hanbin, MA Zhibin, GUO Yanxia, et al. Occurrence characteristics and industrial prospects of lithium and gallium in coal in Taiyuan Xishan coalfield [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(5): 26-32.
- [7] 孙俊民, 王秉军, 张占军. 高铝粉煤灰资源化利用与循环经济 [J]. 轻金属, 2012(10): 1-5.
SUN Junmin, WANG Bingjun, ZHANG Zhanjun. Resource utilization of high aluminum fly ash and circular economy [J]. Light Metals, 2012(10): 1-5.
- [8] 孙玉壮. 阴山南麓高铝煤研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [9] 徐梦, 辛志峰, 李婷, 等. 水热碱溶法从粉煤灰中浸出镓的研究 [J]. 矿冶工程, 2016, 36(4): 68-71.
XU Meng, XIN Zhifeng, LI Ting, et al. Extraction of gallium from fly ash by hydrothermal process with alkali dissolution [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(4): 68-71.
- [10] 李婷, 辛志峰, 徐梦, 等. 煅烧活化粉煤灰对镓酸浸效果的实验研究 [J]. 无机盐工业, 2016, 48(5): 40-43.
LI Ting, XIN Zhifeng, XU Meng, et al. Study on acid leaching of gallium from fly ash activated by calcination [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(5): 40-43.
- [11] 吕早生, 张路平, 帅清昱, 等. 粉煤灰中镓富集与浸出工艺研究 [J]. 化学与生物工程, 2014, 31(7): 66-69.
LYU Zaosheng, ZHANG Luping, SHUAI Qingyu, et al. Study on process of enrichment and leaching of gallium from fly ash [J]. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(7): 66-69.
- [12] 刘延红, 郭昭华, 王永旺, 等. 酸性体系中镓回收工艺技术 [J]. 轻金属, 2018(6): 24-28.
LIU Yanhong, GUO Zhaohua, WANG Yongwang, et al. Gallium recovery process technology in acid system [J]. Light Metals, 2018(6): 24-28.
- [13] LI Shaopeng, WU Wenfen, LI Huiquan, et al. The direct adsorption of low concentration gallium from fly ash [J]. Separation Science and Technology, 2016, 51(3): 395-402.
- [14] 李少鹏, 孙振华, 李会泉, 等. 一种粉煤灰中铝硅镓联合合法协同提取的方法: CN107758714A [P]. 2018-03-06.
- [15] 李会泉, 张建波, 王晨晔, 等. 高铝粉煤灰伴生资源清洁循环利用技术的构建与研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2018, 24(2): 1-8.
LI Huiquan, ZHANG Jianbo, WANG Chenye, et al. Construct and research advance in clean and cyclic utilizations of associated resources in high-alumina coal fly ash [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2): 1-8.
- [16] LAGERGREN S. About the theory of so-called sorption of soluble substances [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24(4): 1-39.
- [17] BLANCHARD G, MAUNAGYE M, MARTIN G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites [J]. Water Research, 1984, 18(12): 1501-1507.
- [18] 赵振国. 吸附作用应用原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [19] NI Zheming, XIA Shengjie, WANG Ligeng, et al. Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 316(2): 284-291.