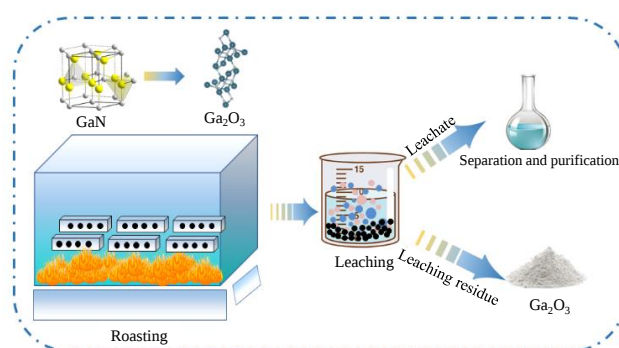


Research on recovery process and kinetics of gallium and indium from MOCVD production waste

Fu RAO^{1,2}, Xiaohong ZHENG^{1,3}, Xihua ZHANG^{2*}, Tianyi TAO¹, Hongbin CAO¹,
Weiguang LÜ¹, Zhi SUN^{1,2*}

1. Beijing Engineering Research Center of Process Pollution Control, Key Laboratory of Green Process and Engineering, Division of Environment Technology and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. WEEE Research Center, Research Center of Resource Recycling Science and Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai Collaborative Innovation Center for WEEE Recycling, Shanghai 201209, China
3. Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract: In recent years, LED has been widely used in various lighting fields because of its energy-saving and environment-friendly characteristics. As a key part of LED products, epitaxial wafers are produced by metal-organic vapor deposition (MOCVD). With the rapid development of the LED industry, green and clean recycling of MOCVD production waste has attracted much attention. In this study, the leaching behavior and kinetics of Ga and In elements from MOCVD production



waste were studied with sulfuric acid as a leaching agent. The effects of different types of leaching agents, H_2SO_4 concentration, solid-liquid ratio, leaching temperature and leaching time on the leaching efficiencies of Ga and In were systemically investigated. It was found that the leaching efficiencies of Ga and In can reach 67.50% and 91.46% under the optimal conditions of H_2SO_4 concentration of 3 mol/L, the solid-liquid ratio of 50 g/L, the temperature of 80°C, and the reaction of 120 min. The kinetics study showed that the leaching kinetics of Ga and In in the temperature range of 293.15~333.15 K was by the shrinkage core model, and the leaching process was controlled by surface chemical reaction and external diffusion mixing. At the same time, the results of XRD and SEM-EDS also confirmed the agreement with the shrinkage kernel model. The activation energies of Ga and In are 25.7 and 21.7 kJ/mol, respectively, when the leaching temperature was ranged from 293.15 K to 333.15 K. Based on the kinetics behavior of Ga and In leaching, the feasibility of enhanced roasting-acid leaching process was proposed and verified. It was found that the leaching efficiencies of Ga and In can be increased from 67.50% and 91.46% to 88.27% and 98.32%, respectively, under the enhanced roasting-acid leaching process. And gallium oxide byproducts were obtained. The findings from this research are expected to provide technical support and alternative for industrial recycling of critical metals from MOCVD production waste.

Key words: MOCVD; leaching; gallium; indium; kinetics

收稿: 2021-03-13, 修回: 2021-06-03, 网络发表: 2021-06-30; Received: 2021-03-13, Revised: 2021-06-03, Published online: 2021-06-30
基金项目: 国家科技部重点专项(编号: 2017YFB0403300; 2017YFB0403305); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51874269); 国家自然科学基金青年科学基金项目(编号: 52002371); 上海市高原学科—环境科学与工程(资源循环科学与工程)项目
作者简介: 饶富(1994-), 男, 江西省赣州市人, 硕士研究生, 环境工程专业; 通讯联系人, 张西华, E-mail: zhangxh@sspu.edu.cn; 孙峙, E-mail: sunzhi@ipe.ac.cn.

引用格式: 饶富, 郑晓洪, 张西华, 等. MOCVD生产废料中镓、铟提取工艺及其动力学研究. 过程工程学报, 2022, 22(5): 689-698.
Rao F, Zheng X H, Zhang X H, et al. Research on recovery process and kinetics of gallium and indium from MOCVD production waste (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2022, 22(5): 689-698, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.221085.

MOCVD生产废料中镓、铟提取工艺及其动力学研究

饶富^{1,2}, 郑晓洪^{1,3}, 张西华^{2*}, 陶天一¹, 曹宏斌¹, 吕伟光¹, 孙峙^{1,2*}

1. 中国科学院过程工程研究所环境技术与工程研究部, 绿色过程与工程重点实验室, 北京市过程污染控制工程技术研究中心, 北京 100190

2. 上海第二工业大学电子废弃物研究中心, 资源循环科学与工程中心, 上海电子废弃物资源化协同创新中心, 上海 201209

3. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京非金属材料与固体废物材料利用重点实验室, 矿物材料国家重点实验室, 北京 100083

摘要:近年来, LED以其节能及环境友好等特性被广泛运用于各类照明领域。作为LED产品关键部件, 采用金属有机气相沉积(MOCVD)生产外延片过程产生大量的生产废料。随着LED行业的快速发展, 绿色、清洁回收MOCVD生产废料备受关注。本研究以硫酸为浸出剂, 重点研究了MOCVD生产废料中Ga和In元素的浸出行为和浸出动力学。通过对浸出试剂种类、 H_2SO_4 浓度、固液比、浸出温度和浸出时间等参数的过程优化, 在 H_2SO_4 浓度3 mol/L、固液比50 g/L、温度80℃、反应2 h的最佳工艺条件下, Ga和In的浸出率仅为67.50%和91.46%。动力学研究表明, 在293.15~333.15 K温度范围内, Ga和In的浸出动力学符合收缩核模型, 浸出过程受表面化学反应和外扩散混合控制。同时, XRD和SEM-EDS结果也印证了符合收缩核模型。在293.15~333.15 K温度范围内, Ga和In的浸出活化能分别为25.7和21.7 kJ/mol。基于对Ga和In浸出行为的动力学分析, 提出并验证了MOCVD生产废料强化焙烧-浸出工艺的可行性。研究结果表明, 强化焙烧-酸浸工艺可以使Ga和In的浸出率分别由67.50%和91.46%提升至88.27%和98.32%, 并得到了氧化镓副产品。本研究结果有望为MOCVD生产废料的工业化资源循环提供基础数据支撑和新路径选择。

关键词: MOCVD; 浸出; 镓; 铟; 动力学

中图分类号: X76; TF843.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2022)05-0689-10

1 前言

近年来, 发光二极管灯(LED)以其节能、寿命长、环境友好等特性, 被广泛应用于指示灯、装饰灯、汽车灯、液晶背光灯及室内照明领域^[1]。据Zhu等^[2]报道, LED灯市场在2018年高达122亿美元, 预计到2030年, LED将占据74%的灯具市场份额。LED灯所采用的发光材料有砷化镓(GaAs)、磷砷化镓(GaAsP)、铝砷化镓(AlGaAs)、氮化镓(GaN)等, 其中GaN发光材料应用中最广泛。采用GaN材料制造的发光二极管能在可见光谱中发射出宽范围的波长, 从而实现高效的白光照明^[3]。从衬底材料氧化铝到LED灯制作完成, 需经过衬底制备、外延片生长、芯片制作、封装和灯具组装六道工序。其中最关键在外延片生长工序, 该阶段主要采用金属有机气相沉积(MOCVD)技术合成GaN外延片, 而未参与反应的物料被收集起来即为MOCVD生产废料。该废料中含有发光材料所必需的元素镓和铟, 其中镓通常以GaAs, GaN和InGaN的形式存在于芯片中^[4]。镓和铟对电子工业至关重要, 从工业应用中铟被归类为重要关键矿产资源^[5], 到供应链稀缺性的潜在角度镓和铟被归为战略金属^[6]。其独特的性能和有限的资源是其他材料及金属所无法替代的。日益增长的消费需求以及对镓和铟的大量需求的潜力, 引发了全球竞争^[7]。因此, 回收

MOCVD生产废料中的有价金属对保障我国战略金属供给安全具有重大意义。

从二次资源中回收镓和铟受到了业界广泛的关注, 如从粉煤灰中回收镓^[8-10]、磷烟尘回收镓^[11]、砷化镓废料中回收镓^[12-14]、锌渣中回收镓和铟^[15-17]、拜耳法渣中回收镓^[18,19]等。作为一种新兴的二次资源, MOCVD粉回收的研究相对较少。目前回收MOCVD生产废料的方法主要有火法冶金和湿法冶金技术^[20,21]。火法冶金工艺处理MOCVD生产废料通常采用真空热解工艺^[22], 该工艺在真空条件下热解GaN, 生成单质Ga和 N_2 , 在温度为1100℃、真空压力为0.01~0.1 Pa、保持时间为1 h, 镓和铟回收效率分别为93.48%和95.67%。虽然真空热解条件下工艺回收效率高, 但是该工艺传热速率慢、能耗高、对设备要求高和操作条件苛刻等缺点阻碍其发展。与火法冶金相比, 湿法冶金工艺具有成本低、产品纯度高和环境友好等特点。Swain等^[23]研究了使用酸浸法回收MOCVD生产废料, 研究发现, 相同条件下采用盐酸浸出比硫酸浸出效果更好, 在HCl为4 mol/L、固液比为25 g/L、温度为25℃、转速为400 r/min, 反应时间为1 h条件下, Ga和In的浸出率仅为40%和94%。为进一步解决酸性体系GaN浸出困难的问题, Swain等^[24]采用机械球磨对物料进行预处理, 而后采用盐酸浸出Ga和In, 其浸出率分别为90%和1.86%。此外, Chen等^[25]采用加压浸

出的方式处理 MOCVD 生产废料,在 HCl 浓度 0.25 mol/L、压力为 1.5 kPa、反应温度为 200℃、时间为 3 h 条件下,Ga 提取率可达 98.46%。然而以上的方法虽然能得到较高的金属回收率,但盐酸浸出过程对设备腐蚀严重、易产生酸雾。因此,需要开发一种对设备腐蚀性较低、环境友好且对 MOCVD 生产废料中有价金属提取效率高的清洁生产工艺。

本研究采用 MOCVD 生产废料为原料,在研究不同酸性浸出介质基础上,最终选择了经济和环境效益较好的硫酸为浸出剂。并研究了浸出过程中 MOCVD 生产废料 Ga 和 In 浸出行为和分析了 Ga 和 In 的浸出动力学,确定了 Ga 和 In 元素在浸出过程中的控制步骤。根据浸出动力学行为分析,提出并验证了强化焙烧-酸浸工艺高效回收 Ga 和 In 的可行性,为镓铟等稀贵金属资源化回收和综合利用提供了理论指导。

2 实验

2.1 材料与试剂

MOCVD 生产废料是由天津三安光电有限责任公司提供,元素组成如表 1 所示。MOCVD 生产废料的 XRD 图谱如图 1 所示,其主要物相为 GaN 和 In 单质。

表 1 MOCVD 生产废料中的元素组成

Table1 Element contents in the raw MOCVD production waste

Element	Ga	In	Al	Mg	Si
Composition/wt%	70.9	6.56	0.59	0.16	0.08

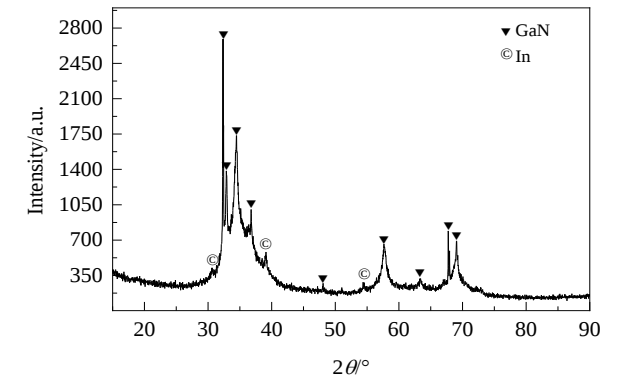


图 1 MOCVD 生产废料的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of MOCVD production waste

实验所用试剂有:盐酸(浓度 38%)、硝酸(浓度 65%),硫酸(浓度 98%)、柠檬酸、乙酸均为分析纯,购于北京化工厂。

2.2 实验设备与分析仪器

THZ-82A 恒温水浴摇床(常州市金坛晨阳电子仪器厂),DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司),D2010W 电动搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司),SHB-III 真空抽滤机(巩义市予华设备有限公司),DHG-9070A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科技仪器有限公司),Mettler ML-104 分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司),pH 计(瑞士 Mettler Toledo 公司),8411-30 电动振筛机(深圳优米仪器设备有限公司),Mili-Q Direct8 超纯水系统(美国 Millipore 公司),COOLPEX 微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司),Empyrean X 射线衍射仪(XRD,英国 Malvern PANalytical),JSM-7610F 扫描电子显微镜(SEM,日本电子株式会社北京事务所),5800 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES,安捷伦公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 浸出实验

MOCVD 生产废料条件浸出实验均在恒温水域摇床内进行,每次称取一定质量的 MOCVD 生产废料放入锥形瓶中,按照一定的固液比加入浸出剂,由于恒温水浴摇床的最大搅拌速率为 200 r/min,因此,为了更大限度地提高浸出率,选其最大搅拌速率进行实验。为了更好地控制温度,将锥形瓶口密封,以防止在反应过程中浸出液的损失;动力学浸出实验在集热式恒温加热磁力搅拌器中进行,将三口烧瓶固定在架子上,为了减小动力学取样误差,采用电动搅拌器进行搅拌,其搅拌速率设为 350 r/min,与水浴摇床最大搅拌速率 200 r/min 较为一致,并使用针头进行取样,当不取样品时,将瓶口封住。实验结束后,反应液经过滤、定容、稀释后,利用 ICP-OES 检测其中镓、铟含量;固体渣经烘干后用于相关物化性质分析和渣相中金属含量测定。为进一步优化金属的浸出率,探究了浸出剂浓度、固液比、反应温度和反应时间等对金属浸出率的影响。其中,镓、铟从 MOCVD 生产废料中的浸出率按式(1)计算。

$$LR_M = \frac{C_L \cdot V_L + C_X \cdot V_X}{C_L \cdot V_L + C_X \cdot V_X + m_z \cdot W_{M\%}}$$

(1)

式中, LR_M 为浸出率(%), C_L 为浸出液中对应金属的浓度(g/L), V_L 为浸出液的体积(mL), C_X 为洗液中对应金属的浓度(g/L), V_X 为洗液的体积(mL), m 为消解的样品的质量(g), m_z 为消解的渣的质量(g), $W_{M\%}$ 为样品中金属元素 M 的含量(%)。

2.3.2 焙烧-浸出实验

MOCVD 生产废料的焙烧实验在马弗炉中进行,每次称取一定质量的 MOCVD 生产废料放入坩埚中,按照程序设置不同的温度对 MOCVD 生产废料进行焙烧。

将焙烧后的物料按照一定的质量放入锥形瓶中,按照一定的固液比加入浸出剂,并采用恒温水浴摇床搅拌。实验结束后,反应液经过滤、定容、稀释后,利用ICP-OES检测其中镓、铟含量。固体渣经烘干后用于相关物化性质分析和渣相中金属含量测定,金属浸出率按式(1)计算。

3 结果与讨论

3.1 浸出工艺参数对MOCVD生产废料浸出率的影响

3.1.1 浸出剂种类

为探究浸出剂种类对MOCVD生产废料中Ga, In浸出的影响,在 H^+ 浓度为4 mol/L、反应温度为80℃、固液比为100 g/L、搅拌速度为200 r/min、反应时间为2 h条件下,分别采用了 CH_3COOH , $C_6H_8O_7$, HCl , H_2SO_4 和 HNO_3 浸出剂进行浸出实验,结果如图2所示。结果表明,在 H^+ 浓度相同的条件下, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $C_6H_8O_7$, CH_3COOH 对Ga和In的浸出率依次递减。这可能与酸的 pK_a 相关, pK_a 越小酸性越强,Ga和In的浸出率越高。 HCl 的 pK_a 最小(-8),Ga和In的浸出率最高,分别为41.9%和81.6%;而 CH_3COOH 的 pK_a 最大(4.75),酸性最弱,Ga和In的浸出率最小,分别为5.7%和29.7%。强酸浸出规律呈 $HCl > HNO_3 > H_2SO_4$, HNO_3 ($pK_a = -2$)和 H_2SO_4 ($pK_a = -3$)的 pK_a 较为接近,导致其浸出率也较接近。采用误差棒对 H_2SO_4 和 HNO_3 的浸出率做比较, H_2SO_4 和 HNO_3 浸出结果发生波动,这可能与MOCVD生产废料元素分布不均匀有关。但采用 HCl 浸出过程对设备腐蚀较大,且浸出过程易产生 HCl 酸雾;采用 HNO_3 浸出过程同样可能产生 NO_x 气体。因此,本研究选择较为清洁的 H_2SO_4 作为浸出剂。

3.1.2 硫酸浓度

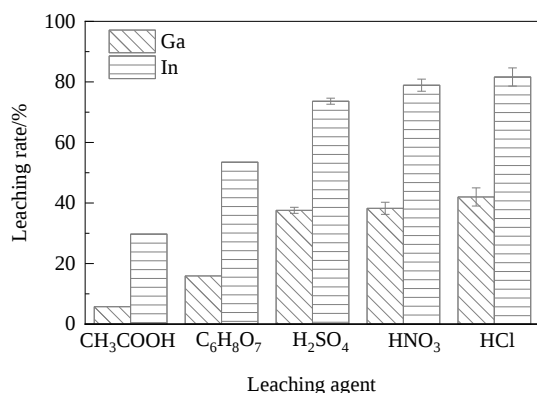


图2 浸出剂对MOCVD生产废料中金属浸出率的影响

Fig.2 Effect of leaching agents on metal leaching rate in MOCVD production waste

在固液比为100 g/L、反应温度为80℃、转速为200 r/min、反应时间为2 h条件下,研究对比了 H_2SO_4 浓度对Ga, In浸出率的影响,结果如图3所示。随溶液中 H_2SO_4 量增加,Ga和In的浸出率随 H^+ 浓度增加先升高后逐渐趋于平稳。 H_2SO_4 浓度在1~3 mol/L的条件下,Ga和In的浸出率随着硫酸浓度的增加而增加。这是因为当硫酸低于3 mol/L时,硫酸加入量不足,随着浸出反应的进行,酸逐渐消耗导致反应后期浸出液的pH逐渐升高,使浸出反应无法继续进行。继续增加硫酸浓度至3~5 mol/L时,Ga和In的浸出率达到平衡,当硫酸浓度为3 mol/L时,Ga和In浸出率分别为61.78%和89.67%。过高的硫酸浓度会造成硫酸浪费,因此,适宜的硫酸浓度为3 mol/L。

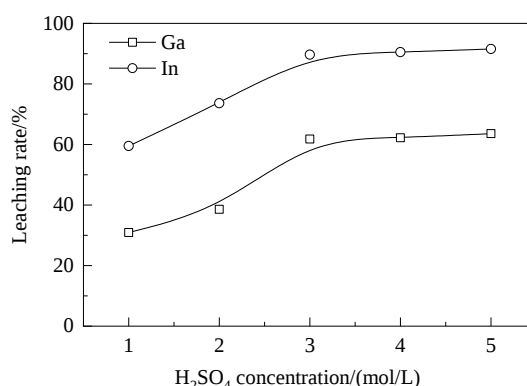


图3 酸浓度对MOCVD生产废料中金属浸出率的影响

Fig.3 Effect of acid concentration on metal leaching rate in MOCVD production waste

3.1.3 固液比

在反应温度为80℃、反应时间为2 h、硫酸浓度为3 mol/L、转速为200 r/min的条件下,研究了硫酸浸出MOCVD生产废料中固液比对Ga, In浸出率的影响,浸出结果如图4所示。结果表明,当固液比为25 g/L时浸出率基本保持在较高水平,Ga和In的浸出率分别为68.56%和93%以上,这可能是因为当固液比保持在较小范围时,MOCVD生产废料与硫酸充分接触,从而加速反应进程。当适当增大固液比至50 g/L时,Ga和In的浸出率分别为67.50%和91.46%,随着持续加大固液比,Ga元素呈明显下降趋势,In元素的浸出率基本不变。这可能是因为较高固液比条件下MOCVD生产废料与硫酸的接触不够充分。为了保持较高的生产能力和获得较高的经济效益,后续实验固液比采用50 g/L。

3.1.4 浸出温度

为了减小实验取样误差,浸出温度实验在集热式恒温加热磁力搅拌器中进行,采用机械搅拌器进行搅拌,

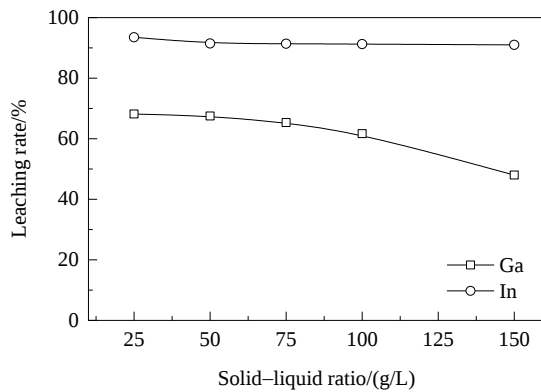
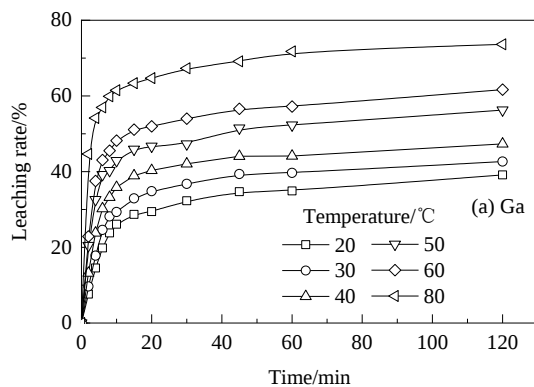


图4 固液比对MOCVD生产废料中金属浸出率的影响

Fig.4 Effect of solid-liquid ratio on metal leaching rate in MOCVD production waste

其搅拌速率 350 r/min, 与摇床最大搅拌速率 200 r/min 较



为一致。在固液比为 50 g/L、转速为 350 r/min、硫酸浓度为 3 mol/L、浸出时间为 2 h 条件下, 研究了 MOCVD 生产废料在不同温度下 Ga、In 元素的浸出规律, 其结果如图 5 所示。结果表明, Ga 和 In 的浸出率随反应温度增加而不断增大, 同时随温度不断升高, Ga 和 In 的浸出率所达到平衡的时间逐渐缩短。当反应温度为 20℃ 时, 各金属浸出平衡时间长达 60 min, 当反应温度提升至 80℃ 时, Ga 元素的平衡时间基本不变, In 元素平衡时间缩减至 10 min。这可能是提升温度使其活化分子数量不断增多, 致使分子间发生反应的概率增多, 从而增快其反应速率^[26], 提升了 In 的浸出率。因此, 高温条件能够强化 MOCVD 生产废料中 Ga、In 浸出, 但是过高的温度会增加能耗的同时造成浸出液浪费。因此, 为获得较高浸出率同时防止浸出液损失, 反应温度选择 80℃。

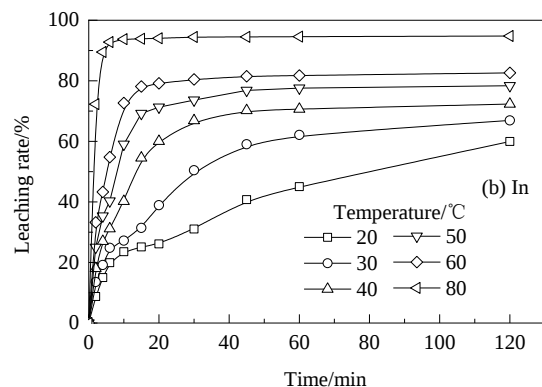


图5 不同时间条件下温度对MOCVD生产废料中Ga和In浸出率的影响

Fig.5 Effects of temperature on the leaching rate of Ga and In in MOCVD production waste under different times

3.2 动力学分析

浸出过程为浸出剂与固体颗粒之间的固液反应, 为了完成浸出反应, 浸出过程必然经历以下过程: (1) 浸出剂通过固体颗粒表面的液体边界层扩散至固体颗粒表面; (2) 浸出剂通过固体颗粒的产物层扩散至反应界面; (3) 浸出剂与固体颗粒在界面上反应; (4) 反应产物由产物层扩散至固体颗粒表面; (5) 反应产物由固体颗粒表面液体边界层扩散至主体溶液内。

浸出过程的限速步骤由以上五个步骤中反应最慢、反应阻力最大的步骤决定。主要有液体边界层传质控制, 表面化学反应控制和灰层扩散控制。详细的浸出参数见式(2):

$$\frac{X}{3k_m} + \frac{R_0}{6D_c} \left[1 - 3(1-X)^{\frac{2}{3}} + 2(1-X) \right] + \frac{1}{k_{rea}} \left[1 - (1-X)^{\frac{1}{3}} \right] = \frac{MC_0}{xpR_0} \quad (2)$$

在研究浸出动力学时, 通常会采用未反应收缩核模

型和反应核缩减模型进行研究。其中未反应收缩核模型的假设是固体颗粒为致密无孔的, 反应界面的趋势是不断向核心收缩。伴随着反应的深入进行, 固体颗粒中反应物核心逐步缩小, 且产物层持续增加。而反应核缩减模型的假设是反应必须发生在致密无孔的固体颗粒外表面, 且反应过程中不会产生产物层, 伴随着反应的持续进行, 剩余的固体颗粒的大小逐渐缩小直至消失。

MOCVD 生产废料为致密的球形颗粒, 反应中无产物层生成, 随着反应的进行, 剩余固体颗粒在反应中逐渐缩小消失。因此, 这些假设条件基本与未反应收缩核模型的假设相匹配。

反应收缩核模型与本研究相关的为以下两种控制类型^[27,28]: 液体边界层传质控制和表面化学反应控制, 其反应动力学模型方程分别如式(3)和(4)所示:

$$X = K_1 t \quad (3)$$

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = k_2 t \tag{4}$$

式中, k 为表观速率常数(min^{-1}), X 是金属浸出率, t 为浸出时间(min)。

化学反应速率常数与温度之间的关系可采用 Arrhenius 方程式^[29]:

$$k = A e^{-E_a/RT} \tag{5}$$

式中, k 为化学反应速率常数, A 为指前因子, E_a 为反应的活化能(kJ/mol), R 是摩尔气体常数 $[8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ 。

3.2.1 液体边界层传质控制

将图 5 中不同温度条件下 Ga, In 浸出数据按液体边界层传质控制反应式拟合, 结果见图 6 和表 2 所示。结果表明, 在 293.15~333.15 K 范围内, X 与浸出时间 t 为线性关系, 且 Ga 的拟合度 R^2 超过 0.96, In 的 R^2 超过 0.94。为计算活化能, 以表 2 中不同温度下的受液体边界层传质控制反应速率常数 k (min^{-1}) 的对数 $\ln k$ 为纵坐标, $1000/T$ 为横坐标作图, 结果如图 7 所示。由图可得, 采用

硫酸浸出 MOCVD 生产废料中 Ga 和 In 的浸出反应表观活化能分别为 24.6 和 18.02 kJ/mol。当浸出反应受液体边界层传质控制时, 反应过程不涉及化学键的断裂, 表观活化能较低, 一般其表观活化能 $E_a < 12 \text{ kJ/mol}$ ^[30,31]。因此, 硫酸浸出 MOCVD 生产废料中 Ga 和 In 的限速步骤不是液体边界层传质步骤控制。

表2 液体边界层传质控制和表面化学反应控制的拟合结果
Table 2 Fitting results of mass transfer control and surface chemical reaction control in liquid boundary layer

Temperature/K	$X=Kt \ (R^2)$		$1-(1-X)^{1/3}=Kt \ (R^2)$	
	Ga	In	Ga	In
293.15	0.978	0.981	0.986	0.987
303.15	0.965	0.956	0.976	0.967
313.15	0.989	0.944	0.994	0.959
323.15	0.972	0.963	0.985	0.968
333.15	0.982	0.963	0.992	0.984

Note: R^2 is correlation coefficient.

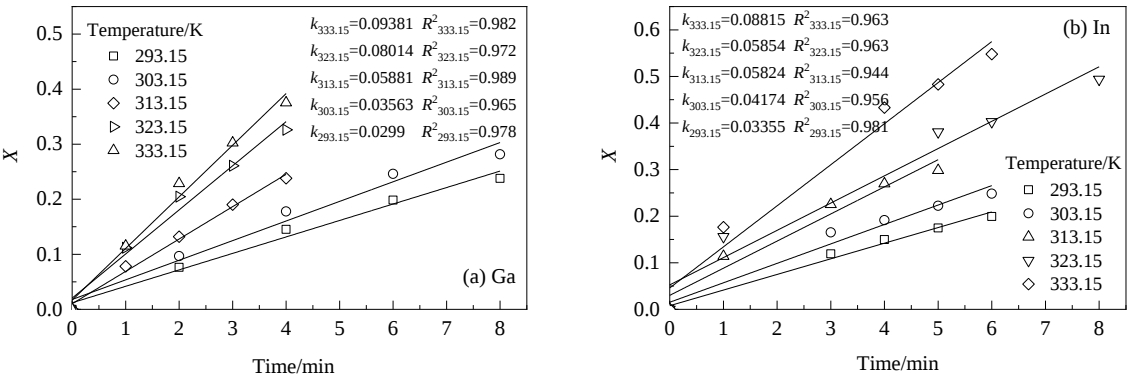


图6 不同温度下 Ga 和 In 元素金属浸出率与浸出时间关系拟合图

Fig.6 Fitting diagrams of the relationship between leaching rate of Ga and In elements and leaching time at different temperatures

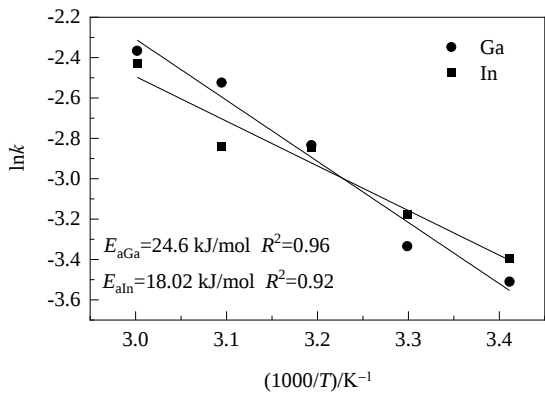


图7 在 293.15~333.15 K 温度范围 Ga, In 浸出反应受液体边界层传质控制的阿伦乌斯曲线
Fig.7 Arrhenius curves of Ga and In leaching reaction controlled by mass transfer in the liquid boundary layer in the temperature range of 293.15~333.15 K

3.2.2 表面化学反应控制

将图 5 中不同温度条件下 Ga 和 In 浸出数据按表面化学反应控制反应式拟合, 结果如图 8 和表 2 所示。结果表明, 在 293.15~333.15 K 范围内, $1-(1-X)^{1/3}$ 与浸出时间 t 为线性关系, 且 Ga 的拟合度 R^2 超过 0.97, In 的 R^2 超过 0.95。为计算活化能, 以表 2 中不同温度下的受表面化学反应控制反应速率常数 k (min^{-1}) 的对数 $\ln k$ 为纵坐标, $1000/T$ 为横坐标作图, 结果如图 9 所示。由图可得, 采用硫酸浸出 MOCVD 生产废料中 Ga 和 In 的浸出反应表观活化能分别为 25.7 和 21.7 kJ/mol。当浸出反应受表面化学反应扩散时, 一般其表观活化能 $E_a > 40 \text{ kJ/mol}$ ^[32]。因此, 硫酸浸出 MOCVD 生产废料中 Ga 和 In 的限速步骤不是表面化学反应步骤控制。

上述分析结果表明, 采用硫酸浸出 MOCVD 生产废

料中 Ga 和 In 的浸出表观活化能均在 12~40 kJ/mol 之间,因此,浸出反应的限速步骤受液体边界层传质和表

面化学反应混合控制^[30,31]。

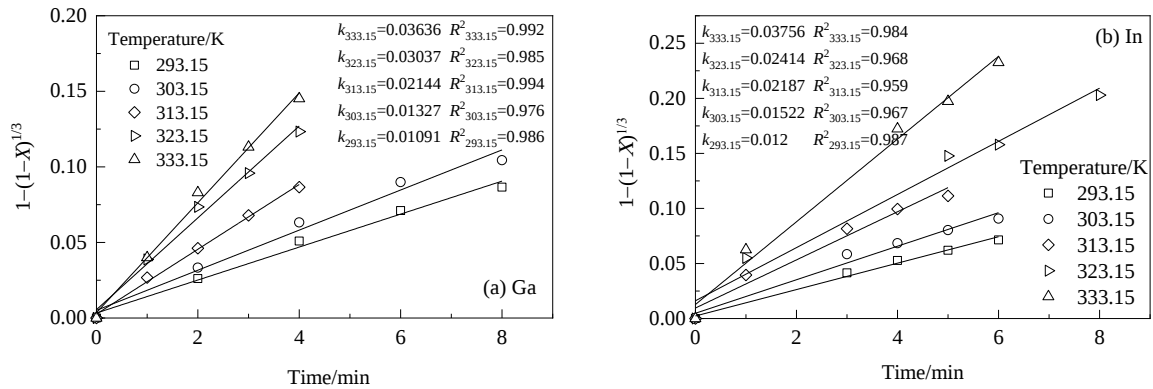


图 8 不同温度下 Ga 和 In 元素 $1-(1-X)^{1/3}$ 与浸出时间关系拟合图

Fig.8 Fitting diagrams of the relationship between Ga and In elements $1-(1-X)^{1/3}$ and leaching time at different temperatures

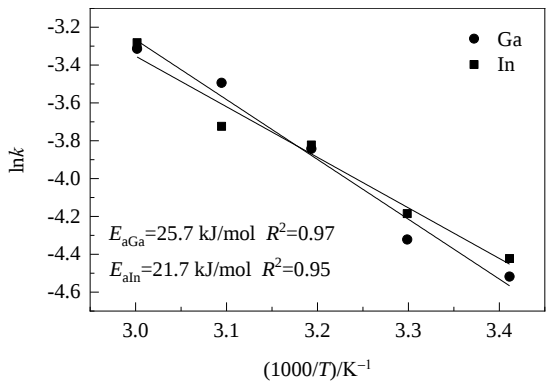


图 9 在 293.15~333.15 K 温度范围 Ga, In 浸出反应受化学

反应控制的阿伦乌斯曲线
Fig.9 Arrhenius curves of Ga and In leaching reaction controlled by chemical reaction in the temperature range of 293.15~333.15 K

3.3 MOCVD 生产废料浸出渣结构表征

为了更好地印证 MOCVD 生产废料浸出渣的结构和形貌变化,对最优浸出条件(固液比 50 g/L、硫酸浓度 3 mol/L、温度 80℃、转速 200 r/min)不同时间(10, 45, 120 min)的浸出渣进行 XRD 和 SEM-EDS 分析,结果如图 10 和 11 所示。从 MOCVD 生产废料 XRD 图谱中可以看出其主要物相为 GaN 和 In 单质,反应至 10 min 后浸出渣中的 In 单质的物相消失,这可能是 MOCVD 生产废料的晶体结构在酸浸过程中被破坏。增加浸出时间至 120 min, GaN 的特征峰明显减弱,说明延长浸出时间有利于反应层中残余 GaN 浸出,该结果可与浸出实验相验证。原物料的 SEM 测试[图 11(a)]表明, MOCVD 生产废料主要呈现大颗粒状。由图 11(b)可知, EDS 和 ICP-OES 的

元素含量测试结果较为相近。结果表明,随浸出时间增加,原物料中的大颗粒逐渐被破坏成较小的颗粒[图 11(c), 11(d)],这与 XRD 图谱中特征峰减弱及 EDS 测试中 Ga 和 In 含量降低的结果相印证。继续延长反应时间可以进一步缩小核层尺寸[图 11(e), 11(f)]。

综上所述, Ga 元素在酸浸过程中未能完全回收,浸出渣中富含 Ga 元素。 In 元素在酸浸过程中的反应较为完全。 ICP-OES 测试结果表明,浸出渣 In 元素含量较低, Ga 元素含量较高。考虑浸出渣的资源化利用,将浸出渣中的 GaN 转换为氧化镓副产品。

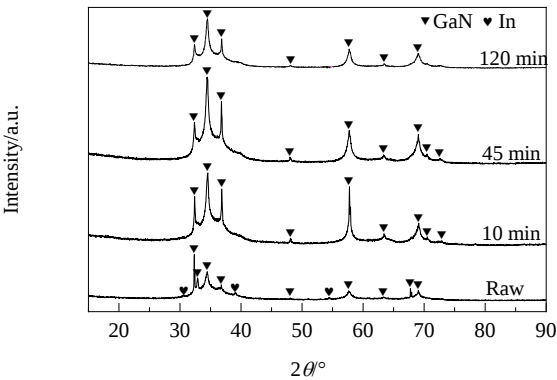


图 10 不同时间下浸出渣的 XRD 谱
Fig.10 XRD patterns of leaching residue at different times

3.4 不同焙烧温度对浸出影响

MOCVD 生产废料的酸浸实验结果表明,未焙烧物料的最高浸出率仅为 67.50% 和 91.46%。通过浸出动力学的研究,发现 MOCVD 的浸出过程受表面化学反应和外扩散混合控制。为了强化 Ga 和 In 浸出率,采用高温、

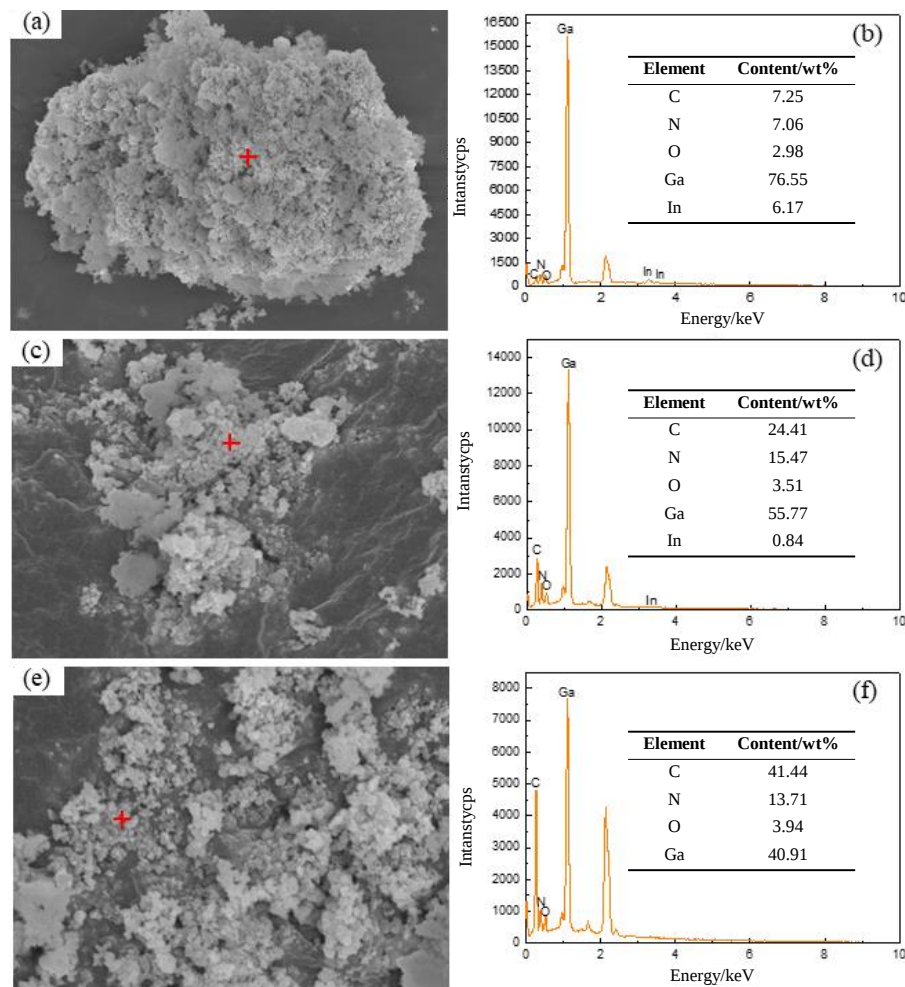


图 11 MOCVD 原料(a, b), 45 min 后 MOCVD 浸出渣(c, d)和 120 min 后 MOCVD 浸出渣(e, f)的 SEM-EDS 分析
Fig.11 SEM-EDS analysis of MOCVD raw materials (a, b), MOCVD leaching residue after 45 min (c, d) and MOCVD leaching residue after 120 min (e, f)

加压浸出或焙烧理论上可以提高金属浸出率。升高温度或在加压高温条件下进行酸浸操作,可能存在较大的安全风险且对设备要求较高。相对而言,焙烧预处理具有操作简单、可行性高、绿色等优势,具有较大的工业应用前景。因此将 MOCVD 生产废料在不同温度(400, 600, 800, 1000, 1200℃)下焙烧,将焙烧后的产物在硫酸浓度 3 mol/L、反应温度为 80℃、固液比为 50 g/L、搅拌速度为 200 r/min、反应时间 2 h 条件下浸出,考察焙烧温度对 MOCVD 生产废料中 Ga 和 In 浸出率的影响,结果如图 12(a)所示。由图中可以看出,当焙烧温度小于 800℃ 时, Ga 和 In 浸出率呈上升趋势,这可能是由于该过程中 GaN 转化为 Ga₂O₃ 不完全,晶型不稳定促使浸出率得到提高。当焙烧温度大于 800℃ 时, Ga 和 In 浸出率呈下降趋势,这可能是此过程 GaN 已完全转化为 Ga₂O₃ 后,其晶型稳定致使浸出率下降。为了更好地观测焙烧后物料的物相转变过程,对焙烧后物料进行 XRD 测试,结果

如图 12(b)所示。测试结果表明,当温度升高至 600℃ 时, GaN 的峰强增大、峰形变宽,晶型不稳定促使 Ga、In 浸出率增加;当焙烧温度为 800℃ 时, GaN 开始转变为 Ga₂O₃ 的中间相转变过程, GaN 的衍射峰逐渐减弱,而 Ga₂O₃ 的晶型未完全长好,此时, Ga 和 In 的浸出率为最优分别为 88.27% 和 98.32%;继续增加焙烧温度至 1000~1200℃, Ga₂O₃ 衍射峰逐渐增强,半峰宽逐渐变窄,晶型逐渐变得稳定不易被硫酸破坏, Ga 和 In 的浸出率逐渐下降。此外,屈莉莉^[31]对 MOCVD 生产废料焙烧后产物进行 SEM 测试,结果表明,随焙烧温度增加,产物颗粒的粒径逐渐增大。因而,为了保持更高的浸出率,焙烧温度为 800℃ 较为适宜。

3.5 MOCVD 生产废料中 Ga 和 In 提取工艺

理论分析和实验结果表明,强化焙烧-酸浸工艺是一种高效绿色回收 Ga 和 In 的方法。因此,设计了一种从 MOCVD 生产废料中选择性回收有价金属的工艺,流

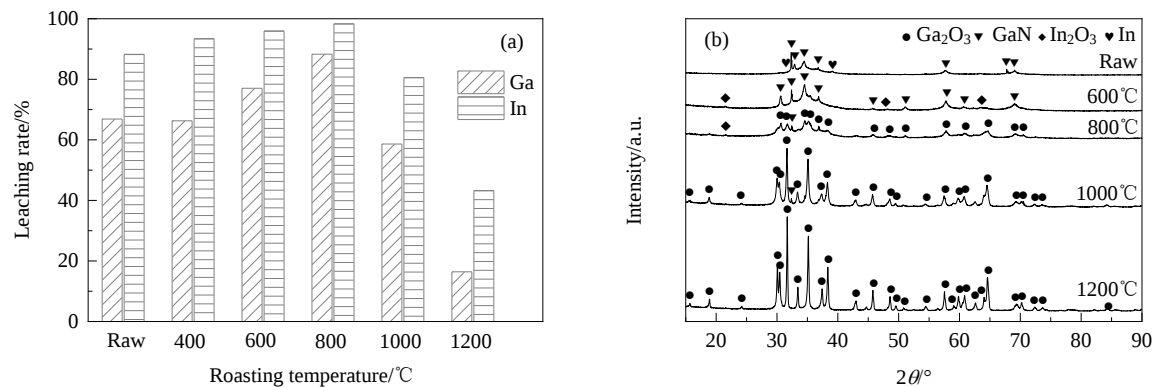


图 12 不同焙烧温度对 MOCVD 生产废料中金属浸出率的影响及其 XRD 谱
Fig.12 Effect of different roasting temperatures on metal leaching rate from MOCVD production waste and its XRD patterns

程如图 13 所示。通过焙烧改变 Ga 和 In 的物相性质，并采用硫酸对 MOCVD 生产废料进行浸出，Ga 和 In 浸出液再进行后续的分离提纯。在酸浸过程中 Ga 和 In 的浸出率分别可达 88.27% 和 98.32%，但仍有一部分 Ga 转化为残渣。为了进一步回收残渣里的 Ga，将渣焙烧至 1100℃，XRD(图 14)和 ICP(表 3)结果表明，高温焙烧后的副产品物相全部为氧化镓，渣中其他元素赋存百分数如表 3 所示。

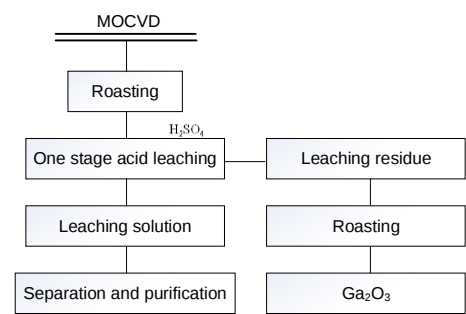


图 13 从 MOCVD 生产废料中回收 Ga 和 In 工艺
Fig.13 Recycling Ga and In process from MOCVD production waste

4 结 论

研究了浸出剂种类、浓度、固液比、反应温度、反应时间等因素对 MOCVD 生产废料中 Ga 和 In 元素浸出率的影响，综合考虑经济性和环境影响，筛选出硫酸为最优浸出剂，并研究了优化浸出工艺及其 Ga 和 In 的浸出动力学。为进一步提升 MOCVD 生产废料中有价金属的浸出率，提出了采用强化焙烧-酸浸实现 MOCVD 生产废料中有价金属常压高效浸出的新思路。主要得到以下结论：

(1) 在硫酸浓度为 3 mol/L、固液比为 50 g/L、浸出温

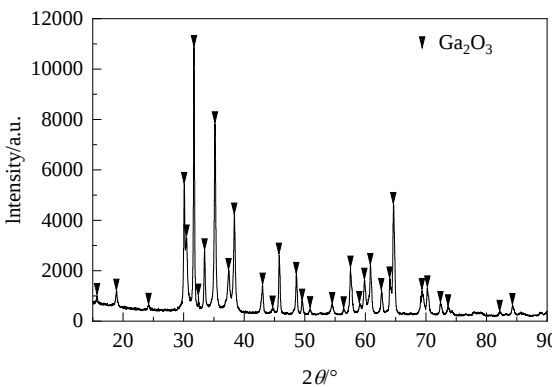


图 14 浸出渣焙烧至 1100℃ XRD 谱
Fig.14 XRD pattern of leaching residue roasted to 1100℃

表 3 酸浸渣焙烧至 1100℃后的元素成分
Table 3 Elemental composition of acid leaching slag roasted to 1100℃

Element	Ga	In
Composition/wt%	65.95%	0.87%

度为 80℃、反应时间为 2 h，搅拌速率为 200 r/min 的最优条件下，Ga 和 In 的浸出率分别为 67.50% 和 91.46%。

(2) MOCVD 生产废料中 Ga 和 In 酸浸过程符合收缩核模型，其表观活化能分别为 25.7 和 21.7 kJ/mol，浸出过程受表面化学反应和外扩散混合控制，且收缩核模型研究结果与最优浸出条件下不同时间浸出渣的 XRD 和 SEM-EDS 表征结果可相互印证。

(3) 通过强化焙烧-酸浸组合工艺，MOCVD 生产废料中 Ga 和 In 的浸出率分别由 67.50% 和 91.46% 提升至 88.27% 和 98.32%。理论分析和实验验证结果均表明，强化焙烧-酸浸组合工艺能够实现 Ga 和 In 的高效提取。

参考文献

[1] Jia H Q, Guo L W, Wang W X, et al. Recent progress in GaN-

- based light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21 (45): 4641–4646.
- [2] Zhu P, Ma Y, Wang Y J, et al. Separation and recovery of materials from the waste light emitting diode (LED) modules by solvent method [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, 22(4): 1184–1195.
- [3] Denbaars S P, Feezell D, Kelchner K, et al. Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(3): 945–951.
- [4] Fang S, Yan W Y, Cao H B, et al. Evaluation on end-of-life LEDs by understanding the criticality and recyclability for metals recycling [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 182: 624–633.
- [5] 李晓峰, 徐净, 朱艺婷, 等. 关键矿产资源铜: 主要成矿类型及关键科学问题 [J]. *岩石学报*, 2019, 35(11): 3292–3302.
- Li X F, Xu J, Zhu Y T, et al. Key mineral resource indium: main types of mineralization and key scientific issues [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(11): 3292–3302.
- [6] Barbieri E M S, Lima E P C, Lelis M F F, et al. Recycling of cobalt from spent Li-ion batteries as β -Co(OH)₂ and the application of Co₃O₄ as a pseudocapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 158–165.
- [7] Alonso E, Sherman A M, Wallington T J, et al. Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3406–3414.
- [8] Fang Z, Gesser H D. Recovery of gallium from coal fly ash [J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 41(2/3): 187–200.
- [9] Font O, Querol X, Juan R, et al. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(3): 413–423.
- [10] Zhao Z S, Cui L, Guo Y X, et al. A stepwise separation process for selective recovery of gallium from hydrochloric acid leach liquor of coal fly ash [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 265: 118455.
- [11] Xu K, Deng T, Liu J T, et al. Study on the recovery of gallium from phosphorus flue dust by leaching with spent sulfuric acid solution and precipitation [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 86(3/4): 172–177.
- [12] 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.
- [13] Zhan L, Zhang Y L, Ahmad Z, et al. Novel recycle technology for recovering gallium arsenide from scraped integrated circuits [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(7): 2874–2882.
- [14] Zhan L, Li J G, Xie B, et al. Recycling arsenic from gallium arsenide scraps through sulfurizing thermal treatment [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3179–3185.
- [15] Wu X L, Wu S K, Qin W Q, et al. Reductive leaching of gallium from zinc residue [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 113/114: 195–199.
- [16] Zou J T, Luo Y G, Yu X, et al. Extraction of indium from by-products of zinc metallurgy by ultrasonic waves [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2020, 45(9): 7321–7328.
- [17] Pourrahim M, Rezaei B, Gharabaghi M. Comparison of indium and gallium dissolution from zinc oxide concentrate in different acidic solutions [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, 42(4): 1591–1600.
- [18] Gladyshev S V, Akcil A, Abdulvaliyev R A, et al. Recovery of vanadium and gallium from solid waste by-products of Bayer process [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 74: 91–98.
- [19] Skachkov V M, Rubinshtein G M, Surikov V T, et al. Electrolytic recovery of gallium from alkali aluminate Bayer process solutions [J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2017, 51 (4): 580–586.
- [20] Zhao Z, Yang Y X, Xiao Y P, et al. Recovery of gallium from Bayer liquor: a review [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 125/126: 115–124.
- [21] Moskalyk R R. Gallium: the backbone of the electronics industry [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(10): 921–929.
- [22] Zhan L, Xia F F, Ye Q Y, et al. Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 388–394.
- [23] Swain B, Mishra C, Kang L, et al. Recycling of metal-organic chemical vapor deposition waste of GaN based power device and LED industry by acidic leaching: process optimization and kinetics study [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 281: 265–271.
- [24] Swain B, Mishra C, Lee C G, et al. Valorization of GaN based metal-organic chemical vapor deposition dust a semiconductor power device industry waste through mechanochemical oxidation and leaching: a sustainable green process [J]. *Environmental Research*, 2015, 140: 704–713.
- [25] Chen W S, Hsu L L, Wang L P. Recycling the GaN waste from LED industry by pressurized leaching method [J]. *Metals*, 2018, 8 (10): 861.
- [26] 李强, 陈若葵, 谭群英, 等. 从废旧锂电池处理废渣中硫酸浸出锂的动力学研究 [J]. *矿冶工程*, 2018, 38(5): 103–106.
- Li Q, Chen R K, Tan Q Y, et al. Study on the kinetics of sulfuric acid leaching of lithium from waste lithium battery treatment residue [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2018, 38(5): 103–106.
- [27] Golmohammadzadeh R, Rashchi F, Vahidi E. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: process optimization and kinetic aspects [J]. *Waste Management*, 2017, 64: 244–254.
- [28] Meshram P, Pandey B D, Mankhand T R. Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: leaching and kinetic aspects [J]. *Waste Management*, 2015, 45: 306–313.
- [29] Zheng X H, Gao W F, Zhang X H, et al. Spent lithium-ion battery recycling-reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite [J]. *Waste Management*, 2017, 60: 680–688.
- [30] 高桂兰. 有机酸还原性体系浸出回收废弃锂离子电池正极材料的研究 [D]. 上海: 上海大学, 2019: 48–51.
- Gao G L. Study on leaching of waste lithium-ion battery cathode materials by organic acid reductive system [D]. Shanghai: Shanghai University, 2019: 48–51.
- [31] 屈莉莉. 机械化学法强化废弃锂离子电池中钴和锂的浸出 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020: 32–36.
- Qu L L. Enhancement of leaching of cobalt and lithium from waste lithium-ion batteries by mechanization method [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020: 32–36.
- [32] 李洪桂. 冶金原理 [M]. 第1版. 北京: 科学出版社, 2005: 308–309.
- Li H G. Principles of metallurgy [M]. 1st Ed. Beijing: Science Press, 2005: 308–309.