

文章编号:1673-9981(2021)01-0077-04

# 镓的提取分离技术现状及发展趋势\*

张魁芳, 刘志强, 陈少纯

广东省科学院稀有金属研究所



**摘要:** 稀散金属镓是当代高新技术领域的重要基础支撑材料。近年来,随着我国对高新技术产业的大力发展,镓的战略地位将更显突出,镓资源的开发利用受到广泛关注。本文针对镓的提取分离技术现状及发展趋势开展相关评述,并进行了总结与展望。

**关键词:** 镓;提取分离;技术现状;发展趋势

**中图分类号:** TF843.1

**文献标识码:** A

**引文格式:** 张魁芳, 刘志强, 陈少纯. 镓的提取分离技术现状及发展趋势[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(1): 77-80.

ZHANG Kuifang, LIU Zhiqiang, CHEN Shaochun. Current status and development trend of gallium extraction and separation technology[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(1): 77-80.

稀散金属镓是重要的战略资源,目前全世界年消耗的稀散金属约达 3200~4000 t/a,其中镓占较大比重。以镓金属为基体制备的一系列化合物半导体材料、电子光学材料、新型功能材料、特殊合金及有机金属化合物等,是当代电子计算机、通讯、宇航、新能源、医药卫生及军工等高新技术领域的重要基础支撑材料。近年来,国家致力于旧产业转型升级,积极发展先进装备制造业和高新技术产业,信息网络、集成电路、新能源、新材料、生物医药等新兴产业将培育成主导产业,推动移动互联网、云计算、大数据、物联网等与现代产业相结合成为新兴业态,都刺激了对金属镓的需求。随着我国对高新技术产业的大力发展,镓的战略地位将更显突出。

## 1 我国镓资源利用现状

我国矿产资源优势明显,镓储量居世界首位。镓作为一种伴生金属,自然界没有独立的镓矿床,主要以伴生形式存在于铝土矿、铅锌矿等矿床中<sup>[1-2]</sup>,其

含量很低,直接回收成本高、无经济性,多作为副产物在主金属冶炼过程提取回收,如铝土矿生产氧化铝过程中的铝酸钠母液、煤矿燃烧过程的煤烟灰、铅锌矿湿法炼锌过程的浸出渣等<sup>[1,2]</sup>。目前,我国铝土矿生产氧化铝过程回收镓体系已相对成熟,其中原生镓约 90%是从铝土矿生产氧化铝过程的碱性体系提取得到<sup>[3]</sup>,而其他镓资源未得到有效利用。近年来,随着铝产量的相对饱和和产能过剩,导致我国镓产量难以提升,甚至受到影响。未来镓需求量的大幅提升,其供应需求缺口将越来越大。为此,从铅锌矿、煤矿等伴生镓资源中回收镓已受到广泛关注。

## 2 镓提取技术研究现状

由于火法冶金过程效率不高,同时对环境有很大的不利影响,目前已逐渐被湿法工艺所替代。镓资源的湿法提取工艺:首先采用硫酸浸出方式将镓浸出进入溶液中,然后再从含镓溶液中分离富集镓。如铅锌矿中镓的回收,目前世界范围内 80%的镓是通

收稿日期:2020-11-23

\* 基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51704081);

作者简介:张魁芳(1990-),男,江西赣州人,硕士,高级工程师,主要研究方向为有色金属冶金,Email: zhangkuifang@163.com

过湿法炼锌得到的,湿法炼锌又以焙烧-浸出-净化-电积流程为主,在此流程下铅锌矿中伴生的镓与杂质金属共同进入锌冶炼渣中.为此,锌冶炼渣作为湿法炼锌副产物,是提取铅锌矿中伴生镓的重要冶金原料.为与主金属湿法硫酸体系工艺配套并确保镓浸出率,浸出过程采用较高浓度的硫酸.由于镓在矿物中品位低且矿物中共生大量杂质金属,导致得到的浸出液酸度高、镓浓度低、杂质离子种类多且含量高,使得镓提取难度明显增加.

目前,从硫酸溶液中提取分离镓的主要方法有:电解法、单宁沉淀法、微乳液法、离子交换法和溶剂萃取法等.其中电解法和单宁法效率较低,且电解过程需分别用到浓盐酸和汞齐,对人和环境危害较大;微乳液膜法,能保证较高的镓萃取率和选择性,但制备稳定性强的微乳较为复杂,体系较难稳定,成本较高;离子交换法,受离子交换树脂材料性质限制,研究集中在弱酸或碱性体系,酸性体系下的镓提取应用受到很大限制.萃取分离是从溶液中分离提取镓研究较多的方法,常用镓萃取剂类型可分为中碱性萃取剂、酸性螯合类萃取剂、普通酸性萃取剂等三类.

中碱性萃取剂包括 N235, TBP, 正丙醇等<sup>[4-8]</sup>.中碱性萃取将镓以阴离子或中性分子的形式萃取进入有机相中,由于浸出液中  $\text{SO}_4^{2-}$  阴离子难以与镓离子形成配合物,需加入酒石酸、氯离子、硫氰酸铵等络合剂,这增加了工序的复杂程度和生产成本,且可能对于主金属锌的电解造成负面作用,导致萃取后液无法返回主系统回收锌.

酸性螯合类萃取剂包括羟肟酸类和氧肟酸类,如 YW100, H106, G315 和 G3815 等<sup>[9-13]</sup>. H106 和 YW100 是我国较早提出应用的镓萃取剂,对镓具有较好的萃取能力和萃取选择性,但由于 H106 的凝固点较高、YW100 的水溶性大等性能缺陷,应用受到限制.针对 H106 和 YW100 萃取剂的局限性,王海北等人<sup>[11-13]</sup>在此基础上改进合成了 G315 和 G3815 萃取剂,从一定程度上克服了凝固点较高、水溶性大的弊端,获得较好的镓萃取应用效果.

普通酸性萃取剂包括磷酸酯类萃取剂(P507 和 P204)、羧酸类萃取剂 CA-100 及磷酸苯酯萃取剂等<sup>[14-19]</sup>, P507, P204 和 CA-100 仅适用于较低酸度范围萃取镓.王秀艳等人<sup>[14]</sup>的研究结果表明,在  $\text{pH} \geq 3.5$  的硫酸体系中 CA-100 能完全萃取镓,但萃取过程平衡时间较长约 40 min.张魁芳等人<sup>[15-17]</sup>

对 P507 和 P204 萃取镓的过程开展了研究并发现:控制  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度在 5 g/L 以下,可获得较好的镓萃取率;随着酸度继续提升,萃取率显著降低.由于低酸度萃取过程会导致大量杂质离子共萃进入有机相中,因此需进一步洗涤、反萃分离,造成镓选择性不强.在此基础上张魁芳等人<sup>[18-19]</sup>研究合成出了磷酸苯酯萃取剂,结果表明:磷酸苯酯萃取剂中芳香基的共轭效应,使得其应用酸度在 P507 和 P204 的基础上得到了很大提升,实现了直接从高浓度硫酸浸出液中萃取分离回收镓,但仍存在萃取共萃铁较严重、富集比不高等问题.

溶剂萃取法已基本能实现从硫酸溶液中选择性提取镓,但该萃取过程仍无法克服低浓度金属液液萃取过程中普遍存在的萃取过程时间长、富集比不高、有机相稳定性差、水溶性及有机污染等弊端,在很大程度上影响了镓资源的绿色高效利用及工业化提取.

### 3 镓提取技术发展趋势

近年来,固相萃取技术在离子的富集分离、药物分析、环境安全等领域得到了快速发展.与溶剂萃取相比,固相萃取把溶剂萃取的高选择性和离子交换的简便、高效环保相结合,有效弥补了溶剂萃取过程中分相困难、有机污染严重、萃取相比过大等弊端,尤其适用于提取低浓度金属离子,已成为未来绿色冶金分离领域极具潜力的提取技术之一.固相萃取技术主要包括萃淋树脂技术、分子印迹技术、新型螯合树脂技术等.

萃淋树脂技术<sup>[20-21]</sup>是将镓萃取剂固定至大孔聚合物载体上进行萃取的技术,根据制备过程原理方法的不同分为浸渍树脂技术和 Levextrel 树脂技术,其中 Levextrel 树脂技术可获得粒度、热稳定性、化学结构等物化性能相异的萃淋树脂,其可控性更强,是萃淋树脂技术的发展方向.该技术以特定萃取剂为目标,在交联剂、引发剂、致孔剂存在的条件下,发生悬浮聚合反应,从而与功能单体共同聚合成高分子聚合物树脂.

分子印迹技术<sup>[22-25]</sup>又称分子烙印技术,是一种有效的在高度交联、刚性的聚合物母体中引入特定分子镓结合位点的技术.该技术以特定的镓目标分子作为模板分子,在交联剂、引发剂存在的条件下,与结构具有互补的功能单体通过一定的方法形成的

对目标分子具有特异识别位点、空间匹配结构和高选择性结合的高分子聚合物,洗去镓模板分子后,在聚合物上留下了一定大小和形状的空穴,并且对该镓模板分子具有选择识别性的技术,被形象的比喻为制造“分子钥匙”的“人工锁”的方法。

新型螯合树脂技术<sup>[26-28]</sup>是将对镓有特殊螯合功能的有机基团,通过有机合成的方式接枝到树脂载体表面,从而得到新型螯合树脂.这些功能基团能与金属镓离子通过螯合方式形成配合物,在合适的条件下又能将配合的镓离子释放出来,从而提高树脂的选择性和吸附容量,大大提高了树脂吸附效率与传质速度。

## 4 结 语

近年来,镓的固相提取技术得到了快速的发展与进步,其前景与潜力广阔,将有望开启镓资源高效提取利用的新局面.同时,随着我国绿色冶金和可持续发展行业规划的不断实施,面向低浓度金属的高效固相提取技术将是未来绿色冶金学科的重要发展方向之一,符合社会发展需求和未来科技发展方向。

## 参考文献:

- [1] 翟秀静,吕子剑. 镓冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2009:34-40.
- [2] 翟秀静,周亚光. 稀散金属[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2008.
- [3] 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.
- [4] 普世坤,严云南,兰尧中. 从镓—锗精矿中回收镓的试验研究[J]. 湿法冶金, 2012, 31(5): 300-302.
- [5] 王生军. 电炉法生产黄磷电尘灰中稀散元素镓的提取[D]. 昆明:昆明理工大学, 2009.
- [6] 刘建,闫英桃,赖昆荣. 用TBP从高酸度盐酸溶液中萃取分离镓[J]. 湿法冶金, 2002, 21(4): 189-191.
- [7] 冯雅丽,王宏杰,李浩然,等. 采用熟化—浸出—萃取法从黄磷电炉电尘浆中提取镓[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2008, 39(1): 86-91.
- [8] 李玉玲,司学芝,刘东,等. 罗丹明B—正丙醇—氯化钠体系析相萃取分离和富集镓(Ⅲ)[J]. 冶金分析, 2012, 32(3): 77-79.
- [9] 肖华利. 从萃铟余液中回收镓的工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31(2): 5-7.
- [10] 周太立,钟祥,郑隆鳌. 全萃取法从锌系统中回收铜、

锗、镓[J]. 稀有金属, 1980(1): 22-28+81.

- [11] 蒋应平,赵磊,王海北,等. 从高压浸出镓锗液中回收镓锗的试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2012, 30(6): 25-27.
- [12] 王海北,林江顺,王春,等. 新型镓锗萃取剂 G315 的应用研究[J]. 广东有色金属学报, 2005, 15(1): 8-11.
- [13] 林江顺,王海北,高颖剑,等. 一种新镓锗萃取剂的研制与应用[J]. 有色金属, 2009, 61(2): 84-87.
- [14] 王秀艳,王雨东,金文旭. 在硫酸介质中仲壬基苯氧基乙酸萃取镓(Ⅲ)的机制研究[J]. 吉林师范大学学报:自然科学版, 2007, 4: 35-37.
- [15] 张魁芳,曹佐英,肖连生,等. P507 从硫酸体系中萃取镓的研究[J]. 矿冶工程, 2014, 34(6): 90-93.
- [16] 张魁芳,刘志强,刘溢,等. P204 从硫酸体系萃取镓性能研究[J]. 有色金属:冶炼部分, 2020(3): 50-54.
- [17] 张魁芳,刘志强. 用 P507 从硫酸体系中萃取分离镓与铁锌离子[J]. 过程工程学报, 2014, 14(3): 427-432.
- [18] 张魁芳,刘志强,曹洪杨,等. 新型磷酸酯的合成及萃取性能研究[J]. 应用化工, 2017, 46(9): 1688-1691.
- [19] ZHANG Kuifang, LIU Zhiqiang, LIU Yi, et al. Recovery of gallium from strong acidic sulphate leach solutions of zinc refinery residues using a novel phosphate ester extractant[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 250-256.
- [20] 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.
- [21] 李华昌,周春山,符斌. 萃淋树脂技术及其在湿法冶金中的应用[J]. 有色金属, 2001, 53(1): 70-72.
- [22] 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.
- [23] 朱龙. 三维离子印迹介孔硅基材料的构筑及对铍、镓吸附行为的研究[D]. 沈阳:辽宁大学, 2019.
- [24] 宋阳. 多功能壳聚糖材料的制备及对稀散金属离子(Re(Ⅶ)、Ga(Ⅲ))吸附性能研究[D]. 沈阳:辽宁大学, 2017.
- [25] 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.
- [26] 董惟昕,张光华,朱军峰. 螯合树脂对金属离子吸附性能及应用的研究进展[J]. 陕西科技大学学报:自然科学版, 2010, 28(2): 96-99.
- [27] 郑琦. 大孔偕胺肟螯合树脂吸附分离镓钒的性能及机理研究[D]. 南宁:广西大学, 2018.
- [28] 苏玉芹,刘晓玲,张佐光. 大孔偕胺肟树脂的合成及其对镓的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2010, 10(5): 893-898.

## Current status and development trend of gallium extraction and separation technology

ZHANG Kuifang, LIU Zhiqiang, CHEN Shaochun

*Institute of Rare metals, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*

**Abstract:** Rare metal gallium is an important basic material in the contemporary high-tech field. In recent years, with the vigorous development of our country's high-tech industries, the strategic position of gallium will become more prominent, and the development and utilization of gallium resources has attracted widespread attention. The current status and development trends of gallium extraction and separation technology were reviewed with summary and outlooks.

**Key words:** gallium; extraction and separation; technology status; development trend

---