

碱性溶液中镓的吸附回收研究进展

何得源^{1,2}, 陈树梁^{1,2}, 宋林林¹, 胡显智^{1,2*}

(1. 昆明理工大学理学院, 云南 昆明 650500;

2. 云南省高校化学分离富集应用重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘要: 综述了碱性体系中回收镓的吸附材料研究进展, 重点关注树脂基、聚合物基、无机-有机复合、生物质基及金属-有机框架(MOFs)基 5 类材料。通过分析其官能团设计(如偕胺肟基、酚羟基)与结构调控策略, 对比了各类材料在吸附容量、选择性和耐碱稳定性方面的性能, 并阐述了其构-效关系与作用机制。最后, 分析了已有材料在强碱、高铝环境下吸附回收镓面临的挑战, 并对未来高性能吸附剂的定向开发方向进行了展望, 以期推动镓回收技术的工业化应用。

关键词: 吸附法; 镓; 碱性溶液; 拜耳液; 回收

中图分类号: TF843.1; O647.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0064-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.012

Research progress on the adsorption and recovery of gallium in alkaline solutions

HE De-yuan^{1,2}, CHEN Shu-liang^{1,2}, SONG Lin-lin¹, HU Xian-zhi^{1,2*}

(1. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Chemical Separation and Enrichment Applications, Kunming 650500, China)

Abstract: This review summarizes recent advancements in adsorbent materials for gallium recovery from this system, focusing on five categories: resin-based, polymer-based, inorganic-organic composite, biomass-based, and metal-organic framework (MOF)-based materials. By analyzing functional group design (e.g., chelating oxime groups, phenolic hydroxyl groups) and structural regulation strategies, the performance of various materials in adsorption capacity, selectivity, and alkali stability is compared. Their structure-activity relationships and mechanisms of action are elucidated. Finally, challenges faced by existing materials in gallium adsorption and recovery under strong alkaline and high-aluminum conditions are analyzed. Future directions for the targeted development of high-performance adsorbents are proposed to advance the industrial application of gallium recovery technology.

Key words: adsorption method; gallium; alkaline solution; Bayer solution; recovery

镓(Ga)是一种银白色软质金属,由法国化学家布瓦博德朗发现,在地壳中的平均丰度仅为 1.7×10^{-5} ,属于典型的稀散金属。作为“电子工业的脊梁”,镓是半导体工业、太阳能电池、射频器件、医药制剂和医疗器械、光能转化等领域中的关键材料^[1]。我国镓资源储量约为 28 865.64 t,占全球 80%~85%。鉴于其战略重要性,2024 年 12 月 1 日我国已将镓相关物项正式列入国家出口管制清单,对其出口实施许可证管理。与此同时,国内镓的需求量逐年增长,2024 年需求量为 667.2 t,同比增长了 9.62%,预计未来需求仍将保持增长。然而,与快速上升的需求相比,镓的总体产量仍处于较低水平。

镓的物理化学性质与铝、锌、铁相似,但无独立矿床产出,主要以类质同象形式赋存于铝土矿^[2]、闪锌矿^[3]、煤和各种其他矿石中,并常作为冶炼副产物回收。目前,全球约 90%的矿产镓来源于拜耳

法炼铝过程,约 10%来自湿法炼锌,从其他二次资源(如粉煤灰、半导体废料)中回收的规模则相对有限。在拜耳法生产氧化铝时,镓随铝一同从铝土矿溶出,并富集于循环母液(拜耳液)中。通过降温、添加晶种诱导铝酸钠分解并结晶析出氢氧化铝后,镓因更高的溶解度,以 $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ 形态留存于母液中,实现初步富集。从该母液中选择性吸附镓已成为最主要的经济回收路径。然而,该母液体系成分复杂,对吸附技术构成严峻挑战:其一,苛刻的环境,其强碱性(NaOH 浓度 150~200 g/L)与高温(70~90℃)对吸附材料稳定性要求极高;其二,复杂的溶液组分,极高的铝镓比(200~500:1)以及钒、硅等杂质的存在,严重干扰镓的选择性吸附。因此,开发能在此苛刻环境下实现高效、高选择性吸附镓的新型材料,是推动镓资源回收的关键。本文中旨在系统梳理适用于碱性体系的镓吸附材料的作用机理与研究进展,明晰其关键限制因素,并展望未来研究

收稿日期:2026-02-04;修回日期:2026-04-07

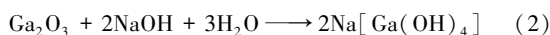
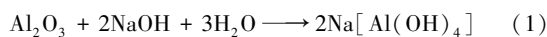
基金项目:云南省高校化学分离富集应用重点实验室(KKPH201907003)

作者简介:何得源(2000-),男,硕士生;胡显智(1963-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为稀贵金属的分离与富集、湿法冶金,通讯联系人,xianzhihu2@sina.com。

方向,以期提升我国战略金属镓的资源循环利用效率提供理论参考与技术思路。

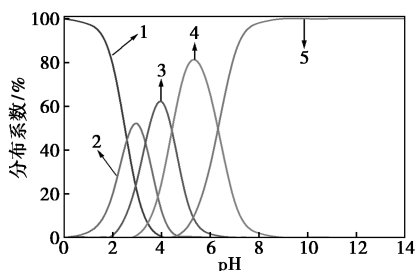
1 拜耳法中镓的溶出

在拜耳法生产氧化铝的碱性溶出过程中,镓从铝土矿中浸出并进入溶液,转化为可溶性离子 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$,是实现初步分离的前端步骤。铝土矿在高温、高压的浓 NaOH 溶液中溶出,鉴于镓与铝为同族元素,2元素化学性质相似,两者同步分别转化为铝酸钠 $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$ 和镓酸钠 $[\text{NaGa}(\text{OH})_4]$ 进入溶液,化学反应方程式如式(1)、(2)所示。随后的晶种分解工序利用了两者的溶解度的差异实现分离:铝酸钠的溶解度相对较低,在降温并添加晶种后大量水解,结晶析出氢氧化铝;而溶解度更高的镓酸钠则选择性保留在液相中。经过主流程的多次循环,镓在体系内不断富集,最终形成镓浓度(通常为 $100\sim 300\text{ mg/L}$)显著提升的强碱性循环母液。研究表明,约 70% ^[4]的可回收镓富集于此母液,约 30% 损失于固体残渣赤泥中,具体分布比例受铝土矿品位、溶出条件及赤泥矿物组成等因素影响。由于我国铝土矿资源丰富且拜耳法工艺成熟,从该循环母液中回收镓,成为当前镓资源回收的最主要技术,回收效率直接关系到金属镓的供应保障。



2 溶液中镓的存在形式

镓在溶液中的存在形态与溶液 pH 密切相关(图1)。在 $\text{pH} \leq 2$ 时, Ga^{3+} 是主要物种;随着 pH 升高, Ga^{3+} 逐步水解生成 $\text{Ga}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ 等单核羟基配合物;当 $5 < \text{pH} < 7$ 区间时,溶解度低的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 沉淀占主导;当 $\text{pH} \geq 8$ 后,镓则溶解并以 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 阴离子形式稳定存在^[5]。这一规律表明,在拜耳法强碱性母液中,镓主要以 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 形态存在,这为针对该特定阴离子设计高选择性吸附剂提供了明确的理论靶点与关键设计依据。



1— Ga^{3+} ; 2— $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$; 3— $\text{Ga}(\text{OH})_3$; 4— $\text{Ga}(\text{OH})_3$; 5— $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$

图1 $\text{Ga}(\text{III})$ 在不同 pH 下的形态分布

3 碱性溶液中镓的回收方法

从拜耳液等碱性介质中回收镓,主要有电化学法^[6]、置换法^[6]、沉淀法^[7]、萃取法^[8]和吸附法^[9]等。电化学法主要指电沉积,通过在阴极施加外部电能将 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 还原为金属镓。早期曾采用汞阴极,但因严重的汞污染已被淘汰。置换法是一种无需外电源的化学还原过程,依靠铝等活泼金属与镓之间的电势差,直接将溶液中的 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 还原为单质镓。但该过程存在还原剂非选择性消耗、反应产物覆盖导致钝化以及固液分离困难等问题,影响其经济性与广泛应用。沉淀法通过调节溶液 pH ,使镓与铝先后发生沉淀-溶解实现分离,主要包括石灰乳法和碳酸法。该方法工艺相对成熟,但存在流程冗长、试剂与能耗高、镓回收率不理想等固有缺陷,正逐渐被更高效的技术所取代。溶剂萃取法利用有机相选择性络合并富集镓离子,具有效率高、容量大的优点。然而,该方法需向拜耳液主流程中引入有机溶剂,存在溶剂夹带与残留风险,可能造成二次污染并增加成本,限制了其大规模工业应用。综合比较而言,吸附法(离子交换法)展现出显著优势。它利用功能性固体吸附剂(如特种树脂)选择性捕获镓离子,其过程不引入外源污染物、操作简便、选择性高,适用于低浓度离子的富集,规避了上述方法的诸多弊端。因此,吸附法已成为当前该领域的研究热点与工业应用的主流方向。本文中后续将重点围绕吸附法的材料设计、作用机理与研究进展进行系统综述。

4 吸附法在碱性溶液中回收镓中的应用

吸附法以选择性高、操作简便且不污染拜耳法主流程的独特优势,已成为从碱性溶液中回收镓最具前景的技术。其核心在于吸附材料对 $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ 阴离子的高效捕获能力。根据材料的基质类型与结构特征,可将主流吸附材料分为以下5类:树脂基吸附材料、多聚物基吸附材料、无机-有机复合材料、生物质基材料、金属-有机框架(MOFs)及其衍生物。下文将依据此分类,系统阐述各类材料的设计原理、吸附性能与作用机制。

4.1 树脂基吸附材料

树脂基吸附材料通常以聚苯乙烯等交联高分子聚合物为骨架,通过化学修饰引入特异性官能团,是当前工业化回收镓的主流材料。根据功能基团不同,可分为偕胺肟基与异肟羧基树脂。Selvi等^[10]

以丙烯腈和二乙烯基苯为原料,通过悬浮聚合与盐酸羟胺修饰制备出可在拜耳液中吸附镓的异脲羧酸树脂,平衡吸附容量 5.14 mg/g。相比之下,偕胺脲基树脂通常表现出更优的吸附能力。例如, Qin 等^[11]制备的 A-PSD 偕胺脲基螯合树脂,25℃ 下的平衡吸附容量为 14.67 mg/g,50℃ 时提升至 20.64 mg/g,吸附过程为吸热反应,因而在拜耳液高温工况下更具优势。各类树脂材料在相应工作环境下对镓的吸附容量数据汇总于表 1。基于此,西安蓝晓科技有限公司开发了 LSC-600^[12] 和 LSC-700 系列商用偕胺脲树脂并成功投入实际生产。

表 1 树脂类材料吸附镓的工作环境以及吸附容量

| 材料名称 | 工作环境 | 吸附容量/ (mg·g ⁻¹) |
|----------------------------------|--------------|--------------------------------|
| 异脲羧酸类树脂 ^[10] | 拜耳液体系 | 5.14 |
| LSC-600 树脂 ^[12] | 1 mol/L NaOH | 1.80 |
| LSC-700 树脂 ^[13] | 拜耳液体系 | 29.24 |
| A-PSD 树脂 ^[11] | 拜耳液体系 | 25℃ 时 14.67, 50℃ 时 20.64 |
| 二乙烯基苯-丙烯腈-偕胺脲基树脂 ^[14] | 拜耳液体系 | 16.80 |
| 交联邻苯三酚树脂 ^[15] | pH=9.0 | 89.30 |
| 强酸性苯乙烯阳离子交换树脂 ^[16] | 拜耳液体系 | 18.25 |

Zhao 等^[13]研究表明,LSC-700 商用树脂从拜耳液中吸附 Ga(Ⅲ) 容量为 29.24 mg/g,性能明显高于其他商用树脂。关于其吸附机理,胺脲官能团与金属离子的配位主要通过 3 种模式进行^[13] (图 2):一是金属离子与胺脲基团中的氧原子单独结合;二是金属离子同时与氧、氮双原子配位,形成稳定的五元螯合环结构;三是金属离子以 η^2 配位形式与胺脲基的 N—O 键相结合。在强碱性拜耳液中,Ga(Ⅲ) 通常以 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 形式存在,第一种模式可能是主要作用方式,氧原子与 Ga(Ⅲ) 结合释放出 H^+ ,与 OH^- 结合生成水。

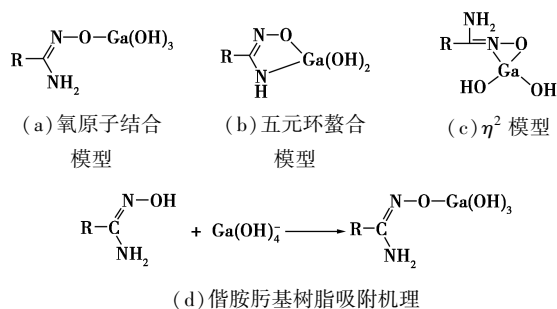


图 2 偕胺脲基吸附 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 3 种模型及偕胺脲基树脂吸附机理镓示意图

树脂基吸附材料的核心优势在于结构稳定、机械强度高且易于再生循环,通过配位作用实现对 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 的吸附,是目前碱性溶液中回收镓的主要技术路径。然而,该类材料仍面临诸多挑战:现有聚苯乙烯骨架和常规官能团限制了吸附容量的进一步提升;在复杂的铝酸钠循环母液中对镓的选择性仍有待提高;树脂的制备工艺导致生产成本相对偏高。

4.2 聚合物基吸附材料

聚合物基吸附材料多以聚丙烯腈(PAN)等可加工性良好的聚合物为基体,通过静电纺丝、交联等手段制成纤维或膜材料,再经功能化修饰引入偕胺脲基等官能团。该策略旨在结合高比表面积、丰富活性位点以及聚合物本身柔性易加工的优势,以提升吸附性能。

根据材料形态,该类材料主要分为 2 类。一是微球或纤维形态:Qin 等^[17]通过微流控技术制备了聚丙烯腈(PAN)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)复合微球,通过交联和盐酸羟胺功能化后,对镓的吸附容量达 38.5 mg/g,适用于从含钒废水中镓的分离回收。同时,该团队也通过静电纺丝技术制备了 PAN 纳米纤维,盐酸羟胺功能化后吸附容量达到 39.80 mg/g^[18]。二是复合纤维膜形态:Shi 等^[19]制备了四齿偕胺脲功能化纳米纤维膜,在碱性环境中展现出高达 180 mg/g 的吸附容量,且 5 次循环再生率保持 84%,具有良好的耐碱稳定性与循环性能。各类聚合物吸附材料在相应工作环境下对镓的吸附容量数据汇总于表 2。

表 2 聚合物类材料吸附镓的工作环境以及吸附容量

| 材料名称 | 碱性条件 | 吸附容量/ (mg·g ⁻¹) |
|----------------------------------|--------------|--------------------------------|
| 脲基交联聚丙烯腈 ^[17] | 拜耳液体系 | 38.50 |
| 脲基纳米纤维膜 ^[18] | pH≤12 | 39.80 |
| 四齿偕胺脲功能化纳米纤维膜 ^[19] | pH=8 | 180.00 |
| TETA-PAO ^[20] | 拜耳液体系 | 17.60 |
| 大孔脲基化聚丙烯腈(C-PAO) ^[21] | 3 mol/L NaOH | 15.80 |
| 交联型聚乙烯脲纤维 ^[22] | 拜耳液体系 | 14.83 |

综上,聚合物基吸附剂的核心优势在于形态可控(颗粒、纤维、膜)、传质阻力小、官能团接枝密度高。通过交联等结构强化手段,能有效改善在强碱环境中的稳定性,协同实现高容量与快速吸附动力学。然而,其产业化应用仍面临诸多问题:一是纤维或膜材料在强碱和流体剪切力下的长期机械稳定性

不足;二是膜材料易污染与通量衰减;三是复杂的制备工艺导致成本较高。

4.3 无机-有机复合材料

无机-有机复合材料通过将有机功能组分与无机载体(如二氧化硅、碳纳米管)相结合,融合前者易功能化与后者高稳定性、大比表面积的优势,实现性能互补与协同,以突破单一材料性能瓶颈。

现有研究基于不同的无机载体与功能化策略,开发了多种用于碱性溶液中吸附镓的复合材料。Lu等^[23]以二氧化硅为骨架,复合二乙烯基苯丙烯酸并经功能化,所得材料在pH=13.7的强碱性环境中对镓的吸附容量为36 mg/g,选择性优于LSC-600树脂^[12]。王月娇等^[24]以介孔二氧化硅KIT-6为骨架,负载五倍子单宁,构建了三维结构的KIT-6-PT复合材料,在pH=10时吸附容量达186.73 mg/g。Roosen等^[25]将8-羟基喹啉(8-HQO)和8-羟基喹啉哪啶(8-HQA)固定在壳聚糖-硅(CS)杂化基质上,制备了8-HQO-CS和8-HQA-CS吸附剂,对镓的吸附容量分别为0.88、0.55 mmol/g。且8-HQA-CS因甲基的空间位阻效应,表现出更优的镓/铝选择性。然而,两者在pH>13时吸附量骤降,主要归因于高浓度OH⁻对吸附位点的竞争。Xiong等^[26]采用微波水热法,以二环己基碳二亚胺(DCC)为偶联剂合成了没食子酸/碳纳米管复合材料(CNT-GT),在pH=10时吸附容量为156.80 mg/g,但同样面临pH>12时性能显著下降的问题。

综上所述,无机-有机复合材料的设计实现了不同基质间的协同增效。然而,其发展仍面临问题:一是界面相容性与结构稳定性问题,有机与无机组分结合不牢易导致长期循环中功能层脱落;二是制备工艺复杂,多步合成不仅增加成本,也带来批次重复性的风险。

4.4 生物质基材料

生物质基材料以柿子皮等农业废弃物为原料,通过功能化改性构建具有选择性识别位点的吸附剂。这类材料因低成本、可再生和环境友好的特性,为发展绿色吸附剂及实现废弃物的高值化利用提供了新路径。

根据功能化策略不同,相关研究主要分为2类。一是离子印迹材料,Gao等^[27]以柿子皮(PP)为基材,利用天然的单宁作为功能单体,Ga(Ⅲ)为模板,通过离子印迹技术制备了相应材料。该材料在pH=10时对镓的吸附容量为89.6 mg/g,其机理主要依赖酚羟基/羧基的H⁺与Ga(Ⅲ)的离子交换及

静电作用。二是衍生化功能材料,Fan等^[28]以废柿子为前驱体,通过水热碳化、活化等化学过程将其转化为氮掺杂活性炭气凝胶(NPAC),进而构筑了NPAC@CF电吸附电极。该材料在pH=11时,对镓的吸附容量为250.69 mg/g,且平衡时间仅需40 min。

生物质基材料的核心优势在于原料的绿色、低成本与可持续性。然而,实际应用仍具有问题:一是天然生物质骨架在强碱环境下的长期化学稳定性不足;二是材料结构在多次吸附-脱附循环后易发生塌陷或堵塞,导致吸附容量与选择性衰减。

4.5 金属-有机框架(MOFs)及其衍生物

金属-有机框架(MOFs)材料由金属离子/簇与有机配体自组装形成,具有超高比表面积、可调的孔道结构和易功能化的特性,为设计高性能镓吸附剂提供了理想的材料基质。

研究主要通过功能化修饰与构建复合材料来提升性能。在功能化修饰方面,Huang等^[9]在UiO-66-NH₂骨架上修饰8-羟基喹啉(8-HQ),合成了UiO-HQO。该材料对Ga(Ⅲ)的吸附容量为402.70 mg/g,吸附机理在于UiO-HQO表面的一OH和一NH基团通过质子释放与Ga(OH)₄⁻反应,同时O/N原子与Ga(Ⅲ)形成稳定螯合物。构建MOF复合材料是另一有效策略,Li等^[29]将UiO-66-NH₂与氧化石墨烯(GO)复合,制备了GO/UiO-66-NH₂。该材料对Ga(Ⅲ)的吸附容量达661.67 mg/g。

此外,一些借鉴MOFs设计思路的多活性位点材料也展现出巨大潜力。Fang等^[30]通过多步修饰在木质素上引入了Zn²⁺(静电吸引)、季铵盐(离子交换)和聚胺(配位)3类位点,吸附容量为289.20 mg/g,体现了多位点协同设计的高效性。

MOFs及其相关材料的核心优势在于通过精准的孔道工程与多位点协同,实现了高吸附容量。然而,其走向工业应用面临严峻挑战:高昂的合成成本、复杂的制备工艺以及在实际高杂质、高黏度拜耳液中的长期稳定性与性能尚未得到充分验证。未来的核心任务在于开发廉价合成路线、优化成型工艺,以将其高性能优势转化为经济可行的工业应用。

5 总结与展望

吸附法作为一种绿色、高效且可循环的镓回收技术,在碱性溶液体系中展现出广阔的应用前景。目前,已成功开发出树脂、聚合物、无机-有机复合、生物质及MOF等基质的一系列吸附材料。通过引

入偕胺肟基、酚羟基、季铵盐等功能基团,这些材料实现了对 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 的高效与高选择性吸附,再生性、稳定性及抗干扰能力不断提升,部分已具备工业化应用潜力。

展望未来,为推动该技术走向大规模实际应用,该领域的研究与发展应聚焦以下几个方面:首要方向是高性能材料的设计与合成,面向强碱、高杂质实际环境,开发兼具高容量、高选择性及优异稳定性的新型吸附剂,以突破已有吸附材料性能瓶颈。其次是深化吸附机理研究,利用先进表征与理论计算手段,在分子层面阐明吸附作用机制,指导材料的设计与性能优化。最后,必须强化在实际工业过程中的吸附回收研究,评估复杂真实条件对材料性能的影响,并积极探索材料与现有生产流程的整合路径,推动实验室成果向连续化工艺的转化,最终实现镓资源的高效、高经济性回收。

参考文献

- [1] Lu Y X, Zou W J, Tian C Z, *et al.* A critical review of gallium production; Resources and extraction technologies [J]. *Minerals Engineering*, 2025, 228: 109320.
- [2] Bhat C K. Estimation of gallium in a bauxite-ore deposit using an energy-dispersive X-ray fluorescence technique [J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2002, 65(3): 193-197.
- [3] Yang Q, Zhang X J, Ulrich T, *et al.* Trace element compositions of sulfides from Pb-Zn deposits in the Northeast Yunnan and north-west Guizhou Provinces, SW China; Insights from LA-ICP-MS analyses of sphalerite and pyrite [J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 141: 104639.
- [4] Wang L, Wang C, Li L, *et al.* Readsorption of rare earth elements during leaching process of ion-adsorption-type rare earth ore [J]. *Rare Metals*, 2023, 42(6): 2113-2120.
- [5] Jiang T, Wang P C, Liu Z H, *et al.* Unconventional technologies for the separation of germanium and gallium from solutions; A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 377: 134399.
- [6] 李婷. 从高铝粉煤灰中提取氧化镓和氧化铝的混合物 [D]. 合肥: 安徽工业大学, 2015.
- [7] Zhao Z, Yang Y X, Xiao Y P, *et al.* Recovery of gallium from Bayer liquor; A review [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 125: 115-124.
- [8] 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, 2020(3): 50-54.
- [9] Huang Q Y, Chen B, Li J, *et al.* Tailoring the surface of Zr-MOFs with 8-hydroxyquinoline for enhanced and selective gallium recovery; Adsorption performance and mechanistic investigation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 523: 168889.
- [10] 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.
- [11] Qin Z F, Wang S H, Zhang S H, *et al.* Cross-linked amidoxime porous resin for selective gallium separation in Bayer solutions; Reaction mechanism and kinetic study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148340.
- [12] 卢思名. 树脂吸附法从拜耳溶液中分离回收镓的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2020.
- [13] Zhao Z, Li X H, Chai Y Q, *et al.* Adsorption performances and mechanisms of amidoxime resin toward gallium (III) and vanadium (V) from Bayer liquor [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(1): 53-59.
- [14] Kou Z, Bian W, Wang C. Preparation of novel amidoxime resin and its performance in gallium (III) extraction from Bayer liquor [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 11: 100317.
- [15] Luo J X, Wu Y H, Wang S X, *et al.* Selective adsorption of Ga (III) via crosslinked pyrogallol resin; Performance and mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 710: 163938.
- [16] Qin Z F, Jin X, Yang Z, *et al.* The effective separation of gallium, vanadium, and aluminum from a simulated Bayer solution by resin exchange [J]. *Materials*, 2024, 17(16): 3845.
- [17] Qin Z F, Wang S H, Fan L, *et al.* A hydrazine amidoxime crosslinked polyacrylonitrile resin for efficient extraction of gallium from vanadium-containing waste solution [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 282: 119240.
- [18] Qin Z F, Liao Y Y, Wang Z H, *et al.* Innovative amidoxime nanofiber membranes for highly effective adsorption of Ga (III) from waste Bayer solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(28): 11140-11150.
- [19] Shi C X, Wang K P, Chen C C, *et al.* Highly selective capture of gallium from aqueous solutions using tetradentate amidoxime functionalized MIL-53 (Al) nanofiber membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125303.
- [20] Zhang X Q, Peng X S, Yang T T, *et al.* Amidoximation of cross-linked polyacrylonitrile fiber and its highly selective gallium recovery from Bayer liquor [J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76(8): 4189-4204.
- [21] Zhang H, Peng X S, Shi G D, *et al.* Uniform macroporous amidoximated polyacrylonitrile monoliths for gallium recovery from Bayer liquor [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(5). <http://dx.doi.org/10.1002/app.49764>.
- [22] Yang T T, Wang L X, Liang M, *et al.* Cross-linked polyvinyl amidoxime fiber: A highly selective and recyclable adsorbent of gallium from Bayer liquor [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27(8): 589-597.
- [23] Lu S M, Chen L F, Hamza M F, *et al.* Amidoxime functionalization of a poly (acrylonitrile)/silica composite for the sorption of Ga (III)-Application to the treatment of Bayer liquor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 459-473.
- [24] 王月娇, 朱龙, 高婧, 等. 三维五倍子单宁/有序介孔二氧化硅复合材料的制备及其对镓的吸附识别 [J]. *分析化学*, 2020, 48(1): 113-120.

建议支持龙头企业构建“原料-单体-聚合物-应用”一体化发展模式。例如国家层面给予税收优惠和专项资金支持凯赛生物等优势企业向上下游延伸,形成生物制造全产业链竞争优势。同时,构建耐高温尼龙产学研用创新联盟,促进单体生产、聚合物合成、材料改性、终端应用等环节的协同创新,针对 PA6T 等高端材料,组织产业链联合攻关,统筹推进原料评价、聚合优化与终端验证。在区域布局上,可考虑在化工园区建设专业功能区,实现产业链集聚发展。此外,应重视废旧尼龙化学回收技术的研发与应用,构建循环经济体系。

参考文献

- [1] 施雨鸣, 高温尼龙的合成与改性研究进展及产业发展现状[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(6): 184-190.
- [2] Gonzalez de Gortari M, Misra M, Mohanty A K. Polyphthalamide polymers: A review on synthesis, properties, and advance manufacturing and emerging applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(40): e52965.
- [3] 郑天成, 褚照哲, 段小超, 等. 耐高温尼龙的结构、性能及发展现状[J]. 材料导报, 2023, 37(S1): 549-552.
- [4] 王聪, 郭晓峰, 武金丹, 等. 一种吡咯烷离子液体溶剂中丁二腈加氢制备丁二胺的方法; CN 118459350A[P]. 2024-08-09.
- [5] Wu L, Raemakers-Franken P C. Process for preparing 1, 4-butanediamine via *N*-protected 1, 4-butanediamine; EP 2456879[P]. 2018-04-04.
- [6] Huang Y, Ji X, Ma Z, et al. Green chemical and biological synthesis of cadaverine: recent development and challenges[J]. RSC Advances, 2021, 11(39): 23922-23942.
- [7] 李晓明, 秦兵兵, 刘修才. 一种 1, 5-戊二胺的分离方法; CN 108276292B[P]. 2020-09-22.
- [8] 刘修才, 杨晨. 一种 1, 5-戊二胺的分离方法; CN 118955300A[P]. 2024-11-15.
- [9] 赵春光, 孟刚, 郭小炜, 等. 发酵生产戊二胺的方法及其提取方法; CN 109402189B[P]. 2020-08-21.
- [10] 陈亚君. 己二腈工艺路线选择及产业化分析[J]. 现代化工, 2024, 44(6): 5-8.
- [11] 卢严钦鹏, 杨子建, 刘鑫, 等. 己二腈的生产和应用[J]. 现代化工, 2024, 44(S1): 80-86.
- [12] 胡滨, 潘小君, 张捷, 等. 壬二胺的合成方法; CN 109422656B[P]. 2021-05-28.
- [13] Zhang C. Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides[J]. e-Polymers, 2018, 18(5): 373-408.
- [14] Efsa Panel on Food contact materials, enzymes and processing aids (CEP). Safety assessment of mixtures of 1, 9-nonanediamine (NMDA) and 2-methyl-1, 8-octanediamine (MODA), for use in food contact materials[J]. EFSA Journal, 2024, 22(4): e8703.
- [15] 刘晓然, 张泽晓, 蒋士峰, 等. 一种癸二腈的连续制备方法及其使用的催化剂; CN 117756668A[P]. 2024-03-26.
- [16] 吴云彬, 黄国涛, 刘修才. 癸二酸的合成及产业化现状[J]. 新兴科学与技术趋势, 2024, 3(1): 18-24.
- [17] 张松臣, 李月莲. 关注: 癸二酸消费量将快速增长[J]. 中国石油和化工产业观察, 2024, (4): 24-25.
- [18] 王晓晨. 聚酰胺关键单体二元胺生产技术进展[J]. 石油化工, 2023, 52(10): 1461-1469.
- [19] 中国化工经济技术发展中心. 中国石油和化工大宗产品年度报告[R]. 北京: 中国化工经济技术发展中心, 2025.
- [20] Yang B, Yang M, Li W, et al. A synergistic strategy utilizing amide hydrogen bonding and naphthalene conjugation to develop high-performance polyamides[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(28): 14306-14317.
- [21] 张鑫, 李晓龙, 闫虹, 等. 2, 6-萘二甲酸(2, 6-NDA)合成和提纯工艺浅析[J]. 聚酯工业, 2023, 36(1): 16-19.
- [22] 李亚兴, 吴玉超, 张昊天, 等. 甲基萘烷基化合成 2, 6-二甲基萘技术研究进展[J]. 石油学报: 石油加工, 2024, 40(4): 1041-1050.
- [23] 王玲玲, 李琰, 李晓艳. 2, 6-萘二甲酸中国专利技术分析[J]. 石油化工技术与经济, 2023, 39(4): 51-56.
- [24] Huang W, Hu X, Zhai J, et al. Biorenewable furan-containing polyamides[J]. Materials Today Sustainability, 2020, 10: 100049.
- [25] 郭重阳, 王玉高, 申峻, 等. 从生物质衍生原料到 2, 5-呋喃二甲酸产品的合成研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(2): 1008-1017.
- [26] de Jong E, Visser H R A, Dias A S, et al. The road to bring FDCA and PEF to the market[J]. Polymers, 2022, 14(5): 943.
- [27] 胡丞, 白丽莉. 2, 5-呋喃二甲酸合成新技术及应用进展[J]. 石油化工, 2022, 51(3): 368-375.
- [28] 陈勇. 1, 4-环己烷二甲酸制备方法的研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(13): 83-84.
- [29] 徐铁勇, 杨荣强, 李显明, 等. 一种 1, 4-环己烷二甲酸的制备方法; CN 114409525A[P]. 2022-04-29. ■
- [25] Roosen J, Mullens S, Binnemans K. Chemical immobilization of 8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinoline on chitosan-silica adsorbent materials for the selective recovery of gallium from Bayer liquor[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 275-284.
- [26] Xiong Y, Cui X X, Zhang M M, et al. Microwave hydrothermal synthesis of gallotannin/carbon nanotube composites for the recovery of gallium ion[J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145414.
- [27] Gao L H, Wang L Z, Cao Y J, et al. Persimmon peel-based ion-imprinted adsorbent with enhanced adsorption performance of gallium ions[J]. Minerals Engineering, 2022, 176: 107354.
- [28] Fan J D, Gao L H, Li S L, et al. Efficient recovery of gallium(III) from alkaline solution by electrosorption using biomass-derived carbon aerogel electrodes[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 353: 128297.
- [29] Li W W, Zhou C C, Li C, et al. Synthesis of UiO-66 series metal-organic framework composites and the adsorption effect on gallium[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140881.
- [30] Fang S Y, Zhang B P, Li W C, et al. Adsorption of Ga(III) by Zn²⁺, quaternary ammonium and polyamine embellished lignin with the crosslinking agent of epichlorohydrin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 310: 143108. ■

(上接第 68 页)