

文章编号:1674-9669(2020)05-0045-07 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.05.007

引文格式:邹铭金,李栋,田庆华,等.从二次资源中分离回收镓的研究进展[J].有色金属科学与工程,2020,11(5):45-51.

从二次资源中分离回收镓的研究进展

邹铭金¹, 李栋¹, 田庆华¹, 郭学益¹, 许志鹏^{1,3}, 岳喜龙^{1,4}

(1. 中南大学冶金与环境学院,长沙 410083; 2. 大冶有色金属有限责任公司,湖北 黄石 435005;

3. 广东先导稀材股份有限公司,广东 清远 511517; 4. 扬州宁达贵金属有限公司,江苏 扬州 225231)

摘要:镓作为典型稀散金属被广泛应用于无线通讯、LED 照明、半导体及太阳能电池等领域,是重要的战略金属资源。近年来通讯行业发展迅猛,对镓的需求也越来越大,从各类含镓资源中回收镓的技术发展备受关注。本文评述了从铝、锌冶炼,粉煤灰以及含镓工业废料等二次资源中回收镓的方法和技术,并对其应用性进行了总结与展望。

关键词:镓;分离回收;二次资源;研究进展

中图分类号:TF843.1 **文献标志码:**A

Research progress on separation and recovery of gallium from secondary resources

ZOU Mingjin¹, LI Dong¹, TIAN Qinghua¹, GUO Xueyi¹, XU Zhipeng^{1,3}, YUE Xilong^{1,4}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Daye Nonferrous Metals Co., Ltd., Huangshi 435005, Hebei China; 3. Guangdong First Rare Metals Co., Ltd., Qingyuan 511517, Guangdong, China; 4. Yangzhou Ningda Precious Metals Co., Ltd., Yangzhou 225231, Jiangsu, China)

Abstract: As a typical rare metal, gallium is widely used in wireless communications, LED lighting, semiconductors and solar cells, and is an important strategic metal resource. In recent years, the communications industry has developed rapidly, and the demand for gallium has also increased. The development of technology for recovering gallium from various gallium-containing resources has attracted much attention. This article reviews the methods and technologies for recovering gallium from secondary resources such as aluminum, zinc smelting, fly ash and industrial waste containing gallium, and summarizes and prospects its application.

Keywords: gallium; separation and recovery; secondary resources; research progress

镓(Ga)是一种属于 IIIA 族的稀散金属,1875 年由法国化学家发现,20 世纪初被提取出来,直到 20 世纪 60 年代才真正发现其应用价值^[1-2]。镓与硫、氮、

磷、砷等形成的化合物具有优良的半导体特性,被广泛应用于无线通讯、LED 照明、半导体、太阳能电池、合金以及医疗器械等领域,成为“半导体工业的新粮

收稿日期:2020-10-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52074363);国家优秀青年科学基金资助项目(51922108);湖南省杰出青年科学基金项目(2019JJ20031);湖南省重点研发计划资助项目(2019SK2061);清远起航计划项目(NO.2018001)

通信作者:李栋(1982—),男,副教授,主要从事有色金属资源循环研究。E-mail:dongli@csu.edu.cn

食”,被多个国家列为战略储备金属^[1]。

镓在自然界中没有独立的矿产,因为其性质和铝、锌等金属相似,所以常常以类质同象的方式赋存在铝土矿、铅锌矿和一些煤矿中,作为冶炼副产物回收^[3]。原生镓约有90%来源于氧化铝生产过程,还有一些来源于湿法炼锌过程产出的浸出渣。富镓煤矿燃烧产生的粉煤灰、镓产品工业生产废料等二次资源也是镓提取的重要来源。根据美国地质调查局发布的数据显示2019年全球初级镓产量仅为320 t,其中310 t源自中国,据预测2020年全球对镓的需求量将达到400 t^[4]。在未来很长一段时间内,全球对于镓的需求将持续增长,目前市场上镓的供应主要依赖于炼铝工业,炼铝工业回收镓体系已较为完备,且难以在短时间内实现镓产量的大幅提升,因此,从锌浸出渣、粉煤灰以及镓产品生产废料等二次资源中回收镓成为重要研究方向。

1 镓资源分布及应用

根据美国地质调查局2020年公布的数据,全球范围内仅铝土矿中镓的总储量就超过100万t,锌矿资源中也蕴含着一定数量的镓,但其中可采性不足10%,2010年在我国内蒙古准格尔地区发现了超大型富镓煤矿,已探明储量达到了85.7万t,远景储量更是多达310万t,彻底改变了世界镓资源分布格局^[5]。我国镓资源储量丰富,含镓矿床类型也具有多样化,凭借着丰富的铝土矿资源我国成为镓生产大国,除此以外,在镓产品生产过程中产生的大量工业废料也成为一种重要的含镓资源^[1]。

如今金属镓应用广泛,主要集中在半导体和光电材料领域。①砷化镓作为通讯器件以及发光二极管中的关键衬底材料,其生产消费了约80%的镓金属,随着5G通讯时代的到来,砷化镓以及氮化镓分别作为第二代和第三代半导体材料的代表将有着更广的应用^[4,6]。②镓也被应用于生产铜铟镓硒(CIGS)薄膜及砷化镓薄膜太阳能电池,特别是CIGS薄膜太阳能电池已有四十多年的发展史,具有光电转换效率高、性能稳定、成本低等优点,前景广阔^[7]。③铝镓合金是一种较新的镓应用产品,在人们积极探索清洁能源的今天,它作为制氢材料受到广大研究人员的青睐^[8]。镓金属的应用越来越多元化,而且这些应用均和清洁能源、前沿科技息息相关,符合我国可持续发展的理念,相信在未来的一段时间里对于镓金属的需求将持续快速增长。

2 炼铝、炼锌副产物中回收镓

氧化铝生产过程中约有70%的镓在循环母液中富集,剩余的镓则大部分进入到赤泥中。碱性循环母液中镓的分离早期主要应用石灰乳法和分步碳酸化法^[9-10],而目前工业上主要是采用萃取法和树脂吸附法分离镓,镓的富集液再经净化后用于电解生产高纯镓。赤泥中也含有一定的镓资源,而我国每年炼铝产生的赤泥多达上亿吨,赤泥中有价金属的综合回收备受关注^[11]。

在湿法炼锌的过程中,镓会富集到浸出渣中,针对锌浸出渣的处理一般经还原焙烧后酸浸^[12],但焙烧会导致一部分镓的损失^[13],故也有直接酸浸的报道^[14],对于浸出液中的镓主要通过溶剂萃取的方式来回收。

2.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法是一种常见的分离提取方法,在冶金、化工等领域有着极为广泛的应用。其原理就是利用物质在不同的液相中溶解度的差异,使得待提取物质或是杂质从一种液相向另一种液相中转移,以此来达到分离提纯效果。

采用溶剂萃取法从铝生产的循环母液中分离镓,最早是在20世纪70年代由瑞士的一家铝厂提出,曾采用乙醚丙酮的异丁醇及苯溶液作萃取剂结果并不理想,直到萃取剂Kelex10的出现,其极强的螯合能力在强碱性环境下可以很好的实现镓的分离富集。在法国采用Kelex100、煤油、正癸醇混合萃取剂对铝循环母液进行两级萃取,最终镓萃取率可达97%^[15]。在巴西也有类似报道,从镓含量为110 mg/L的循环母液中萃取镓同样得到超过90%的镓萃取率,再通过不同浓度的盐酸反萃分离有机相中的Al和Ga^[6]。目前炼铝工业中普遍采用Kelex100作为萃取剂,但这种萃取价格比较昂贵,而且需要加入改性剂在高温下萃取1~3 h,过程中萃取剂的损失将大大提高成本。

Gupta报道了一种Cyanex 301萃取剂,可以不添加改性剂在常温下对循环母液中的镓进行萃取,而且具备良好的水解稳定性和负载能力,美中不足的是萃取流程较长且回收率偏低^[17]。Hoang从腰果壳的提取液中分离出腰果酚,经催化合成一种烷基水杨醛肟的物质,研究表明肟化化合物的结构对Ga³⁺有较好的选择性,但实验结果显示萃取率仅有80%^[18]。这种萃取剂价格低廉且对环境危害小,但萃取时间较长以及萃取率低限制了其应用,针对文中提到的对镓具有选

择性的结构可以做进一步研究,对一些镓吸附材料的制备具有一定借鉴意义。

炼锌工业中镓的溶剂萃取一般是在酸性体系中。Nishihama 报道了盐酸浸出体系中镓和铟的萃取,首先在低酸度条件下采用磷酸三丁酯(TBP)萃取剂进行除杂,再采用 D2EHPA 为萃取剂对溶液中的镓、铟和锌进行多级逆流萃取^[19]。这种萃取方法对铟的回收表现更为突出,回收率可达 99%,溶液中的锌也能以高纯度回收。Liu 报道了采用三辛基癸胺(N235)和磷酸三丁酯(TBP)萃取剂对除铁后的草酸浸出液中的 Ga(III)和 Ge(IV)进行协同萃取^[20]。N235 萃取剂在工业上被广泛应用,成本低而且萃取效率高,TBP 在萃取过程中起到协同作用,这种萃取体系在镓和锗回收方面表现优异,需要注意的是在萃取之前需要先对溶液进行除铁。

2.2 树脂吸附法

树脂吸附法可用于低浓度离子的分离,主要依靠树脂上分布的特殊活性基团对离子进行交换或吸附,从而实现在不破坏原有工艺的基础上对一些金属离子进行选择分离。

对于碱性循环母液中镓的吸附已有大量的研究报告,也有工业实践的应用。Rao 报道了一种含有羟肟酸官能团的树脂,可用于从循环母液中同时吸附 Ga 和 V,再通过不同浓度盐酸分别解吸^[21]。有文献报道了氨基肟树脂(LSC700)通过化学吸附分离镓,LSC700 的酰胺肟基可与 $[Ga(OH)_4]^-$ 的氧之间发生配位^[22]。Ramasami 对异羟肟酸树脂 Ga 的负载量、吸附动力学、酸碱稳定性及循环性能进行研究,研究表明,这种树脂在选择性、酸碱稳定性以及循环性能上均表现良好,可在极短时间完成吸附,而且以丙烯酸作为共聚物基体中的稀释剂,可以提高树脂的粒径和稳定性^[23-24]。

而对于赤泥中镓的回收一般采用酸浸,然后在酸性体系采用树脂吸附回收镓。Lu 采用盐酸浸出赤泥,经除铁处理后在酸液中以 LSD-396 树脂吸附回收镓,在最佳条件下 Ga 的浸出率为 94.77%,但该树脂的吸附率仅为 59.84%^[25]。Ujaczki 研究发现草酸相比盐酸、硫酸、硝酸等对赤泥中镓的浸出率更高,采用 HY 沸石对草酸浸出液中的 Ga 进行吸附,受其他浸出物的影响吸附率仅为 16%^[26]。赤泥浸出液多为酸性体系而且成分复杂,目前来看一些树脂或其他吸附剂的吸附效果并不理想。

采用树脂吸附法可以高效地从循环母液中分离出镓,这种方法在工业上已得到广泛应用,但仍存在缺陷。目前来看,这些树脂的吸附率不够理想而且价

格昂贵,树脂的使用寿命也是一个问题。赤泥中有价金属的回收研究集中在酸性体系,酸性复杂体系下镓选择性吸附树脂的研发是一个难点。

2.3 浸渍树脂法

浸渍树脂法就是以大孔树脂作为基体,将合适的萃取剂通过浸渍的方式与之相结合,得到的浸渍树脂兼备了树脂吸附的高效性以及萃取剂的选择性,近年来在稀有金属以及贵金属离子的吸附中有着越来越多的应用^[27]。

万媛媛等以大孔树脂(HZ803)作为基体,选用 Cyanex 923 作为萃取剂制备了浸渍树脂进行盐酸体系中镓吸附的研究,在模拟的二元体系中 Ga 相对 Cu、Zn 有着较好的选择性,但相对铁的选择性不佳,这和萃取剂的选择有一定关系^[28]。简单的浸渍制备的浸渍树脂仍会存在萃取剂流失的问题,如何提高该树脂的稳定性是一个研究热点。徐翠萍等在浸渍树脂制备的基础上采用 PVA(聚乙烯醇)对其进行包覆,以 P204 和 P507 为萃取剂的包覆浸渍树脂可对硫酸体系中的 Ga(III)进行选择吸附,其循环性能得到很大改善^[29]。以 Kelex100 为萃取剂制备的浸渍树脂已在炼铝工业开展镓回收的工业化,但这种树脂循环使用的不稳定性仍是限制其进一步推广的重要原因^[29]。

2.4 离子印迹法

离子印迹法是一种极具前景的高选择性吸附方法,通过有机合成可在不同的载体上为目标离子“量身定制”印迹空穴,一般制备得到的印迹聚合物仅对目标离子特异性吸附,可用于复杂体系中离子的选择性回收^[30]。

朱龙等采用有序的硅基介孔材料作为基体,将五倍子单宁交联至其三维结构中,通过其酚羟基和 $[Ga(OH)_4]^-$ 发生配位作用进行吸附,最大吸附容量可达到 286.5 mg/g 且 6 次循环实验结果稳定^[31]。张朝晖等以 Ga^{3+} 作为模板离子采用沉淀聚合法制备了对其具有高选择性的 MIPs 印迹聚合物,通过与不加 Ga^{3+} 模板的空白聚合物作对比表明其特异性吸附性能良好,吸附率可以达到 97.36%^[32]。离子印迹法制备得到的吸附剂相比其他吸附剂具有专一吸附性,其制备工艺也越来越简单且完善,在未来一段时间仍将是吸附剂研究热点。

3 粉煤灰中回收镓

煤炭资源中也有着镓的分布,内蒙古准格尔地区发现的超大型含镓煤矿中镓的平均含量可以达到

44.8 $\mu\text{g/g}$ ^[33]。煤炭燃烧生成的粉煤灰成为了工业废渣,在2014年的时候我国粉煤灰的总堆积量就超过了30亿t^[34]。从粉煤灰中分离提取镓及其他有价金属既能够实现经济价值同时又可以解决工业废渣带来的污染和占地问题^[34]。粉煤灰的综合回收主要以铝冶炼为主体,一般要进行焙烧活化预处理,破坏铝硅的玻璃体晶格后再采用酸浸(碱性浸出报道较少),最后采用溶剂萃取或吸附剂吸附从溶液中回收镓^[35]。

3.1 酸浸法

酸浸法又分为直接酸浸和焙烧-酸浸。王永旺等

报道了不同种类的酸对粉煤灰中镓浸出的效果,研究表明盐酸相比硫酸和硝酸浸出效果更佳^[36]。白光辉等采用HCl直接浸出粉煤灰,镓的浸出率仅为44%左右^[37]。许立军等对粉煤灰中提取氧化铝的酸浸工艺做出总结,其中“一步酸溶法”能够实现粉煤灰中多种有价金属的综合回收,其工艺流程图如图1所示,最终产品除了冶金级氧化铝外还包括碳酸锂、镓等,采用盐酸浸出酸气易得到回收^[38]。“一步酸溶法”具有流程短、成本低、综合回收率高而且对环境污染小的特点,极具发展前景,目前已由神华集团在准格尔地区开展工业化^[39]。

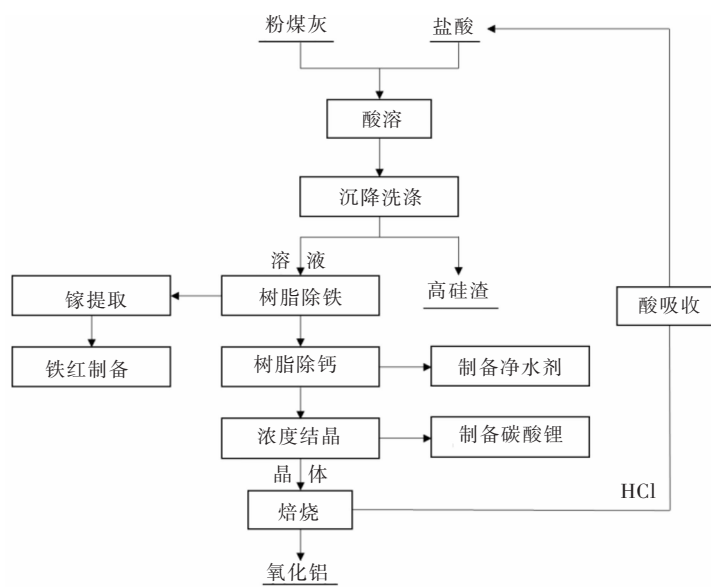


图1 “一步酸溶法”工艺流程^[38]

Fig. 1 "One-step acid solution" process flow^[38]

3.2 溶剂萃取法

经焙烧活化后的粉煤灰一般采用硫酸或盐酸浸出。Zhao报道了中性萃取剂P204、P507、Cyanex 272对粉煤灰硫酸浸出液中各金属离子的萃取行为,其中采用萃取剂P507可有效地萃取出溶液中的Fe(III)和Ti(IV),然后在pH为2.4~2.6, Cyanex 272可与Ga(III)形成配合物,对镓的萃取率达到81.7%^[40]。Ahmed报道了在盐酸体系下采用Cyanex 921作为萃取剂分离镓,在最优条件下回收率可达93%^[41]。对于粉煤灰除了焙烧预处理之外一般还需要进行磁选除铁,否则大量的铁进入到浸出液中将不利于镓的萃取分离。

3.3 聚氨酯泡沫塑料法

聚氨酯泡沫塑料(PU)是一种具有多孔性的吸附材料,吸附率高且易解吸,更重要的是可循环使用,常用在污水处理领域^[42]。王莉平等报道了在粉煤灰盐酸

浸出体系中采用聚氨酯泡沫塑料对镓进行吸附,研究发现在较优条件下镓的吸附率高于98%,静态吸附容量为46.7 mg/g,而且溶液经过除铁后其他离子对镓的吸附几乎不影响^[43]。聚氨酯泡沫塑料还可以对萃取剂或是螯合剂进行负载,进一步改性处理将大大提高其吸附选择性,以这种材料为载体可开发更多高选择性的吸附材料,但目前聚氨酯泡沫塑料法更多报道集中在实验室研究。

4 镓产品生产废料中回收镓

尽管我国有着丰富的原生镓资源,但是其品位低且分散难于提取,自从人们发现镓的真正价值以来就开始着手再生镓的回收研究。据统计,可回收的含镓的废弃物,主要是砷化镓生产废料,占据80%左右,全球每年用于生产砷化镓的镓的消耗量超过200 t,

经过单晶生长、切割、研磨、抛光等过程,最后的成品率其实很低,一般低于 15%,因此会产生大量高品位砷化镓废料,成为镓提取的重要资源^[10]。目前,砷化镓废料的回收工艺主要包括酸浸法、碱浸法、真空高温分解法。

4.1 酸浸法

砷化镓的化学性质稳定, Lee 报道了不同种类酸对砷化镓废料的浸出效果, 研究发现仅硝酸表现出良好的浸出效果, 进一步研究发现硝酸浸出砷化镓是一个自催化反应, 反应生成的 NO_2 能够加快反应提高浸出率^[44]。Chen 采用 HNO_3 浸出砷化镓废料, 采用 D2EHPA 萃取剂进行萃取, 经 H_2SO_4 反萃可回收 80% 的镓^[45]。针对酸性浸出液中砷的处理, Hu 报道了向硝酸浸出液中加入 Na_2S 选择性沉淀其中的 As, 在较优条件下 As 和 Ga 的沉淀率分别为 98.5% 和 1.5%^[46]。黄凯等也报道了向含砷和镓的溶液中通入 H_2S 或加 Na_2S 选择性沉淀砷, 除砷后电解提纯可得纯度为 99.99% 的镓^[47]。

酸浸法可以有效地对废料中的镓和砷进行回收, 缺陷就是采用硝酸浸出过程中如果氧化电位控制不好则会产生剧毒气体砷烷 (AsH_3), 也存在副反应产生氮氧化物污染环境、腐蚀设备严重等问题, 且在除砷时须严格控制操作参数, 否则易造成大量镓入渣损失^[48]。

4.2 碱浸法

碱浸法能够解决酸浸过程中产生有毒气体以及腐蚀设备问题, 但常规碱浸效果不佳, 一般需要在反应过程加入氧化剂。陈辉等报道了砷化镓污泥碱浸回收镓的研究, 其工艺流程图如图 2 所示, 可以实现其中 95% 的镓回收^[49]。这种方法相比酸浸法在后段镓电解工序少了大量的酸碱调整, 而且还具有操作简单、对设备要求低, 操作环境好等优点, 随着研究深入有望进入工业实践。

4.3 真空高温分解法

真空高温分解法主要是利用高温下镓和砷的饱和蒸气压不同从而实现镓与砷的分离。刘大春等采用真空冶金的方法对砷化镓生产废料进行镓回收的研究, 研究发现, 在温度为 1 173 K、真空度为 1 Pa 条件下能够获得纯度为 99.9% 的镓, 主要存在的问题是镓的回收率较低, 且砷挥发时会带走一部分镓导致损失^[50]。胡亮等也对真空高温分解法进行报道, 镓的回收率仅为 89%, 但纯度可达到 99.99%^[10]。

这种方法流程简单、无废水废气的产生, 同时能够将砷以单质的形式回收, 但该方法对设备的要求

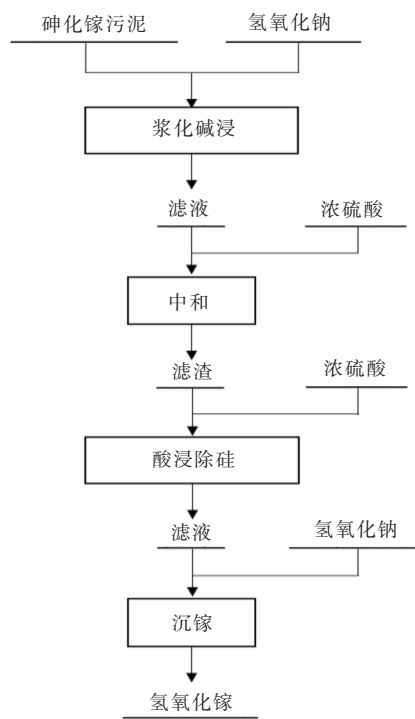


图 2 砷化镓污泥碱浸工艺流程

Fig. 2 Alkaline leaching process of Gallium arsenide sludge

高, 对所处理的废料成分要求相对苛刻。随着加工技术的优化, 废料中 GaAs 含量也会越来越低, 成分也更加复杂, 这种方法的经济效益将会下降^[10]。

4.4 生物法

生物冶金主要用于处理低品位、难处理的矿产资源, 相比传统冶金具有能耗低、投资少、无污染等优点, 在世界范围内已得到广泛应用^[51]。目前, 采取生物法从砷化镓废料中回收镓的研究较少。Maneesuwannarat 通过从镉、砷污染的土壤中筛选出细菌 Pad I 和 NKS III, 分别在 15 d 和 30 d 后实现 63%~81% Ga 的浸出, 进一步研究发现浸出的关键在于细菌产生的 funkei 纤维素酶, 这种酶可在弱碱性条件分解 GaAs^[52]。这种方法处理砷化镓实现了对现有工艺的突破, 目前的研究表明浸出率方面表现不错, 但也有生物法处理周期长的缺点, 需要开展更多的研究来完善。

5 结语与展望

我国作为镓消费大国, 未来在光电、微电等领域对镓将有着更为巨大的需求, 特别是 5G 通讯技术的推广需要大量 GaN 产品支撑。我国又是镓生产大国,

供应着世界上超过90%的镓,目前镓主要是以副产物形式从炼铝、炼锌工业中回收,很难对其通过工艺调整来实现镓产量的大幅提升,因此从粉煤灰、镓产品生产工业废料中回收镓可用于缓解未来镓金属的供需矛盾。

目前镓回收方法主要是从酸性或碱性溶液中进行溶剂萃取或是吸附剂的吸附,2种方法均已在炼铝、炼锌生产中开展工业化应用,但萃取剂的流失以及离子交换树脂中毒问题依然存在,未来研究的侧重点应集中在开发高效、廉价、稳定的萃取剂,树脂的改性或是其他吸附剂如离子印迹聚合物、聚氨酯泡沫塑料用于提升选择性与循环的稳定性也是重要的研究方向。除此以外,对于镓产品生产工业废料中GaAs、GaN的高效清洁提取应投入更多的研究,对于GaAs废料的处理目前碱法回收更具前景,而废弃LED中GaN的回收需要得到更多关注。

参考文献:

- [1] 敦妍冉,荆海鹏,洛桑才仁,等.全球镓矿资源分布、供需及消费趋势研究[J].矿产保护与利用,2019,39(5):9-15.
- [2] LU F, XIAO T, LIN J, et al. Resources and extraction of gallium: A review[J]. Hydrometallurgy, 2017,174: 105-115.
- [3] 单麟天.国内外镓资源、提取、应用及供需状况——攀枝花矿提镓的可行性研究[J].钢铁钒钛,1992(2):44-52.
- [4] 赵汀,秦鹏珍,王安建,等.镓矿资源需求趋势分析与中国镓产业发展思考[J].地球学报,2017,38(1):77-84.
- [5] 张云峰,郭昭华,池君洲,等.金属镓的资源分布情况及应用现状[J].中国煤炭,2014,40(增刊1):36-38.
- [6] 周春锋.LEC 砷化镓单晶生长技术[D].天津:天津大学,2009.
- [7] 梁传志,王朝霞,郭梁雨.铜钢镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池发展概述[J].建设科技,2015(18):50-57.
- [8] 赵飞燕,张小东.铝镓合金制氢技术研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2020(1):60-65.
- [9] 段国义.富集—电解法回收氧化铝循环母液中镓的电流效率及杂质影响问题研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [10] 胡亮.砷化镓真空热分解过程研究[D].昆明:昆明理工大学,2014.
- [11] 赵艺森.拜耳法赤泥中镓的回收工艺研究[D].太原:中北大学,2019.
- [12] 蔡江松.湿法炼锌浸出渣中镓的回收工艺及机理研究[D].长沙:中南大学,2002.
- [13] 韦文宾,何启贤.从湿法炼锌浸出渣中回收镓的试验研究[J].湿法冶金,2008(2):103-105.
- [14] 尹朝晖.从丹霞冶炼厂锌浸出渣中综合回收镓和锗[J].有色金属,2009,61(4):94-97.
- [15] 骆群,黎正夫,马武权.碱性介质萃取镓的进展[J].贵州大学学报(自然科学版),1985(2):163-171.
- [16] BORGES P P, MASSON I O C. Solvent extraction of gallium with kelex 100 from Brazilian weak sodium aluminate solution [J]. Minerals Engineering, 1994,7(7): 933-941.
- [17] GUPTA B, MUDHAR N, TANDON S N. Extraction and separation of gallium using cyanex 301: its recovery from Bayer's liquor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005,44(6): 1922-1927.
- [18] HOANG A S, NGUYEN H N, QUOC BUI N, et al. Extraction of gallium from Bayer liquor using extractant produced from cashew nutshell liquid[J]. Minerals Engineering, 2015,79: 88-93.
- [19] NISHIHAMA S, HIRAI T, KOMASAWA I. Separation and recovery of gallium and indium from simulated zinc refinery residue by liquid-liquid extraction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999,38(3): 1032-1039.
- [20] LIU F, LIU Z, LI Y, et al. Recovery and separation of gallium(III) and germanium (IV) from zinc refinery residues : Part II: Solvent extraction[J]. Hydrometallurgy, 2017,171: 149-156.
- [21] RAO K S, SARANGI D, DASH P K, et al. Preferential extraction of gallium from Bayer liquor using ion exchange chelating resin containing hydroxamic acid functional group[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2003,78(5): 555-561.
- [22] ZH AO Z, LI X, CHAI Y, et al. Adsorption performances and mechanisms of amidoxime resin toward gallium(III) and vanadium (V) from Bayer liquor[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015,4(1): 53-59.
- [23] SELVI P, RAMASAMI M, SAMUEL M H P, et al. Gallium recovery from Bayer's liquor using hydroxamic acid resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004,92(2): 847-855.
- [24] SELVI P, RAMASAMI M, SAMUEL M H P, et al. Recovery of gallium from Bayer liquor using chelating resins in fixed-bed columns[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004,43(9): 2216-2221.
- [25] LU F, XIAO T, LIN J, et al. Recovery of gallium from Bayer red mud through acidic-leaching-ion-exchange process under normal atmospheric pressure[J]. Hydrometallurgy, 2018,175: 124-132.
- [26] UJACZKI É, COURTNEY R, CUSACK P, et al. Recovery of gallium from bauxite residue using combined oxalic acid leaching with adsorption onto zeolite HY[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019,5(2): 262-274.
- [27] 杜志林.浸渍树脂自锌矿渣中提取镓的工艺研究[D].烟台:鲁东大学,2019.
- [28] 万媛媛.含磷浸渍树脂吸附盐酸体系中 Ga(III)/In(III)的研究[D].烟台:鲁东大学,2019.
- [29] 徐翠萍.酸性含磷溶剂浸渍树脂自硫酸体系中吸附分离 Ga(III)[D].烟台:鲁东大学,2017.
- [30] 孔德隆.离子印迹吸附材料的制备及其分离性能研究[D].北京:北京化工大学,2018.
- [31] 朱龙.三维离子印迹介孔硅基材料的构筑及对镓、镓吸附行为的研究[D].大连:辽宁大学,2019.
- [32] 张朝晖,张华斌,胡宇芳,等.镓离子配合物印迹聚合物的研制及吸附性能研究[J].化学通报,2011,74(1):72-77.
- [33] 赵彬.高铝粉煤灰提取镓的工艺研究[D].邯郸:河北工程大学,2016.
- [34] 段艳文,王培根,王震,等.粉煤灰中镓的提取研究现状[J].安徽化工,2016,42(1):12-14.
- [35] 张小东,赵飞燕.粉煤灰中镓提取与净化技术的研究[J].煤炭技术,2018,37(11):336-339.
- [36] 王永旺.准格尔地区粉煤灰中镓的浸出率影响因素研究[J].世界地质,2014,33(3):730-734.

- [37] 白光辉,滕玮,孙亦兵,等. 粉煤灰酸法提镓探索研究[J]. 应用化工, 2008(7): 757-759.
- [38] 许立军,王永旺,陈东,等. 粉煤灰酸法提取氧化铝工艺综述[J]. 无机盐工业, 2019,51(4): 10-13.
- [39] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究[J]. 煤炭工程, 2015,47(7): 5-8.
- [40] ZHAO Z, CUI L, GUO Y, et al. Recovery of gallium from sulfuric acid leach liquor of coal fly ash by stepwise separation using P507 and Cyanex 272[J]. Chemical Engineering Journal, 2020,381: 122699.
- [41] AHMED I M, ISMAIL Z H, HAMED M M. Extraction and separation of Ga(III) from hydrochloric acid solution by Cyanex-921 in sulfonated kerosene[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018,317(2): 969-976.
- [42] 刘益军,孙丽伟. 聚氨酯泡沫塑料在环保领域的研究和应用进展[C]//中国聚氨酯工业协会第十八次年会论文集,上海:中国聚氨酯工业协会,2016.
- [43] 王莉平,刘建,崔玉卉. 聚氨酯泡沫塑料法从粉煤灰中回收镓研究[J]. 应用化工, 2014,43(5): 868-870.
- [44] LEE H S, NAM C W. A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap[J]. Hydrometallurgy, 1998,49(1/2): 125-133.
- [45] CHEN W T, CHU Y C, WEI J M, et al. Gallium and arsenic recovery from waste gallium arsenide by wet refined methods[J]. Advanced Materials Research, 2011,194/195/196: 2115-2118.
- [46] SHAO-HUA HU A X B H. Resource recycling of gallium arsenide scrap using leaching-selective precipitation[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015,34(2): 471-475.
- [47] 黄凯. 从砷化镓工业废料中回收镓和砷的方法: CN 1693492A[P]. 2005-11-9.
- [48] 熊平. 一种砷化镓污泥中镓的分离回收方法: CN 108004409 A [P]. 2018-05-08.
- [49] 陈辉,殷亮,熊平,等. 从砷化镓污泥中回收镓的实验研究[J]. 广东化工, 2018,45(10): 87-88.
- [50] 刘大春,杨斌,戴永年,等. 真空法处理砷化镓废料回收镓的研究[J]. 真空,2004(3):18-20.
- [51] 邱冠周,刘学端. 用生物技术的钥匙开启矿产资源利用的大门[J]. 中国有色金属学报, 2019,29(9): 1848-1858.
- [52] MANEESUWANNARAT S, VANGNAI A S, YAMASHITA M, et al. Bioleaching of gallium from gallium arsenide by *Cellulosimicrobium funkei* and its application to semiconductor/electronic wastes[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016,99: 80-87.

(上接第 24 页)

- [56] VINCENT R, ERIC MEUX, SEBASTIEN D, et al. Hydrometallurgical treatment for valuable metals recovery from spent Co/Mo/Al₂O₃ catalyst. I. improvement of soda leaching of an industrially roasted catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(9):5295-5306.
- [57] 张智,高严,刘玉珍. 含钼加氢精制废催化剂中金属钼的回收工艺研究[J]. 辽宁化工, 1998, 4:58-60.
- [58] CHOI I H, KIM H R, MOON G, et al. Spent V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst processing for valuable metals by soda roasting-water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175:292-299.
- [59] KAR B B, DATTA P, MISRA V N. Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery[J]. Hydrometallurgy, 2004, 72: 87-92.
- [60] HUANG S B, ZHAO Z W, CHEN X Y et al. Alkali extraction of valuable metals from spent Mo-Ni/Al₂O₃ catalyst[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 46:109-116.
- [61] 胡建锋,朱云,胡汉. 从废催化剂中综合提取钒和钼[J]. 稀有金属, 2006(5):711-714.
- [62] MIHASHI T, MOTOMURA H, TAKEUCHI H. Recovering processes of valuable metals from spent petroleum hydrodesulphurisation catalysts. Japan: 57022119[P]. 1982.
- [63] HO E M. Recovery of metals from spent catalysts[D]. Honours Thesis, Murdoch University, Perth, Australia, 1992.
- [64] HONG I K, KYUNG H P, DEVABRATA M. Influence of sulfuric acid baking on leaching of spent Ni-Mo/Al₂O₃ hydro-processing catalyst[J]. Hydrometallurgy, 2009, 98:192-195.
- [65] ILHAN S. Extraction of molybdenum, nickel and aluminium from spent Ni-Mo hydrodesulphurization (HDS) catalyst in oxalic acid solutions[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2020, 59:26-35.
- [66] 刘润静,李小云,郭春. 从钴-钼废催化剂中回收钼的研究[J]. 无机盐工业, 1996(2):34-36.
- [67] 陈兴龙,肖连生,徐劼,等. 从废石油催化剂中回收钒和钼的试验研究[J]. 矿冶工程, 2004(3):47-49.
- [68] YE X L, GUO S H, QU W W, et al. Microwave sodium roasting (MWSR) spent HDS catalysts for recovery Mo and in situ sulfur fixation[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 97:146-157.
- [69] YARAS A, ARSLANOGLU H. Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent[J]. Separation Science and Technology, 2019, 1-12.
- [70] PARKINSON G, ISHIO S. Recyclers try new ways to process spent catalysts[J]. Chemical Engineering, 1987, 94:25-31.
- [71] ZHANG J L, YANG C, CHEN Y Q, et al. Efficient phase transformation of γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃ in spent hydrodesulphurization catalyst by microwave roasting method [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58:1495-1501.