

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.03.013

镓、铟分离回收技术进展

胡蝶^{1,2} 马保中^{1,2} 李祥^{1,2} 吕英威^{1,2} 王成彦^{1,2,3} 陈永强^{1,2}

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;

2. 稀贵金属绿色回收与提取北京市重点实验室, 北京 100083;

3. 江西理工大学 材料冶金与化学学部, 江西 赣州 341000)

摘要: 镓、铟因其优异的性能被广泛应用于诸多高新技术领域。随着科技的发展, 一些先进材料对两种金属的需求量日益增加, 开发有效的工艺从初级或者二次资源中分离回收这两种金属逐渐被重视。综述了近年来国内外镓、铟的回收与分离技术, 如溶剂萃取、离子交换、氯化分离、电沉积等。分析了不同方法的技术原理及特点。展望了镓、铟分离回收技术的发展方向。

关键词: 镓; 铟; 分离回收

中图分类号: TF843.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2021)03-0083-08

Research progress on separation and recovery of gallium and indium

HU Die^{1,2} MA Bao-zhong^{1,2} LI Xiang^{1,2} LYU Ying-wei^{1,2} WANG Cheng-yan^{1,2,3} CHEN Yong-qiang^{1,2}

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Key Laboratory of Green Recycling and Extraction of Metals, Beijing 100083, China;

3. School of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Gallium and indium are widely used in high-tech fields because of their excellent properties. With the development of science and technology, some advanced materials have an increasing demand for these two metals, so the development of effective processes to separate and recover these two metals from primary or secondary resources is gradually being valued. This paper mainly focuses on the recovery and separation technologies of gallium and indium at home and abroad in recent years. These methods involve solvent extraction, ion exchange, chlorination separation, electro deposition, and so on. The technical principles and characteristics of different methods are analyzed, and the development direction of gallium and indium separation and recovery technology is prospected.

Key words: gallium; indium; separation and recycling

镓和铟均属于第ⅢA族的稀散金属。其中镓与氮、磷、硫等形成的化合物具有优良的半导体特性, 被广泛应用于移动通讯、半导体、LED照明、合金和医疗器械等领域, 并且随着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泛的应用^[1,2]。金

属铟具有良好的光渗透性、导电性, 主要以合金和具有良好光电性能的氧化铟锡(ITO)的形式而被应用。其中, 因为ITO薄膜在液晶显示屏中发挥着重要作用, 几乎有70%的铟都用于生产ITO薄膜^[3]。另外, 镓和铟还被应用于生产铜铟镓硒(CIGS)太阳能薄膜电池, 特别是由于CIGS太阳能薄膜电池具有成本低、光电转换效率高、性能稳定等优点, CIGS太阳能薄膜电池在太阳能电池市场所占的份额越来越大^[4,5], 镓、铟的消耗量也因此增加。

镓、铟在地壳中的分布极其分散, 没有自己独立的矿物, 通常以类质同象的方式赋存于其它矿物中。其中, 由于 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的离子

收稿日期: 2021-04-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51834008, 52034002, U1802253); 中央高校基本科研业务费资助项目(FRF-MP-20-04)

第一作者: 胡蝶, 硕士研究生, 研究方向为有色金属冶炼。

E-mail: 1598102082@qq.com

通信作者: 马保中, 博士, 教授; E-mail: bzhma_ustb@yeah.net

半径相近^[6],且化学价态相同,镓通常作为铝土矿、铅锌矿、铁矿石的伴生资源。世界上约90%的镓是从炼铝工业副产物中回收的^[7];还有一些来源于湿法炼锌过程中产生的浸出渣;另外,煤以及部分岩石中也含有一定量的镓^[8],考虑到粉煤灰的堆存量较大,所以从粉煤灰中提取镓也得到了广泛研究。铟在许多矿物和金属硫化物中都有微量的存在,黄铜矿(CuFeS_2)和闪锌矿(ZnS)是铟的两个重要来源,含铟在 $10\sim 20\text{ g/t}$ ^[9]。金属铟主要来源于两部分,一部分来源于锌精炼过程的副产物,也是金属铟的主要资源;另外,典型的LCD包含约 0.7 g/m^2 的ITO形式的铟^[10],随着电子产品的更新换代,大量液晶显示器进入报废期,废弃的LCD也是提取金属铟的宝贵资源。LU等^[11]报道称,由于矿物资源中镓、铟品位较低,仅为提取镓、铟而开采任何矿物都是不经济的。因此,目前镓、铟主要在生产主金属的同时,作为副产品综合回收。铟和镓虽然同时存在于锌矿和一些次生资源中,但将铟和镓从这些资源中分离回收出来的研究很少。由于镓和铟的性质非常相似,二者分离困

难,所以探索一种有效的分离方法非常重要。为此,本文综述了用溶剂萃取法、离子交换法、氯化分离法、电沉积分离法等从不同资源中分离和提取镓、铟的技术进展。

1 溶剂萃取分离法

溶剂萃取法是一种冶金、化工领域常见的分离提取方法。其原理是利用待分离元素在水相和有机相中溶解度的差异,使其从一种液相向另一种液相中转移,再经过反萃达到分离提纯的目的。溶剂萃取法分离镓、铟技术因具有平衡速率快、选择性强、分离和富集效果好、试剂消耗少等优点而被广泛应用。镓、铟的萃取分离主要是在酸浸液中进行,在无机酸性溶液中,镓、铟在溶液里的形态主要取决于溶液的pH值,镓、铟与氯化物、硫酸盐、硝酸盐络合物的平衡常数见表1。从表1可知,与 Ga^{3+} 相比, In^{3+} 与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 形成络合物的趋势较大。因此,使用溶剂萃取可以从水溶液中选择性地萃取分离镓和铟。

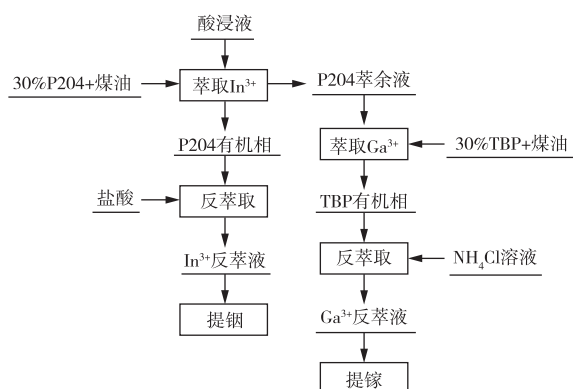
表1 Ga^{3+} 、 In^{3+} 与 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 配合物的形成及其平衡常数(采自文献[12-14])

Table 1 Comparison of the complex formation constants with $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ between Ga^{3+} and In^{3+} (Adapted from[12-14])

方程式	lgK	
	Ga^{3+}	In^{3+}
$\text{M}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{MCl}^{2+}$	-0.64	2.49
$\text{M}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{MCl}_2^+$	-2.18	4.03
$\text{M}^{3+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{MCl}_3$	-3.90	3.53
$\text{M}^{3+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{MCl}_4^-$	-5.74	/
$\text{M}^{3+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{NO}_3)^{2+}$	/	0.18
$\text{M}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MSO}_4^+$	2.77	3.04
$\text{M}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{M}(\text{SO}_4)_2^-$	5.06	5.00

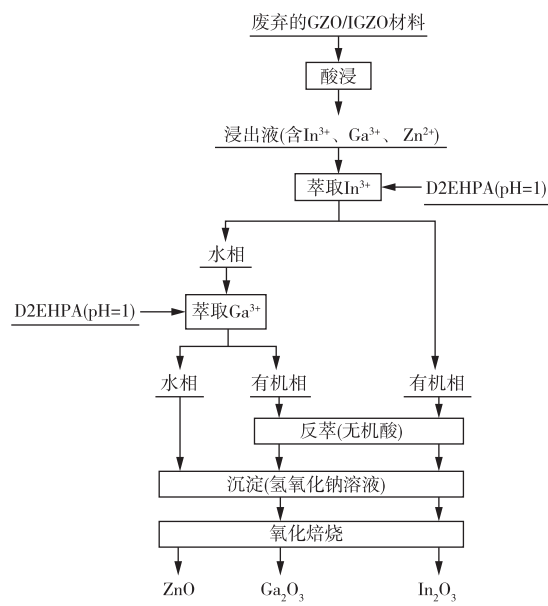
GUPTA等^[15,16]使用Cyanex272和Cyanex301研究了从三种无机酸溶液(HCl , HNO_3 和 H_2SO_4)中提取和分离 In^{3+} 和 Ga^{3+} 。结果表明,Cyanex272/Cyanex301从酸性溶液中萃取 In^{3+} 和 Ga^{3+} 的效率顺序为: $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$ 。 In^{3+} 和 Ga^{3+} 的萃取率分别在 0.1 mol/L HCl 和 0.01 mol/L HCl 时达到最高值,在 1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L HCl 时在最低值,说明控制盐酸浓度为 0.1 mol/L ,采用Cyanex272可以实现镓、铟的分离。另外,他们还发现采用中等浓度的盐酸可以使镓从负载相上解离下来,而反萃铟则需要浓度更高的酸。邱伟明等^[17]以P204和TBP为萃取剂,研究了从炼锌废渣盐酸浸出液中同时提取镓和铟的工艺,其中在大于 1 mol/L 的酸度条件下,用

P204为萃取剂(煤油为稀释剂)实现了镓和铟的分离,经三级萃取后铟的萃取率超过99%,而镓的萃取率小于1%,再调酸度至 4 mol/L ,用TBP为萃取剂(煤油为稀释剂)提取镓,镓几乎可以实现完全萃取,有机相中的铟和镓再通过反萃进行回收得到相应的产品,其工艺流程图如图1。WANG等^[18]研究了MBP、MTP和DTP三种萃取剂在盐酸体系中对In、Ga、Al三种金属萃取分离的效果。结果表明,三种金属离子的被萃取顺序为: $\text{In} > \text{Ga} > \text{Al}$ 。其中,DTP通过单级萃取就可以实现镓、铟的分离,但是分离效率受盐酸浓度的影响较大。以上方法虽然可以实现镓、铟的分离回收,但都受限于镓和铟的分离回收率低或者流程较为复杂。

图1 镓和铟提取工艺流程图^[19]Fig. 1 Flowsheet of separation and recovery of gallium and indium^[19]

对于 P204 从不同溶液中提取并分离镓和铟，也有许多学者进行了研究，研究结果都表明 P204 可以实现镓、铟的有效分离回收。NISHIHAMA 等^[13]进行了 P204、EHPNA、PIA-226 三种萃取剂从 HCl-NaCl 溶液中萃取分离 Ga^{3+} 和 In^{3+} 的研究。结果表明，使用 EHPNA、PIA-226 为萃取剂时，镓、铟会以 1:1 的比例实现共萃，而 P204 对铟的负载能力比镓强，可以实现镓、铟的分离。但是萃取顺序会受 Cl^- 浓度的影响。另外 NISHIHAMA 等^[19]还研究了先共萃镓和铟，再在反萃过程中进行分离的研究。LEE 等^[14]则研究了硫酸盐体系中 P204 对 Ga^{3+} 和 In^{3+} 分离，在萃取阶段，由于金属离子与硫酸盐的络合行为不同，铟、镓离子的萃取率随着溶液 pH 值的增加而增加，而分离系数则随 pH 值的增加而减小，在反萃阶段，稀 H_2SO_4 溶液比稀 HCl 溶液更适宜用作反萃剂，在 pH 值 1.2~1.4 内进行反萃，可以有选择地将镓洗涤到水相而使铟保留在有机相，从而实现二者的分离。CHEN 等^[20]则进行了废 GZO 和 IGZO 材料中镓、铟在硝酸体系中分离回收的研究，其工艺流程如图 2。首先，将在 3 mol/L HNO_3 、2 h、80 °C 的条件下实现有价金属的高效浸出后，分别在 pH 值为 1 和 3 的条件下，使用 P204 选择性地从硝酸浸出液中提取 In^{3+} 和 Ga^{3+} ，而 Zn^{2+} 留在溶液。负载相中的 In^{3+} 和 Ga^{3+} 使用 HCl 溶液进行反萃。通过此工艺， In^{3+} 、 Ga^{3+} 和 Zn^{2+} 的总回收率可高于 99.9%。

但是 P204 对镓、铟的分离主要是在低 pH 值下进行的，在 pH 值较高时，不仅镓、铟会共萃，其他杂质金属也会被萃取。为了提高 In^{3+} 和 Ga^{3+}

图2 废 GZO 和 IGZO 材料中镓、铟的分离工艺流程图^[20]Fig. 2 Flowsheet of separation process of gallium and indium from waste GZO and IGZO materials^[20]

从含其他金属浸出液中的分离效率，NUSEN 等^[21]研究了 LIX63 和 P204、Cyanex272、Ionquest801、Versatic10 协同萃取对镓、铟分离效果的影响。结果表明，LIX63 和 Versatic10 组成的协同溶剂萃取效果最佳，可以实现镓、铟与锌的分离，再通过适宜的硫酸进行反萃，通过调整 pH 值，在较低的 pH 值范围内实现了铟和镓的分离。另外，还有一些学者研究了羧酸类萃取剂，例如 CA-100，CA-12 和 NA 从氯化物或硫酸盐溶液中分离 In^{3+} 和 Ga^{3+} 的效果。但是这些萃取剂容易产生乳化现象，并且对镓、铟的萃取效果不稳定，因而没有得到广泛应用^[22,23]。

另外，合成萃取剂可以有效分离和回收水溶液中的 In^{3+} 和 Ga^{3+} 。NAKAMURA 等^[24]比较了 D4EHPA、D4DCHPA 和 P204 从硫酸介质中萃取分离 Ga^{3+} ， In^{3+} 和 Zn^{2+} 的能力。结果表明，D4DCHPA 和 D4EHPA 对 In^{3+} 的萃取能力也远高于 Ga^{3+} 和 Zn^{2+} 。这些萃取剂对金属的萃取能力排序为 $D4DCHPA > P204 > D4EHPA$ 。由于在 pH 值为 1.5~2 时，D4DCHPA 比 P204 和 D4EHPA 对 In^{3+}/Ga^{3+} 和 In^{3+}/Zn^{2+} 具有更高的分离因子，因此采用 D4DCHPA 可以从含有高浓度 Zn^{2+} 的溶液中选择性提取 In^{3+} 。然而，在本研究中，没有研究这些金属从负载相中的洗脱情况。KOSHIMOTO 等^[25]则研究了硝酸体系中

BEAAP、BEAMP 和 PC88A 对 Ga^{3+} 、 In^{3+} 和 Zn^{2+} 的分离效果。结果发现, 由于萃取剂的酸解离常数的差异, BEAAP、BEAMP 可以在较低的酸性条件下实现分离效果, 萃取剂对三种金属的分离能力顺序为 BEAMP>BEAAP>PC88A。另外, 还提到 EDTA 作为 In^{3+} 和 Ga^{3+} 的反萃剂效果较 HCl、 HNO_3 好。合成酸性萃取剂, 具有较高的萃取率, 可选择性地从一级和二级资源的浸出液中分离和回收 In^{3+} 和 Ga^{3+} , 但是制备过程复杂, 且萃取动力学以及如何提高萃取效率和降低成本是进一步研究的重点。

SASAKI 等^[26]的研究表明, 萃取剂中的胺基在 In^{3+} 、 Ga^{3+} 和 Zn^{2+} 的相互分离中起着重要作用, 研究碱度对 OABPM 和 DABPM 选择性萃取分离 In^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Se^{4+} 的影响, 发现由于胺基部分的存在, DABPM 对这些金属的分离能力高于 OABPM。特别是与 OABPM/PC88A/P204 相比, DABPM 的胺和磷酸基团结合, 使得 DABPM 的磷酸部分难以参与金属萃取, DABPM 对除 In^{3+} 外的所有金属的萃取都在更高的 pH 值区域, 从而使 DABPM 从其他金属中萃取分离 In^{3+} 和 Ga^{3+} 更有效。MIURA 等^[27]发现 EHTG 单级萃取可以实现硝酸铵体系中 In、Ga、Zn、Cu 的分离。在特定的条件下, P204、D4DCHPA、DEAPP、DABPM 和 BEAMP 可以从硫酸盐和硝酸盐溶液中完全分离 In^{3+} 和 Ga^{3+} 。由于 D4DCHPA、DEAPP、DABPM、BEAMP 等合成萃取剂成本高、萃取效率低, 因此 P204 被认为是一种很有发展前景的萃取剂。另外还有一些学者对中性萃取剂例如, TBP、TOPO、Cyanex925、Cyanex923 等分离镓铟进行了研究, 但是这些萃取剂由于对萃取介质的要求较为严格而未得到广泛应用。

2 离子交换分离法

离子交换分离法操作简单、金属选择性高, 是利用树脂对镓、铟的吸附能力不同而实现两者的分离。离子交换过程包括两个阶段: 吸附和解吸。HERDZIK 等^[28]研究发现 $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 分别在 0.1 mol/L HCl 和 1.5 mol/L HCl 时占优势, 而 In^{3+} 和 Ga^{3+} 分别在 1 mol/L HCl 和 2.5 mol/L HCl 时形成阴离子配合物。因此, 通过控制酸浓度, 使用强酸性阳离子交换树脂(Dowex 50W-X8)

和强碱性阴离子交换树脂(Dowex 1-X8), 可以从盐酸溶液中分离 In^{3+} 和 Ga^{3+} 。CHAKRAVORTY 和 KHOPKAR 也研究了用强碱性阴离子交换树脂从丙二酸介质中分离 Ga^{3+} 和 In^{3+} 以及其他金属^[29]。 Ga^{3+} 和 In^{3+} 均在 pH 值 4.3 时装入 Dowex-21k 树脂, 然后用 HNO_3 溶液进行解吸分离。FORTES 等^[30]发现在 pH 值 1.5 的硫酸盐溶液中 Amberlite IRC748 对 In^{3+} 有很强的亲和力, 负载树脂中的 In^{3+} 可以被 0.5 mol/L H_2SO_4 解吸从而实现分离。刘军深等^[31]以静态和动态法研究硫酸介质中 Ga^{3+} 、 In^{3+} 和 Zn^{2+} 三种离子在 CL-P204 树脂上的吸附和解吸过程, 在 pH 值 2.5 条件下用树脂共吸附 3 种离子, 然后分别用 0.1、0.5、3.0 mol/L 的盐酸分步洗脱 Zn、Ga、In。即采用选择性吸附或分步解吸方式从混和液中分离 In^{3+} 、 Ga^{3+} 。常见的离子交换法分离镓、铟的流程如图 3 所示。

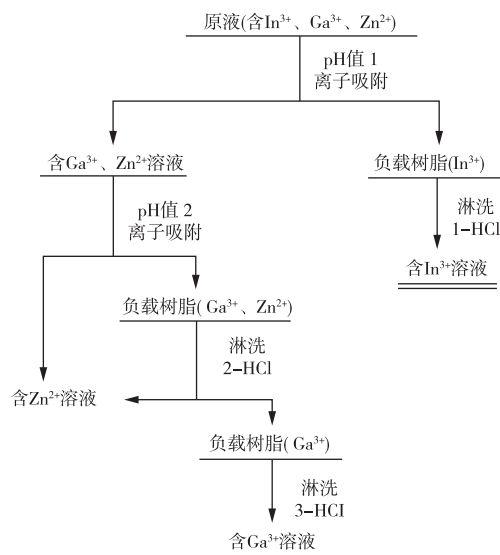


图 3 离子交换法分离镓和铟的工艺流程^[32]

Fig. 3 Flowsheet of separation process of gallium and indium by ion exchange method^[32]

尽管离子交换法操作简单、金属选择性高, 但其主要缺点是吸附和解吸反应动力学慢。溶剂萃取对金属具有较高的萃取分离效率, 但萃取剂在水相中的部分溶解会造成环境危害和经济限制。为了克服离子交换和溶剂萃取的缺点, 有学者采用溶剂浸渍树脂分离 In^{3+} 和 Ga^{3+} 。LIU 等^[32,33]提出了用含有 P507 的萃取树脂和含有 P204 的 HZ-803 树脂从硫酸盐溶液中分离回收 In^{3+} 、 Ga^{3+} 和 Zn^{2+} 的工艺。首先在 pH 值为 2 时候吸附 In^{3+} , 而大部分的 Ga^{3+} 和 Zn^{2+} 在 pH 值为 3 时被吸附, 最后通过解

吸步骤实现镓、铟与锌的分离,但是此方法的树脂对镓、铟的负载能力太低。HASSANIEN 等^[34]发现含有 DAPC 的树脂(Duolite C20)对 Ga、In 有较高的负载能力,但解吸过程中的分离效果不好。除此之外,还有一些学者研究了用硅胶浸渍萃取剂如 P204, n-Octylaniline 对镓、铟进行固相萃取分离。KONDO 等^[35]研究发现在 HCl-CH₃COONa 溶液中,硅胶在 pH 值为 3.0 时能够完全吸附 Ga³⁺,但在高 pH 值条件下,对 In³⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附效率较低。含有 P204 并加上非离子表面活性剂(TritonX-100)改性的硅胶(DTS)在较高的 pH 值范围内对铟有较高的吸附能力,在 pH 值为 1.1 时,用 DTS 法可以从 Ga³⁺ 和 Zn²⁺ 中完全分离出 In³⁺。AHER 和 KUCHEKAR 等^[36]研究发发现用 n-Octylaniline 浸渍硅胶,通过控制盐酸浓度分别为 6、0.7、0.7 mol/L,可以实现对 Ga³⁺、In³⁺ 和 Tl³⁺ 的定量吸附,并且可以多次吸附,易于淋洗。虽然溶剂浸渍树脂(硅胶)对 In³⁺ 和 Ga³⁺ 的萃取效率仍然不高,但树脂(硅胶)中萃取剂的损失几乎可以忽略不计,溶剂浸渍树脂(硅胶)的再生是可能的,但是负载能力的局限性仍是限制性问题。

3 高温氯化分离法

氯化冶金是一种有效实现稀散金属富集、分离、提取和回收的方法。其原理是利用金属氯化物具有低沸点、高挥发性,不同金属的氯化物差异明显而实现分离。常用的氯化剂有 Cl₂、HCl、NH₄Cl 等,其中气体氯化剂 Cl₂、HCl 能直接参与氯化反应,有利于氯化挥发机理的研究,固体氯化剂 NH₄Cl 能实现金属的选择性氯化^[37]。GUSTAFSSON 等^[38,39]研究了以 Cl₂、HCl、NH₄Cl 为氯化剂,从 CIGS 太阳能电池废料中分离 Ga、In、Cu 的高温氯化工艺。研究结果也表明 NH₄Cl 的效果最好,镓和铟分别可在 260 ℃ 和 340 ℃ 回收。但是,要使原料完全氯化,提高回收率,需要大量添加氯化铵。实验过程中,在 6 h 内每隔 2 h 分批加入氯化铵,并采用最佳的气相流动,才可以提高镓和铟的回收率。这样可以回收材料中镓的 97.2±2.3 wt%,铟的 93.6±2.1 wt%。此方法实现了镓、铟的分离与回收,但是反应过程中产生的气体具有强腐蚀性,实验仪器易被腐蚀,多余的气体排出会造成环境污染,且反应过程难以控制。由于 CIGS 废料中含有 Se 等杂质,可能产

生 Se₂Cl₂ 等有剧毒的氯化物气体,对操作人员的人身安全有危害,因此该方法目前只停留在实验室阶段。

4 电沉积分离法

电沉积分离法主要是依据各个金属的还原电位不同,通过在电解液中施加不同的电流,将溶液中的金属离子依次还原为金属,从而实现分离。该方法因具有流程简单,能直接回收高纯度的单质金属而得到广泛关注。GU 等^[40]提出了一种针对 CIGS 废料中铟和镓分离回收的方法。首先通过电沉积回收了 CIGS 浸出液中的铜和硒,然后对沉积液进行蒸馏结晶得到 InCl₃ 和 GaCl₃,再根据他们在 SOCl₂ 中溶解度的不同将铟和镓分离。虽然工艺的回收率较高,但在有价金属浸出过程中 HCl 和 H₂O₂ 的消耗量大,电沉积过程时电解液离子浓度极低,阳极释放有毒的氯气等问题,这些因素限制了这种方法的大规模应用。GUSTAFSSON^[41]研究了贫硒 CIGS 材料中铜、铟、镓的分离。研究发现,贫硒材料溶解后,通过选择性电沉积可实现铜、铟、镓的电化学分离。用不同的电势电沉积铜和铟,基本可以实现两金属的完全分离,几乎 99% 的铜和 98% 的铟被回收,镓在检测的电位窗口中没有被检测到减少,镓则留在电解液中,从而实现了镓和铟的分离。但是该方法,镓的电沉积工作仍有待完成,为了提高电流效率并产生致密光滑的金属产物,还需要进一步研究以找到溶液中的最佳电流密度和氯离子浓度。

5 结论与展望

1) 溶剂萃取、离子交换、溶剂浸渍树脂(硅胶)、高温氯化分离、电沉积等分离回收镓和铟的方法各有优缺点,一般需根据原料及具体情况选择合适的方法,有时为了实现良好的分离回收效果,需要几种方法的联合使用。就高选择性和简单操作而言,溶剂萃取和树脂吸附仍然是用于分离 In³⁺ 和 Ga³⁺ 的有前途的方法。但是,萃取剂的流失以及离子交换树脂负载能力低、稳定性差等问题依然存在,未来的研究应该侧重在开发高效、廉价、稳定的萃取剂和提升吸附材料的选择性和稳定性方面。

2) 镓、铟资源二次回收率较低导致资源浪费严重,通过回收二次资源里的镓和铟,有助于提高

镓、铟的市场供给,避免原生镓、铟的采矿和冶炼过程中温室气体的排放,从而减轻环境负担。除了技术层面,从含镓、铟废料中分离回收镓和铟的另一个主要问题是废料的分类收集。废弃物一般很分散,回收难度较大,且长途运输会增加回收成本,材料循环再利用过程中产生的费用与所获得的收益是需要考虑的问题。因此,采取适当的措施,促进二次资源的有效回收,并设立各种激励措施,促进回收产业的发展是至关重要的。

参考文献

- [1] 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.
ZOU M J, LI D, TIAN Q H, et al. Research progress on separation and recovery of gallium from secondary resources [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(5): 45-51.
- [2] 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, 25.
GUO Y R, JIN H P, Luo-sang Cai-ren, et al. Current situation and utilization trend of the global gallium resources [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources [J]. 2019, 39(5): 9-15, 25.
- [3] ALFANTAZI A M, MOSKALYK R R. Processing of indium: A review [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(8): 687-694.
- [4] 梁传志,王朝霞,郭梁雨. 铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池发展概述 [J]. 建设科技, 2015(18): 50-57.
LIANG C Z, WANG Z X, GUO L Y. Overview of the development of copper indium gallium selenide (CIGS) thin film solar cells [J]. Construction Science and Technology, 2015(18): 50-57.
- [5] 陆挺,刘璇,张艳飞,等. 基于产业链分析的中国铟镓产业发展战略研究 [J]. 资源科学, 2015, 37(5): 1008-1017.
LU T, LIU X, ZHANG Y F, et al. Development strategies for the chinese indium, germanium and gallium industry based industry chain analysis [J]. Resources Science, 2015, 37(5): 1008-1017.
- [6] 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.
ZHAO T, QIN P Z, WANG A J, et al. Ananalysis of gallium ore resources demand trend and the thinking concerning china's gallium industry development [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2017, 38(1): 77-84.
- [7] 黄蒙蒙,李宏煦,刘召波. 不同二次资源中镓提取方法的研究进展 [J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(1): 21-28.
HUANG M M, LI H X, LIU Z B. Research progress on gallium extraction from different secondary resources [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(1): 21-28.
- [8] 刘麦,李伊兰,张睿,等. 全球镓资源现状及供需形势 [J]. 国土资源情报, 2020(10): 50-54, 26.
LIU M, LI Y L, ZHANG R, et al. Analysis of supply and demand situation of global gallium resource [J]. Land and Resources Information, 2020(10): 50-54, 26.
- [9] ZHANG K H, WU Y F, WANG W, et al. Recycling indium from waste LCDs: A review [J]. Resources, Conservation and Recycling. 2015, 104: 276-290.
- [10] PRADHAN D, PANDA S, SUKLA L B. Recent advances in indium metallurgy: A review [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2018, 39(3): 167-180.
- [11] LU F H, XIAO T F, LIN J, et al. Resources and extraction of gallium: A review [J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 105-115.
- [12] BABA Y, KUBOTA F, KAMIYA N, et al. Mutual separation of indium, gallium, and zinc with the amic acid-type extractant D2EHAG containing glycine and amide moieties [J]. Solvent Extraction Researcher Development, Japan, 2016, 23 (1): 9-18.
- [13] NISHIHAMA S, HIRAI T, KOMASAWA I. Extraction and separation of gallium and Indium from aqueous chloride solution using several organophosphorus compounds as extractants [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1998, 31(5): 818-827.
- [14] LEE M S, AHN J G, LEE E C. Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA [J]. Hydrometallurgy, 2002, 63(3): 269-276.
- [15] GUPTA B, MUDHAR N, TANDON S N. Extraction and separation of gallium using cyanex301: Its recovery from Bayer's liquor [J]. Industrial & Engineering Chemistery Research, 2005, 44(6): 1922-1927.

- [16] GUPTA B, MUDHAR N, SINGH I. Separations and recovery of indium and gallium using bis(2, 4, 4-trimethylpentyl)phosphinic acid(Cyanex 272) [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57(2): 294-303.
- [17] 邱伟明, 奚长生, 丘秀珍, 等. 从冶锌工业废渣中提取镓和钢 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(5): 28-32.
- QIU W M, XI C S, QIU X Z, et al. Extraction of gallium and indium from zinc residues [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(5): 28-32.
- [18] WANG Q Q, TSUNODA K, AKAIWA H, et al. Extractive separation of aluminum(III), gallium(III) and indium(III) using bis(1, 1, 3, 3-tetramethylbutyl) phosphinic acid and its sulfur analogue [J]. Analytical Sciences, 1996, 12(6): 931-934.
- [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] CHEN W S, WANG Y C, CHIU K L. The separation and recovery of indium, gallium, and zinc from spent GZO (IGZO) targets [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 381-390.
- [21] NUSEN S, CHAIRUANGSRI T, ZHU Z, et al. Recovery of indium and gallium from synthetic leach solution of zinc refinery residues using synergistic solvent extraction with LIX 63 and Versatic 10 acid [J]. Hydrometallurgy, 2016, 160: 137-146.
- [22] ZHANG X, YIN G, HU Z. Extraction and separation of gallium, indium and thallium with several carboxylic acids from chloride media [J]. Talanta, 2003, 59(5): 905-912.
- [23] WANG X Y, LIU F H, YE H F, et al. An extraction study of gallium and indium from chloride and sulphate media with sec-nonylphenoxy acetic acid in kerosene [J]. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2010, 29(2): 19-25.
- [24] NAKAMURA T, SAKAI A, NISHIHAMA S, et al. Solvent extraction of indium, gallium, and zinc ions with acidic organophosphates having bulky alkyl groups [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2009, 27(4): 501-512.
- [25] KOSHIMOTO A, OSHIMA T, OHTO K. et al. Synthesis of phosphoric acid extractants and selective extraction of In(III) and Ga(III) from acidic media containing Zn(II) [J]. Solvent Extraction Research and Development, Japan, 2011, 18: 137-147.
- [26] SASAKI Y, OSHIMA T, BABA Y. Mutual separation of indium(III), gallium(III) and zinc(II) with alkylated aminophosphonic acids with different basicities of amine moiety [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 173: 37-43.
- [27] MIURA R, TOKUMARU M, OSHIMA T, et al. Selective extraction of indium(III) and gallium(III) with 2-Ethylhexyl Thioglycolat [J]. Solvent Extraction Research and Development, Japan, 2017, 24(2): 1341-7215.
- [28] HERDZIK I, DEMBINSKI W, NARBUTT J, et al. Separation of gallium and indium isotopes by cation and anion exchange chromatography [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2012, 30(6): 593-603.
- [29] CHAKRAVORTY M, KHOPKAR S M. Anion-Exchange separation of gallium from indium, thallium, aluminium and other elements in malonic acid [J]. Chromatographia, 1976, 9(5): 230-232.
- [30] FORTES M C B, MARTINS A H, BENEDETTO J S. Selective separation of indium by iminodiacetic acid chelating resin [J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(2): 287-292.
- [31] 刘军深, 何争光, 蔡伟民. 萃淋树脂分步洗脱法分离回收钢和镓 [J]. 有色金属, 2003, 55(增刊1): 85-88.
- LIU J S, HE Z G, CAI W M. Separation and recovery of In and Ga with CL-P204 resin [J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(S1): 85-88.
- [32] LIU J S, CHEN H, CHEN X Y, et al. Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin [J]. Hydrometallurgy, 2006, 82(3/4): 137-143.
- [33] LIU J S, CHEN H, GUO Z L et al. Selective separation of In(III), Ga(III), and Zn(II) from dilute solution using solvent-impregnated resin containing Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1): 253-259.
- [34] HASSANIEN M M, KENAWY I M, ELMENSHAWY A M, et al. Separation and preconcentration of gallium(III), indium(III), and thallium(III) using new hydrazone-modified resin [J]. Analytical Sciences, 2007, 23(12): 1403-1408.