

可溶铝合金水解过程中镓的回收与浸出行为研究

张建斌^{1,2}, 王丁梦洁^{1,2}, 张建军^{1,2}, 汪宝堆³

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(3. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 选用Al-Ga-Mg-Sn块体可溶铝合金, 采用“一步法”湿法冶金技术, 以有机酸(草酸、苹果酸、乙酸)溶液、无机酸(硝酸)溶液作为浸出剂, 研究酸浸出的浸出剂种类、pH值、温度和浓度对制氢过程中Ga回收率的影响。回收结果发现: 在温度为70℃, 浸出剂浓度为0.2 mol·L⁻¹时, 有机酸溶液均能回收Ga, 且回收效果为草酸(86.88%)>苹果酸(73.40%)>乙酸(13.17%); 而无机酸(硝酸)溶液无法回收Ga。草酸为浸出剂, 初始pH值约为3.8, 低温高浓度(70℃/0.3 mol·L⁻¹)下回收率为94.38%; 高温低浓度(90℃/0.2 mol·L⁻¹)下回收率为93.78%。为探究Ga的浸出行为, 对Al-Ga-Mg-Sn水解过程中pH值变化、回收物Ga的形态、生成物溶液中固体颗粒粒径与Zeta电位进行测试分析, 结果表明: Ga回收率随着生成物粒径的减小而增大, 随着Zeta电位绝对值的增大而增大。草酸浸出剂的高回收率(94.38%)对应生成物粒径为155 nm, Zeta电位值为-31.29 mV。

关键词: 可溶铝合金; 湿法冶金; 镓; Zeta电位

中图分类号: TF843.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)07-1793-08

1 引言

H₂可代替化石燃料作为内燃机以及燃料电池的能源供给, 能有效缓解使用化石燃料带来的环境问题。H₂具有高的能量密度(122 kJ·g⁻¹), 是化石燃料的2.75倍^[1], 其燃烧过程中放出的热量可高达141.8 kJ·g⁻¹^[2], 且燃烧产物只有H₂O, 无其他有害气体(CO/CO₂/NO)生成。

块体可溶铝合金水解制氢技术具有固态储氢、在线制氢、按需供氢等优点^[3], 一定程度上解决了氢气在储存与运输方面的安全问题。块体可溶铝合金通常含有低熔点金属^[4-12](Ga、Sn、In、Bi、Li), 表1列出了块体可溶铝合金中常见的金属元素, 可见Ga是可溶铝合金中的主加元素。Ga在可溶铝合金水解过程中可以通过自身或合金中的第二相(In、Sn)与Al形成电偶腐蚀来加速铝的水解反应。Ludwig等人^[13]的实验中发现液态金属Ga可以渗透到Al的晶界中, 导致Al脆化并破坏其表面的Al₂O₃薄膜, 促进了Al的活化; Tuck等人^[14]对Al-Mg-Sn-Ga合金的电化学活化和腐蚀进行研究, 发现Ga在电化学活化过程中形成活性坑, 这些坑在合金表面形成并促进了阳极放电反应, 通过形成低熔点的金属相, 促进了合金的电化学活性。

Ga具有极宽相变温度区间, 熔点(29.8℃)和沸点(2403℃)的差值达到2373.2℃, 这一特征对Al表面氧化膜的破坏具有关键作用。Ga还具有良好的导电性、导热性, 是一种无毒且具有抗菌特性的金属^[15]。基于以上特性, Ga及Ga相关的化合物(GaAs、GaN、CIGS等)还在众多领域具有重要应用价值。其中GaN为第3代半导体材料的代表, 在高速电子器件和高效能电子系统中占据重要地位; GaAs广泛应用于光纤通信、军事雷达、电子战系统等诸多领域; CIGS用于制作薄膜太阳能电池, 成为新一代光伏技术的重点发展方向^[16]。

Ga是一种典型的稀有分散金属, 常伴生于铝土矿、铅锌矿中, 并不单独成矿。工业上Ga的回收来源以氧化铝生产过程中的副产品为主。粉煤灰、电子废弃物等二次资源也可作为回收来源^[17-18]。Ga的回收方法主要以湿法冶金为主, 包括酸碱直接浸出, 或浸出后使用离子交换法、溶剂萃取法、树脂交换法以及沉淀法等提取或吸附Ga。Lu等人^[19]从赤泥中回收Ga, 先用HCl将赤泥溶解, 再使用LSD-396树脂吸附溶液中的Fe³⁺, 经多次循环去除溶液中的Fe³⁺后, 最后用离子交换法回收Ga; Arroyo等^[20]从粉煤灰(IGCC)中回收Ga, 使用H₂SO₄直接浸出Ga; Chen等人^[21]从电子废弃资源中回收Ga, 先用HNO₃

收稿日期: 2025-07-05

基金项目: 中国北方稀土委员会项目(BFXT-2022-D-0079, BFXT-2022-D-0049)

作者简介: 张建斌, 男, 1972年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2341538, E-mail: jbzhangjb@hotmail.com

表 1 块体可溶铝合金及产氢性能
Table 1 Bulk soluble aluminum alloy and hydrogen production performance

Additive	Composition	Hydrogen production rate	Hydrogen production efficiency/%	Ref.
Ga	Al-Ga	112 mL·min ⁻¹ ·g ⁻¹	100	[4]
Ga-In	Al-Ga-In	-	93	[5]
Ga-In-Sn	Al-3% Ga-3% In-5% Sn	1080 mL·min ⁻¹ ·g ⁻¹	100	[6]
Ga-In-Sn	Al-11% Ga-3% In-1% Sn	-	98	[7]
Ga-Mg-Sn	Al-Ga-Mg-Sn	-	97.6	[8]
Ga-In-Sn-Bi	0.2 g Al-4 g (Ga _{68.5} -In _{7.875} -Sn _{16.38} -Bi _{7.245})	12 mL·min ⁻¹ ·g ⁻¹	92.5	[9]
Ga-In-Sn-Ti	Al-Ga-In-Sn-Ti	570 mL·min ⁻¹ ·g ⁻¹	96	[10]
Mg-Ga-In-Sn	Al-Mg-Ga-In-Sn	4.38 mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²	100	[11]
Ga-In-Sn-Li	Al-3.8% Ga-1.5% In-0.7% Sn-2% Li	17 mL·min ⁻¹ ·g ⁻¹	100	[12]

将 GaAs 芯片废料溶解后以 D2EHPA 为萃取剂吸附 Ga³⁺, 后将 Ga³⁺ 转移到 H₂SO₄ 溶液使用电解法回收 Ga。这些回收方法具有成本低、效益高、易于实施等优点, 但是也存在局限性, 比如工艺繁琐、环境污染等不足。特别是使用无机酸回收时, 会生成大量酸性废液, 并释放 Cl₂、SO₃、NO_x 等有毒气体, 增加废液处理难度。因此, 亟待探索高效且绿色环保的 Ga 回收技术。

有机酸是回收贵金属的优选浸出剂。Demarco^[22]、Xu^[23] 等利用有机酸(柠檬酸、水杨酸、苹果酸、甲酸)从电子废弃物、废弃催化剂中高效回收出贵金属, 结果显示回收残渣中仅存在少量有机酸, 较于 HCl, 有机酸对贵金属的回收可达 90% 以上。有机酸为植物、微生物生产, 具有腐蚀性低以及生物可降解的特点, 比 HCl、H₂SO₄、HNO₃ 更环保, 使用时无有害物质生成, 用后更容易被自然分解。此外, 有相关研究指出, 有机酸可与 Al³⁺ 形成络合物, 增加 Al 在水中的溶解度, 可作为一种新型污水处理材料^[24], 能有效去除重金属离子^[25]、有机物^[26] 等污染物。

可溶铝合金水解制氢已成为近年来的研究热点, 针对合金中 Al、Ga、Sn 的回收均有相关研究, 文献报道了从可溶铝合金中回收 Sn、低熔点化合物(Ga-In-Sn)、Al(OH)₃ 和 AlO(OH) 的相关研究^[27-28]。魏存弟等人^[29] 采用 Al-Ga-In-Sn 合金与 AlCl₃ 溶液进行水解制氢反应回收 Ga-In-Sn, 该方法涉及到 AlCl₃、离心固液分离和盐酸酸洗分离, 回收率最高达到 83.05%, Ga-In-Sn 含量之和不小于 99.5%。这些对可溶铝合金水解制氢副产物的回收方法研究都对本研究具有参考借鉴意义。

本研究以自主设计的可溶铝合金 Al-Ga-Mg-Sn^[8] 车削屑为原料, 采用湿法冶金技术, 研究了浸出剂种类、pH 值、温度和浓度对 Ga 回收的影响。本研究使用有机酸实现“一步法”绿色回收 Ga。使用激光粒度仪及 Zeta 电位仪对生成物溶液中固体颗粒粒径进行了

表征, 并进一步研究了生成物溶液的 pH 值变化、生成物 Ga 的形态、生成物粒度与 Zeta 电位值对 Ga 浸出行为与回收率的关系。相关结果为可溶铝及废料中回收 Ga 提供了理论支持, 该方法可拓展到铝土矿中 Ga 元素的提取回收。

2 实验

2.1 材料和试剂

图 1 为可溶铝合金中 Ga 的回收流程图。可溶铝合金为 Al-Ga-Mg-Sn 合金车削屑(长度为 5~15 mm, 宽度为 0.5~0.7 mm, 厚度为 0.2~0.5 mm)。试剂为氯化钾(KCl, 分析纯)、硝酸(HNO₃, 分析纯)、乙酸(C₂H₄O₂, 分析纯)、乙酸钠(C₂H₃NaO₂, 分析纯)、DL-苹果酸(C₄H₆O₅, 分析纯)、苹果酸钠(C₄H₄Na₂O₅, 分析纯)、草酸(C₂H₂O₄, 分析纯)、草酸钠(C₂O₄Na₂, 分析纯)。以上溶液均用纯净水配制。

2.2 实验装置及测试仪器

电子天平(沈阳龙腾 ESJ180-4 型, 精度: 0.0001 g)、数显恒温水浴锅(力辰科技 HH-4 型, 控温精度: ±1 °C)、笔式酸度计(杭州齐威 PH-20W 型, 准确度: ±0.1)、滤纸



图 1 从 Al-Ga-Mg-Sn 中回收 Ga 的工艺流程图
Fig.1 Process flowchart for Ga recovery from Al-Ga-Mg-Sn

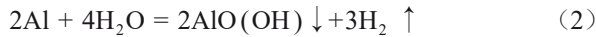
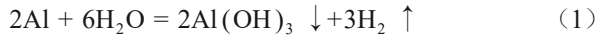
(杭州富阳北木, 慢速 10~15 μm)、一次性过滤器(比克曼生物, 水系 0.45 μm)和玻璃器皿若干。

电子扫描显微镜及能谱分析仪(赛默飞世尔电子 Axia Chemi 型)、激光粒度仪及 Zeta 电位仪(Brookhaven Nano Brook 90plus PALS 型)。

2.3 实验方法

2.3.1 pH 值的理论计算

在块体可溶铝合金在水解过程中, 主要生成的产物为 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$, 其反应方程式为式(1)和式(2):



由于块体可溶铝合金中通常含有 Ga, 这些 Ga 会混合于 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ 中, 而 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ 在水中的溶解度极小, 属于难溶化合物, 导致 Ga 难以通过简单的物理手段分离。通常, 难溶化合物的溶解性用溶度积常数(K_{sp})表示, 它反映了难溶化合物在溶液中达到溶解平衡状态时, 各离子浓度的幂乘积保持不变。对于 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ 来说, 它在水中的溶解行为遵循动态平衡过程。当溶液环境发生变化, 如 pH 值的变化, 会扰乱这些化合物的溶解平衡, 导致平衡移动并重新达到新的平衡状态。在溶液中引入 H^+ 时, 溶液酸性增强会改变反应方向, 促使溶解平衡向生成更多 Al^{3+} 的方向移动, 从而增加 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ 的溶解度, 这一过程通过式(3)和式(4)化学反应方程式描述:



可根据溶度积常数计算出溶液中离子溶解达到饱和和状态时溶液的 pH 值。查资料^[30]得知 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶度积常数:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 / \text{Al}(\text{OH})_3 = 1.3 \times 10^{-33} \quad (5)$$

根据式(5)可得出以下结论:

当 $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 < K_{\text{sp}}(\text{Al}(\text{OH})_3)$ 时, Al^{3+} 开始溶解。当 $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_{\text{sp}}(\text{Al}(\text{OH})_3)$ 时, Al^{3+} 的溶解度达到饱和。当 $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 > K_{\text{sp}}(\text{Al}(\text{OH})_3)$ 时, Al^{3+} 转变为不溶物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

通常认为残留在溶液中的离子浓度小于 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 就认为可完全溶解。以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为例, $K_{\text{sp}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1.3 \times 10^{-33}$, pH 计算方法如下:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{K_{\text{sp}}(\text{Al}(\text{OH})_3) / \text{Al}^{3+}} \quad (6)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (7)$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad (8)$$

计算得出, 当溶液的 pH 值控制在 4.49 时, Al^{3+} 的溶解度达到最大值, 有利于 Ga 的回收。

2.3.2 浸出剂的筛选

基于 pH 值为 4.49, 有机酸和无机酸均可作为候选

酸。结合周健儿^[31]、石涛^[32]、段宁^[33]等制备铝溶胶的研究成果。 HNO_3 可制备出透明、颗粒较小、稳定性更好的氧化铝溶胶, 是制备氧化铝溶胶过程中常用的胶溶剂, 可增加 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ 在水中的溶解度。有研究指出^[34], 草酸、乙酸、苹果酸等有机酸能抑制 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ 生长, 促使形成更小的颗粒, 增加溶解度。在酸性浸出剂为反应溶液的 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反应中, $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ 的溶解度会受到反应溶液 pH 值的影响。

基于此, 浸出剂选择无机酸 HNO_3 , 草酸、乙酸和苹果酸有机酸。控制浸出剂的 pH 值在 4~5 之间, 选用 pH 值为 7 的 KCl 作为基准。

2.3.3 实验步骤

根据实验方案: 首先配制草酸、苹果酸、乙酸、 HNO_3 和 KCl 溶液为浸出剂; 其次将配制的溶液放入水浴锅中并使用玻璃棒不断搅拌待全部溶解; 最后用酸度计监测反应产物溶液 pH 值变化。

设置水浴锅温度为 30、50、70 和 90 $^{\circ}\text{C}$, 待水浴锅达到设定温度后放入可溶铝合金 Al-Ga-Mg-Sn 车削屑, 在恒温条件下反应直到不再有气泡产生后, 用孔径为 10~15 μm 的滤纸对反应溶液进行固液分离后得到灰色固体以及亮白色金属回收物, 再将亮白色金属、灰色固体产物进行反复冲洗去除杂质后干燥。

通过式(9)计算亮白色金属产物的回收率:

$$\eta = \frac{M_0 \times 10\%}{M_0} \times 100\% \quad (9)$$

式中, η 为回收率, M_0 为反应时加入的合金车削屑质量, 10% 为 Al-Ga-Mg-Sn 合金中 Ga 元素的含量。采用扫描电子显微镜(SEM)以及能谱分析仪(EDS)、激光粒度仪和 Zeta 电位仪对回收产物的成分进行分析。

3 结果与分析

3.1 浸出剂种类对回收的影响

图2为草酸、苹果酸、乙酸、KCl、 HNO_3 浸出剂的回收结果。反应温度、浓度均为 70 $^{\circ}\text{C}$ 、0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 4种浸出

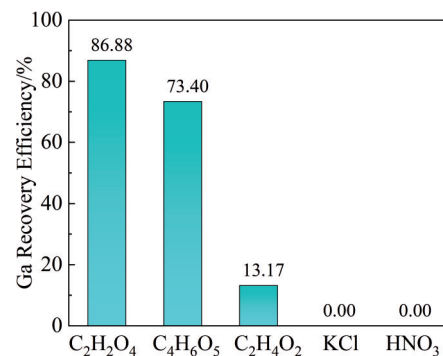


图2 70 $^{\circ}\text{C}$ /0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下 Ga 回收率与浸出剂类型的关系

Fig.2 Ga recovery efficiency vs. different leaching agents under 70 $^{\circ}\text{C}$ /0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

剂的回收率有显著差异,具体结果如下:草酸(86.88%)>苹果酸(73.40%)>乙酸(13.17%)>KCl、HNO₃(0%)。结果表明:有机酸可有效回收金属 Ga。

3.2 不同生成物溶液的产物分析

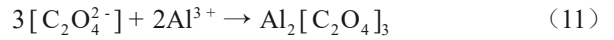
将生成物溶液静置 12 h,经孔径为 10~15 μm 滤纸过滤后上层清液对红光的散射现象,见图 3a₁~3e₁。可以发现:所选浸出剂的生成物溶液对红光均产生丁达尔效应。

将经孔径为 10~15 μm 滤纸过滤后的上层清液再用 0.45 μm 过滤器进行二次过滤,见图 3a₂~3e₂。可以发现:仅有草酸、苹果酸中存在丁达尔现象。这表明以草酸、苹果酸为浸出剂,生成物溶液中的固体颗粒物粒径小于 0.45 μm。

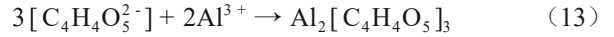
图 4 为测试后不同生成物溶液的实际粒径大小,溶液中颗粒的平均粒径与过滤结果相吻合。在 KCl、HNO₃ 生成物溶液中固体颗粒均大于 1 μm,乙酸、草酸、苹果酸中颗粒均在 1 μm 以下。说明乙酸、苹果酸、草酸中能有效增加固体

颗粒的溶解度,主要是乙酸、草酸、苹果酸中的酸根离子会与固体颗粒中的 Al³⁺ 结合。具体反应如下:

草酸:



苹果酸:



乙酸:



图 5 为回收率为 0% 时,氯化钾溶液的反应产物的 SEM 照片和 EDS 元素面扫描分析结果。从图 5 中可知 O 元素与 Al 元素均匀分布,产物中存在 Al 的氧化物, Ga 混合在这些反应产物中。

这一结果表明,生成物溶液中颗粒尺寸较大时, Ga 容易混合在生成物溶液中的固体颗粒沉淀物中,难以回

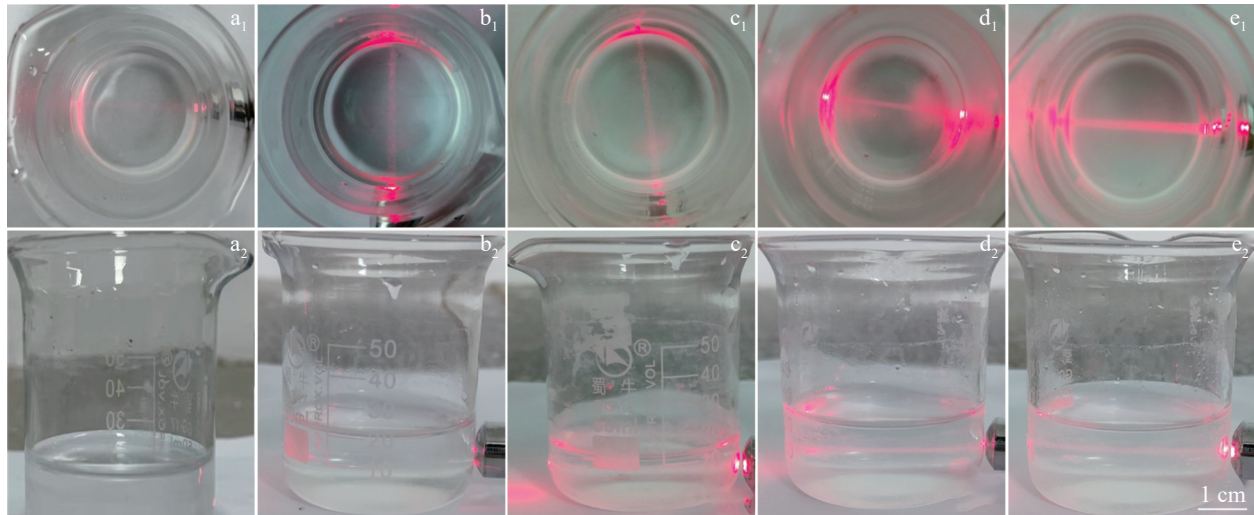
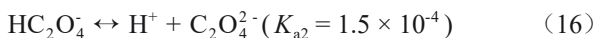
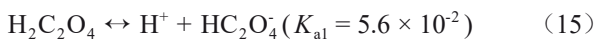


图 3 生成物溶液的丁达尔效应观测

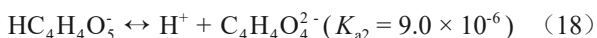
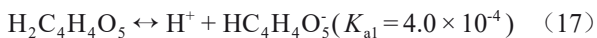
Fig.3 Observation of Tyndall effect in product solutions of different types: (a₁, a₂) KCl; (b₁, b₂) HNO₃; (c₁, c₂) acetic acid; (d₁, d₂) malic acid; (e₁, e₂) oxalic acid

收;当颗粒尺寸减小至 1 μm 以下时, Ga 能以液态金属形式回收。草酸、苹果酸、乙酸在水中的解离程度可用解离常数(K_a)来表示,当解离常数越大时,其解离能力越强,3 种有机酸的解离行为如下:

草酸:



苹果酸:



乙酸:

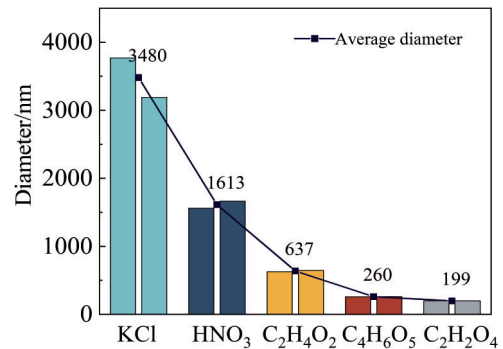
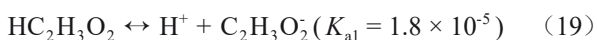


图 4 不同生成物溶液的粒径分布

Fig.4 Particle diameter distribution of various product solutions

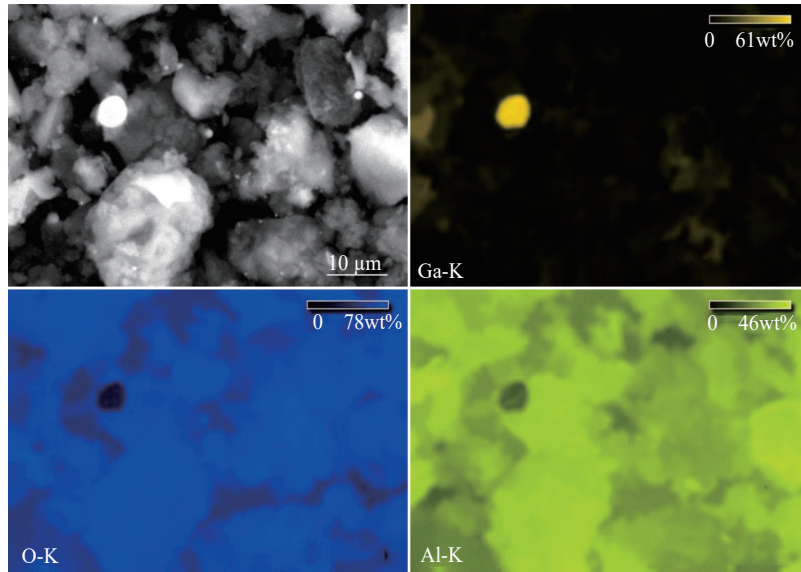


图5 回收率为0%时,氯化钾溶液的反应产物的SEM照片和EDS元素面分布

Fig.5 SEM image and EDS element mappings of reaction products of KCl solution under the recovery efficiency of 0%

通过对比解离常数发现,草酸具有较强的解离能力,能提供更多的 H^+ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,有助于推动反应朝着固体颗粒溶解的方向移动,对Ga的回收有利。在本实验条件下,草酸的回收率最高。因此,选择草酸为最佳浸出剂。

3.3 浸出Ga的影响因素与浸出行为

在生成物溶液产物分析结果中,发现当生成物溶液中的固体颗粒粒径越小时,能有效回收金属Ga。在优选草酸为浸出剂的基础上,以温度和草酸浓度作为变量,研究Ga回收率的变化。

3.3.1 温度与浸出剂浓度对回收率的影响

实验设定了4个温度:30、50、70、90 $^{\circ}\text{C}$,5种浓度为:0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,加入可溶铝切削质量为1g左右,pH值为3.7~4.0范围内,反应时间固定20min,该测试结果如图6所示。在30、50 $^{\circ}\text{C}$ 时,回收率随浓度升高呈逐渐上升趋势。当浓度由0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 变至0.4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在温度为30 $^{\circ}\text{C}$ 时,回收率由0%增长至41.17%,在50 $^{\circ}\text{C}$ 时,由0%增长至75.23%,均在最大浓度时达到最高值。在70、90 $^{\circ}\text{C}$ 时,回收率同样先随浓度的升高而增大,但在出现最大值后回收率变化不再显著。在70 $^{\circ}\text{C}$ 时,草酸浸出剂浓度为0.05、0.1、0.2、0.3和0.4 mol/L 时,对应的回收率分别为0%、41.24%、88.86%、94.38%和93.26%。浸出剂浓度为0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时回收率出现最大值为94.38%,当浓度为0.4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其回收率为93.26%;在90 $^{\circ}\text{C}$ 时,浸出剂浓度为0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大值,回收率为93.78%,浓度继续升高至0.3、0.4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其回收率分别为93.61%、92.86%。

上述变化的主要原因可归因于在较低的浓度下,铝车削屑存在反应不完全的情况,溶液中离子浓度较低,未能及

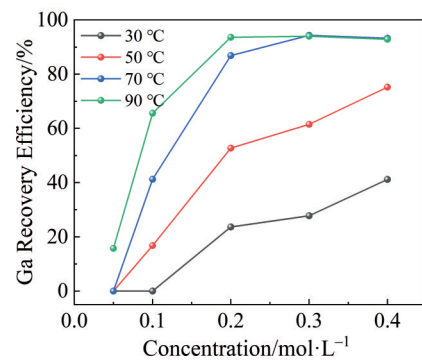


图6 温度和草酸浓度对Ga回收率的影响

Fig.6 Effects of temperatures and oxalic acid concentrations on Ga recovery efficiency

时与可溶铝反应就被表面形成的氧化物覆盖,阻碍了反应持续进行。温度较低时,不利于铝水化学反应的进行。

3.3.2 pH值变化对Ga浸出行为的影响

生成物颗粒的生成大小与溶液的pH值的变化有密切关系。反应pH值的变化反映了生成物溶液中化学环境的变化。图7为温度70 $^{\circ}\text{C}$ 时,不同浓度下反应过程中pH值的实时变化与回收结果。

浸出剂浓度为0.05~0.4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,加入的可溶铝质量均控制在约1.0g。初始pH值均为3.8。基于式(1)和式(2)铝水化学反应,pH值由3.8变至8~9范围内,生成物溶液环境由弱酸性转变为弱碱性。刚反应时生成物溶液中存在大量 H^+ ,合金车削屑中的Al被溶解消耗形成 Al^{3+} , H^+ 得到电子生成 H_2 ,导致溶液pH值逐渐升高。pH值变化速率越快时,Ga的回收率也随之升高。这是因为pH值快速升高瞬时改变生成物溶液中化学环境。在浓度为0.4、0.3、0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应中生成物溶液pH值上

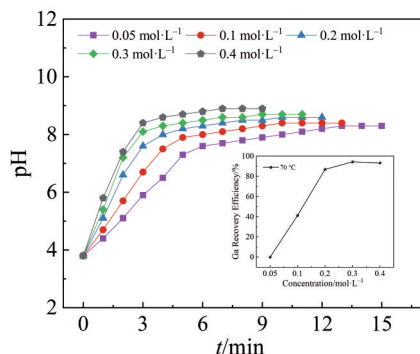


图 7 在 70 °C 生成物溶液 pH 值演变曲线

Fig.7 pH evolution during leaching process at 70 °C

升至 5~6.5 时, Ga 开始浸出。根据铝水反应过程可知在此 pH 值下, OH 出现能更快促使溶液中生成 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$, 同时溶液中还存在大量的 $\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 会与生成 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ 反应形成可溶草酸盐^[34-35], 减小颗粒粒径, 见式(10)和式(11), 有助于 Ga 的回收。在浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, pH 值变化速率缓慢, 不能瞬时改变溶液的化学环境, 当升高至 7~8 时, Ga 才开始浸出, 在此 pH 值下, 其固体颗粒易聚集形成沉 Ga 会混合在沉淀中, 导致回收率降低。

3.3.3 回收物 Ga 的形态变化

回收实验中的温度范围在 30~90 °C 之间。基于 Ga

的熔点的为 29.8 °C, 在实验中回收的 Ga 均保持液态。图 8 为 Ga 浸出过程中的形态变化。可见初始时溶液剧烈反应, 随着反应进行可以观察到亮白色物质浸出, 并聚集成球状沉积于烧杯底部, 其形态呈现典型液态金属的光滑特征。烧杯底部亮白色球状物的形成可能是由于 Ga 低的熔点和高的密度。Ga 的熔点为 29.8 °C, 本实验中均可保持液态, 能自发趋向球状; 液态 Ga 的密度 ($5.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 大于实验中所用草酸浸出剂密度 ($1.32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 能向烧杯底部沉积。

3.3.4 生成物粒度与 Zeta 电位对浸出行为的影响

根据 DLVO 理论(胶体稳定性), 溶液 Zeta 电位值的大小会影响溶液中颗粒粒径, Zeta 电位的绝对值为 $|\pm 30| \text{ mV}$ 是颗粒之间发生团聚的临界点, 当溶液的 Zeta 电位大于 $|\pm 30| \text{ mV}$ 时, 颗粒之间不易发生聚集, 颗粒粒径较小。反之, 当溶液的 Zeta 电位小于 $|\pm 30| \text{ mV}$ 时, 颗粒之间易发生聚集, 颗粒粒径增大。在 3.2 的实验结果中 Ga 的回收率与生成物粒径有关。图 9a、9b 为 70 °C 下, 5 种不同浓度生成物溶液粒径与 Zeta 电位值, 溶液均经过滤后静置 12 h。通过 3 次独立测量后获得平均值, 不同浓度的溶液粒径有明显差异。

当浸出剂浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 回收率为 0%, 溶液中粒径为 1443 nm, Zeta 电位值为 -7.39 mV 。Zeta 电位处于 $0\sim|\pm 10| \text{ mV}$ 时, 生成物溶液中固体颗粒处于极不稳定

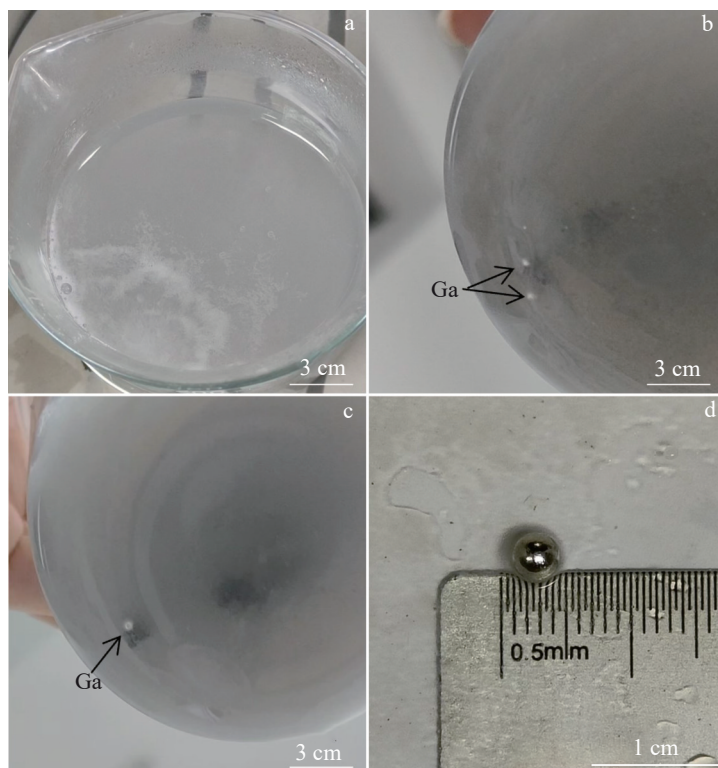


图 8 Ga 浸出过程视频截图

Fig.8 Screenshots of Ga leaching process video: (a) initial reaction; (b) bright white liquid metal; (c) liquid metal agglomerates into spherical shapes; (d) collected liquid metal

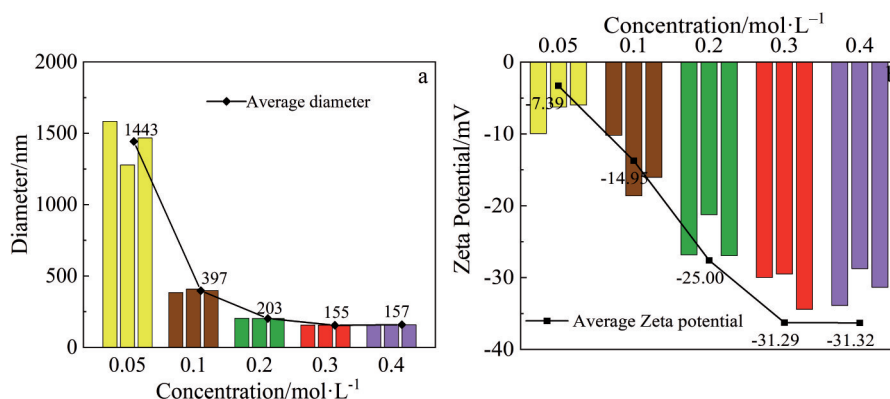


图9 70 °C不同浓度生成物溶液粒径与Zeta电位

Fig.9 Characteristics of product solution with varying initial concentrations at 70 °C: (a) average diameter and (b) average Zeta potential

的状态,会快速团聚导致粒径增大,则Ga会混合于大直径的固体颗粒中。当浸出剂浓度从0.1 mol·L⁻¹升至0.2 mol·L⁻¹时,回收率从41.24%显著提升至88.86%,溶液中粒径分别为397、203 nm,Zeta电位值为-14.95、-25 mV。进一步升高浓度至0.3、0.4 mol·L⁻¹时,回收率分别为94.38%、93.26%,固体颗粒粒径为155、157 nm,Zeta电位值为-31.29、-31.32 mV。此时固体颗粒表面电荷增加,其固体颗粒之间的静电斥力增加,固体颗粒间的稳定性增强,粒径也减小。浸出的Ga会因为存在的电荷而在表面自然形成双电层,随着颗粒的稳定性提高,Ga表面双电层稳定性增强,其回收率也随之增加。可知,生成物粒径越小,回收率越高;Zeta电位绝对值越大,回收率越高。即回收率随着粒径的减小而增大,随着Zeta电位绝对值的增大而增大。

4 结论

1)反应温度为70 °C,浸出剂浓度为0.2 mol·L⁻¹时,有机酸(草酸、苹果酸、乙酸)溶液均可用于回收Ga,且回收效果为草酸(86.88%)>苹果酸(73.40%)>乙酸(13.17%)。而无机酸HNO₃溶液和KCl盐溶液回收率为0%。

2)草酸为浸出剂,初始pH值约为3.8,高回收率对应的参数为:低温高浓度(70 °C/0.3 mol·L⁻¹)下,回收率为94.38%;高温低浓度(90 °C/0.2 mol·L⁻¹)下,回收率为93.78%。

3)温度为70 °C,草酸浸出剂浓度为0.05、0.1、0.2、0.3和0.4 mol·L⁻¹时,对应的回收率分别为0%、41.24%、88.86%、94.38%和93.26%。

4)浸出行为表现为生成物粒径越小,回收率越高;Zeta电位绝对值越大,回收率越高。

参考文献 References

- [1] Kapdan I K, Kargi F. *Enzyme Microbial Technology*[J], 2006, 38(5): 569
- [2] Xu Shuo, Zhao Xi, Liu Jing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2018, 92: 17
- [3] Zhang Jianbin(张建斌), Yang Yaomin(杨耀民), Zhu Cheng(朱程) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4571
- [4] Baniamerian M J, Moradi S E. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 6307
- [5] Slocum J T, Eagar T W, Taylor R et al. *Applied Energy*[J], 2020, 279: 115712
- [6] Wang Huhui, Chang Ying, Dong Shijie et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(3): 1236
- [7] Meng Acong, Sun Yaoning, Cheng Wangjun et al. *Materials Today Sustainability*[J], 2023, 21: 100284
- [8] Zhang Jianbin(张建斌), Jiao Kai(焦凯), Gao Jiji(高计计) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3582
- [9] Xu Shuo, Cui Yuntao, Yang Lixiang et al. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*[J], 2020, 12(1): 014701
- [10] He Tiantian, Wang Wei, Chen Demin et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(2): 684
- [11] Yang Bobo, Zhu Jianfeng, Jiang Tao et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(38): 24393
- [12] He Tiantian, Xiong Yi, Du Sanming et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2019, 28(4): 2459
- [13] Ludwig W, Bellet D. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 281(1-2): 198
- [14] Tuck C D S. *Faraday Discussions*[J], 1992, 94: 171
- [15] Feng Qiwei(冯琪威), Meng Yumiao(孟郁苗). *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*(矿物岩石地球化学通报)[J], 2025, 44(2): 427
- [16] Yang Faqiang(杨发强), Qu Fei(屈飞), Gu Hongwei(古宏伟) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2010, 34(3): 383
- [17] Zou Mingjin(邹铭金), Li Dong(李栋), Tian Qinghua(田庆华) et al. *Nonferrous Metals Science and Engineering*(有色金属科学与

- 工程[J], 2020, 11(5): 45
- [18] Yang Yifan(杨依帆), Leng Guoqin(冷国琴), Chen Boli(陈博利) *et al.* *The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2021, 21(6): 639
- [19] Lu Fanghai, Xiao Tangfu, Lin Jian *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2018, 175: 124
- [20] Arroyo A F, Font B O, Chimenos C J M. *Fuel Processing Technology*[J], 2014, 124: 222
- [21] Chen Weiting, Chu Yungchuan, Wei Jianming *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2011, 194–196: 2115
- [22] Demarco J D O, Cadore J S, Veit H M *et al.* *Minerals Engineering*[J], 2020, 159: 106634
- [23] Xu Meiling, Kang Shumei, Jiang Feng *et al.* *RSC Advances*[J], 2021, 11(44): 27689
- [24] Yang Shiyong(杨世迎), Yang Zheng(杨震). *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2023, 35(7): 1030
- [25] Zhang Y Q, Yang S Y, Ren T F *et al.* *Journal of Cleaner Production*[J], 2019, 238: 117943
- [26] Li Yang, Bao Xiaojuan, Yang Shiyong *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2023, 452: 131313
- [27] Guan Xu, Yang Shuai, Sun Shuxia *et al.* *International Journal of Energy Research*[J], 2022, 46(11): 14901
- [28] Zhang Jianbin(张建斌), Zhang Baodong(张宝东), Xu Jianlin(徐建林). *Journal of Xi'an Technological University*(西安工业大学学报)[J], 2024, 44(4): 405
- [29] Wei Cundi(魏存弟), Zheng Yining(郑壹宁), Wei Jilun(魏际伦) *et al.* *Chinese Patent*, CN201910646711.9(中国专利)[P]. 2020
- [30] Speight J G. *Lange's Handbook of Chemistry*[M]. New York: McGraw-Hill, 2016: 347
- [31] Zhou Jianer(周健儿), Wang Yanxiang(王艳香), Ma Guanghua(马光华) *et al.* *Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 1999, 20(2): 5
- [32] Shi Tao(石涛), Guo Xingzhong(郭兴忠), Yang Hui(杨辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 73
- [33] Duan Ning(段宁), Zhang Xiangtai(张湘泰), Lu Chenglong(陆成龙) *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2021, 40(9): 3105
- [34] Yu Wenzheng, Xu Lei, Lei Kaiyu *et al.* *Water Research*[J], 2018, 143: 346
- [35] Jude A K, Alla O, Eric M R *et al.* *US Patents*, 17/978,010[P]. 2023

Recovery and Leaching Behavior of Gallium During Hydrolysis of Bulk Soluble Aluminum Alloys

Zhang Jianbin^{1,2}, Wang Dingmengjie^{1,2}, Zhang Jianjun^{1,2}, Wang Baodui³

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Al-Ga-Mg-Sn soluble aluminum alloy was selected for a one-step hydrometallurgical technique. Acid leaching agents, including organic acid solutions (e.g., oxalic, malic, and acetic solutions) and inorganic acid solutions (e.g., nitric acid) were used. The type of leaching agent, pH value, temperature, and solution concentration are key factors influencing the recovery of Ga during hydrogen production. Recovery results show that under the temperature of 70 °C and the agent concentration of 0.2 mol·L⁻¹, the organic acid solution successfully recovers gallium, with oxalic acid exhibiting the highest recovery efficiency (86.88%), followed by malic acid (73.40%) and acetic acid (13.17%). In contrast, the inorganic acid (nitric acid) solution fails to recover gallium. Oxalic acid, with an initial pH value of approximately 3.8, achieves a recovery efficiency of 94.38% under 70 °C/0.3 mol·L⁻¹ and 93.78% under 90 °C/0.2 mol·L⁻¹. The leaching behavior of gallium was then tested and analyzed based on changes in pH value, shape of the recovered gallium, solid particle size and Zeta potential of the product during the hydrolysis process. The results show that the recovery of gallium from oxalic acid leachate increases with the decrease in particle size of the product and increase in absolute value of Zeta potential. The highest recovery efficiency (94.38%) is achieved with a product particle size of 155 nm and a Zeta potential value of -31.29 mV.

Key words: soluble aluminum alloy; hydrometallurgy; gallium; Zeta potential

Corresponding author: Zhang Jianbin, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2910861, E-mail: jbzhangjb@hotmail.com