

树脂吸附-溶剂萃取耦合回收拜耳法母液中镓

刘一喆, 邢明飞*, 葛恒庆, 董丽丽
(河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454000)

摘要:针对拜耳母液中镓浓度低、杂质复杂与强碱性带来的选择性回收难题,构建“偕胺肟基螯合树脂吸附-盐酸洗脱-磷酸三丁酯(TBP)萃取-水反萃”协同流程,实现强碱体系下镓的选择性分离与富集。优选条件为65℃、液固比5:1、接触2 h,镓吸附率84.7%;吸附符合准二级动力学(化学吸附控制)与Langmuir等温(单分子层)。以3 mol/L HCl、液固比10:1洗脱,40 min内完全解吸。将洗脱液调至4 mol/L HCl,采用20% TBP/煤油、油液比O/A=1:1单级萃取,镓萃取率100%;负载有机相以水反萃(O/A=1:1),单级92.47%,两级回收率>99%。机理上,TBP在高氯体系与Ga(Ⅲ)形成GaCl₃·3TBP,水合作用使络合物解离,镓进入水相,TBP得以再生。该工艺为拜耳母液中镓的绿色高效回收提供数据与理论支撑。

关键词:镓回收;拜耳法母液;偕胺肟基螯合树脂;树脂吸附;溶剂萃取

中图分类号:TF843.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0209-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.036

Resin adsorption-solvent extraction coupled recovery of gallium from Bayer liquor

LIU Yi-zhe, XING Ming-fei*, GE Heng-qing, DONG Li-li

(School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: To overcome the challenge of selective gallium (Ga) recovery from Bayer mother liquor with low Ga, complex impurities, and strong alkalinity, a synergistic route—amidoxime-functionalized chelating resin adsorption-HCl elution-tributyl phosphate (TBP) extraction-water stripping—was developed, enabling selective separation and enrichment in strongly alkaline media. The optimal adsorption was at 65℃, L/S=5:1, 2 h, achieving 84.7% Ga uptake; the process follows a pseudo-second-order kinetic model (chemisorption-controlled) and the Langmuir isotherm (monolayer). Elution with 3 mol/L HCl at L/S=10:1 achieved complete desorption within 40 min. After adjusting eluate to 4 mol/L HCl, single-stage extraction with 20% TBP/kerosene at oil-to-aqueous ratio O/A=1:1 reached 100% extraction; water stripping (O/A=1:1) gave 92.47% per stage, and two stages yielded >99% recovery. Mechanistically, TBP forms GaCl₃·3TBP with Ga(Ⅲ) in high-chloride media; hydration dissociates the complex during stripping, transferring Ga to the aqueous phase and regenerating TBP. This process provides data and theoretical support for green, efficient Ga recovery from Bayer liquor.

Key words: gallium recovery; Bayer liquor; amidoxime-functionalized chelating resin; Resin adsorption; Solvent extraction

镓(Ga)是一种灰蓝色或银白色稀散金属,具有低熔点、高沸点和优异的半导体特性,其化合物(如Ga₂N、Ga₂O₃)在半导体、光电子器件、催化及医疗领域具有不可替代的应用^[1-2]。全球超过80%的镓消耗于半导体产业^[3-5],其需求量伴随信息技术和新能源产业的迅猛发展持续攀升。自然界中镓通常以类质同象形式赋存于铝土矿和闪锌矿中^[6-7]。镓提取主要依托于氧化铝或锌的冶炼过程,并作为副产品获得。其中约超过90%的镓资源来源于拜耳法生产氧化铝的种分母液^[8]。尽管全球镓产量保持着可观的年均增长率^[9-10],但面对未来需求的激增^[11-14],开发高效、经济的镓回收技术显得至关重要。

目前,从拜耳法种分母液中回收镓的方法主要包括化学沉淀法、电解法、溶剂萃取法及离子交换法

等。化学沉淀法向含镓溶液中加入沉淀剂,使Ga³⁺生成不溶性氢氧化物沉淀,再经过滤和焙烧获得氧化镓(Ga₂O₃)。化学沉淀法操作相对简单,但工艺流程冗长,所得镓产品纯度有限,且会生成大量难以处理的钙铝水合物固废,增加后续处置成本与环境负担^[15]。电解法(尤其是汞齐电解)利用液态汞的高析氢过电位实现镓的选择性沉积^[16-17],然而其固有的汞污染风险、高汞耗、电解时间长以及搅拌困难等严重缺陷,已使其在全球范围内被严格限制或禁用。溶剂萃取法因其高效分离能力而被广泛研究^[18-19],可根据萃取体系酸碱性可分为酸性和碱性萃取体系^[20]。研究者已开发了多种萃取剂组合,在特定酸度或碱度条件下实现了镓的高效萃取。然而该方法在实际应用中也面临萃取剂损失、成本高昂、易造成溶液二次污染等问题需要解决,特别是在强

收稿日期:2025-09-16;修回日期:2026-05-06

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52370135);河南省科技攻关项目(242102320079);河南理工大学杰出青年基金资助项目(J2022-2)

作者简介:刘一喆(1999-),男,硕士生,研究方向为固体废物处理处置技术,212303020007@home.hpu.edu.cn;邢明飞(1982-),男,博士,副教授,研究方向为固体废物资源化利用,通讯联系人,xingmingfei@hpu.edu.cn。

碱性的拜耳种分母液体系中,其适用性及工业化潜力受到制约。

相比之下,树脂吸附法以其污染小、成本相对较低、流程简短、选择性高等优势,在镓分离领域展现出显著潜力^[21-26]。近年来已开发多种功能化吸附材料(D-314、P507/TBP 浸渍树脂、LSC600、DHG586 等),证实其在酸/碱性体系中对镓的高效吸附与良好循环稳定性。但研究多聚焦吸附容量与解吸效率,对后续富集提纯关注不足,尤其洗脱液中镓的萃取与反萃仍缺系统研究。为此,本研究构建“偕胺肟树脂吸附-酸解吸-溶剂萃取-反萃”耦合流程,实现强碱性拜耳母液中镓的高效回收;树脂在碱性条件下完成初步富集与除杂,萃取在酸性介质中实现高效纯化与回收。系统优化吸附/解吸条件并解析机理,评估洗脱液酸度对后续萃取-反萃的影响,阐明 TBP 萃取与水反萃的主导机制,为复杂碱性体系中镓的资源化回收提供新思路与应用潜力。

1 实验部分

1.1 实验材料

浓盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)购自天津科密欧化学试剂有限公司;煤油购自焦作升华石化有限公司;磷酸三丁酯(Tributyl phosphate, TBP)和乙二胺四乙酸(EDTA)购自上海麦克林生化有限公司。实验所用化学试剂均为分析纯。吸附材料为西安蓝晓科技有限公司生产的偕胺肟螯合树脂(含水量 63%,湿真密度 1.1 g/mL,粒径范围 0.30~0.52 mm)。实验用拜耳法种分母液取自氧化铝生产企业,其主要成分为:NaOH 6~7 mol/L, Ga 124~132 mg/L, Al₂O₃ 60~80 g/L, pH=14。

1.2 实验仪器

主要仪器包括:美国 PerkinElmer 公司 Avio 500 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)用于金属元素含量分析;上海佑科仪器仪表有限公司 GL2004B 型电子天平用于精确称量;日本岛津 IRAffinity-1s 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)用于官能团表征;德国 Carl Zeiss 公司 Merlin Compact 型扫描电镜-能谱联用仪(SEM-EDS)用于材料微观形貌分析与元素组成分析;杭州博纳生化科技有限公司 ZD-85 型恒温振荡培养箱用于控温吸附实验。

1.3 实验方法

1.3.1 偕胺肟树脂吸附性能实验

每次实验中,将 2 g 偕胺肟树脂加入拜耳种分母液中(10~80 mL),于恒温振荡器中(100 r/min)

进行吸附实验。系统考察液固比(L/S)、吸附温度(25、45、65℃)、吸附时间(0~400 min)对树脂吸附镓性能的影响,每组实验重复 3 次。吸附率(η)与平衡吸附量(Q_e)计算公式如式(1)、式(2)所示。

$$\eta = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = [(C_0 - C_e) \cdot V]/m \quad (2)$$

式中: C_0 为镓初始浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为树脂质量,g; Q_e 为平衡吸附量,mg/g 或 mol/g; m 为吸附剂质量,g。

1.3.2 吸附动力学与等温线实验

模拟溶液制备:取一定量 NaOH 溶于去离子水中,配制碱液以模拟拜耳法母液的强碱性环境(pH 为 14)。将所需量的氧化镓(Ga₂O₃)粉末加入碱液中,在 100℃ 水浴中搅拌 0.5~1 h 直至充分溶解。溶液冷却至室温后,按实验设计稀释至所需浓度梯度(0~4 000 mg/L),并在室温下短期保存备用。

吸附动力学实验:在每次实验中,将 2.00 g 吸附剂加入 10.0 mL 镓溶液中(液固比为 5:1),并将初始镓浓度设置为 0 mg/L。实验恒温控制在 65℃。在预设的取样时间点(10、30、60、90 min 等)采集样品并测定镓浓度,分别采用准一级和准二级动力学模型拟合,模型模拟公式如式(3)、式(4)所示。

准一级模型:

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

准二级模型:

$$dq_t/dt = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

式中, q_t 为 t 时刻吸附量,mg/g; K_1 为准一级速率常数, min⁻¹或 h⁻¹; K_2 为准二级速率常数,g/(mmol·min)。

等温线实验:将 2.00 g 偕胺肟螯合树脂加入 10 mL 不同初始镓浓度(0~4 000 mg/L)的溶液中,液固比为 5:1。在恒温振荡器中以 100 r/min 振荡,并分别将温度控制在 25、45、65℃。吸附至平衡后,取样测定溶液中镓的浓度,分别采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合,模拟公式如式(5)、式(6)所示。

Langmuir 模型:

$$q_e = (q_{\max} \cdot b \cdot C_e)/(1 + b \cdot C_e) \quad (5)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: $q_{\max}$ 为最大吸附容量,mg/g; b 为 Langmuir 常数(与吸附亲和力相关,值越大吸附越强); K_F 为 Freundlich 常数(反映吸附容量,值越大吸附能力越强); $1/n$ 为异质性指数(描述吸附位点能量分布的非均质性,0<1/n<1 时吸附更易进行)。

1.3.3 酸解吸实验

将镓饱和树脂置于盐酸溶液中进行解吸。考察 HCl 浓度(1~4 mol/L)、液固比(L/S=5:1~20:1)及时间(0~200 min)对镓酸解吸效果的影响。实验在恒温振荡培养箱中进行(25℃),振荡速度设为 100 r/min,取样后通过滤液分析镓浓度计算解吸量和解吸率。解吸量(q_{des})与解吸率(η_{des})计算公式如式(7)、式(8)所示。

$$q_{\text{des}} = (C_{\text{des}} \cdot V_{\text{des}}) / m \quad (7)$$

$$\eta_{\text{des}} = (q_{\text{des}} / q_e) \times 100\% \quad (8)$$

式中: C_{des} 为解吸液镓浓度,mg/L; V_{des} 为解吸液体积,L。

1.3.4 溶剂萃取与反萃取实验

在 25℃ 下,将 10 mL 含镓酸性解吸液与 TBP/煤油有机相按不同 O/A(0.1:1~1:1)混合萃取。系统考察 TBP 含量(10%~50%)、HCl 浓度(3~6 mol/L)及 O/A 对镓萃取效率的影响。单次操作 10 min,机械振荡促传质;萃取后静置分相,取水相测定镓浓度。所有实验 3 次平行,结果取平均;萃取率按式(9)计算。

$$E(\%) = [(Ga_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}}) / (Ga_{\text{initial,aq}} \cdot V_{\text{aq}})] \times 100\% \quad (9)$$

式中: Ga_{org} 为有机相镓浓度,mg/L; V_{org} 为有机相体积,L; $Ga_{\text{initial,aq}}$ 为水相初始镓浓度,mg/L。

反萃取:在 25℃ 下,将 10 mL 负载镓有机相与去离子水按不同 O/A(0.1:1~1:1)反萃。重点考察 O/A 与反萃时间(10 min)对回收率的影响。混合期间机械振荡促两相接触与传质;结束后离心或静置分相,水相用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定镓浓度。所有实验 3 次平行,结果取平均;反萃率按式(10)计算。

$$S(\%) = [(Ga_{\text{strip,aq}} \cdot V_{\text{strip}}) / (Ga_{\text{org,initial}} \cdot V_{\text{org}})] \times 100\% \quad (10)$$

式中: $Ga_{\text{strip,aq}}$ 为反萃水相镓浓度,mg/L; V_{strip} 为反萃液体积,L; $Ga_{\text{org,initial}}$ 为有机相初始镓浓度,mg/L。为保证实验结果的可靠性,每组实验均设置 3 组平行样。

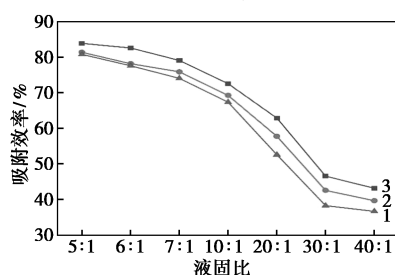
2 结果与讨论

2.1 不同实验条件下树脂对镓的吸附特性

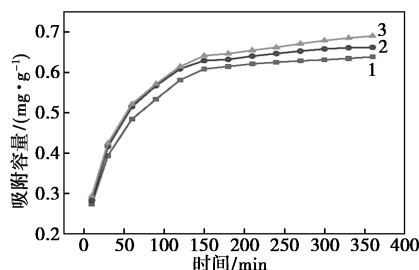
图 1(a)显示 25、45、65℃ 下液固比对镓吸附的影响。温度设置:65℃ 贴近工业母液以模拟高温连续;25℃ 与 45℃ 代表室/中温,便于评估温度对平衡与传质,并与等温条件一致以提升可比性与拟合可靠性。同液固比下升温可提升吸附率;当液固比为

5:1 时,25、45、65℃ 吸附率为 80.93%、82.47%、84.86%。原因是升温加快离子扩散、增强树脂链热运动,孔道更开放、暴露更多胍基位点,强化配位。随液固比增大,吸附率降至 36.98%~44.73%,稀释镓离子浓度,降低碰撞络合概率,且单位体积可被吸附的镓量有限^[27]。

图 1(b)显示在 65℃、液固比 5:1 下,时间对镓吸附容量的影响。容量随时间先快后缓:0~120 min 增长较快,150~300 min 达平衡。原因是初期表面与孔道内胍基位点丰富, Ga^{3+} 快速络合;随后位点被占据且内部扩散阻力增大,速率下降并趋于平衡。



(a) 液固比对吸附效率的影响



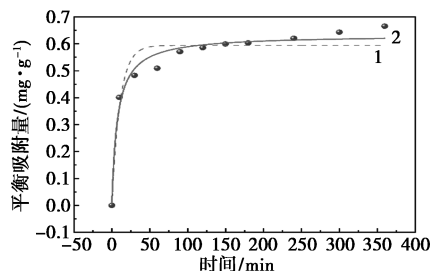
(b) 不同温度吸附时间对吸附容量的影响

1—25℃;2—45℃;3—65℃

图 1 不同实验条件下偕胺胍树脂对镓的吸附性能

2.2 偕胺胍螯合树脂对 Ga^{3+} 的吸附动力学与等温吸附特性

图 2 显示了偕胺胍螯合树脂对 Ga^{3+} 的吸附动力学曲线。实验在 65℃ 下进行,溶液 pH 调整至 14,以模拟真实拜耳法母液环境。对应动力学参数列于表 1。



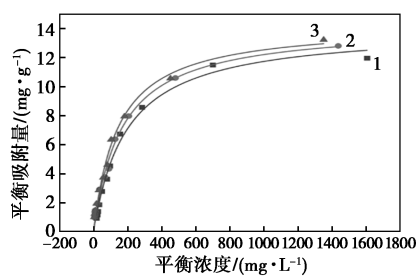
1—准一级;2—准二级

图 2 吸附动力学拟合图

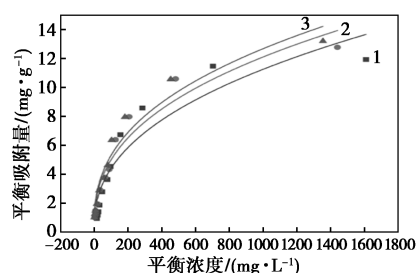
表 1 吸附动力学参数

模型 参数	准一级			准二级		
	$Q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_1/$ (min^{-1})	R^2	$Q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_2/(\text{g} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
数值	0.59423	0.09367	0.92748	0.63307	0.212	0.97479

吸附容量随时间增加,约 90 min 达近似平衡;初期因 Ga^{3+} 浓度高、位点充足、扩散阻力小而速率快,随后位点被占据而减缓并趋于平衡。动力学拟合显示:准一级仅前期适配, $Q_e = 0.59 \text{ mg/g}$ 偏离实验值 0.6494 mg/g , 且 R^2 较低;准二级更优, $Q_e = 0.63 \text{ mg/g}$, $R^2 = 0.97$, 更能表征在偕胺肟树脂上的吸附,表明以化学吸附为主而非单纯扩散控制。图 3 给出 25、45、65℃ 下的吸附等温线,溶液碱度按拜耳母液设定,改变 Ga 浓度。参数见表 2。



(a) Langmuir 模型拟合



(b) Freundlich 模型拟合

1—25℃; 2—45℃; 3—65℃

图 3 吸附等温线的 Langmuir 与 Freundlich 模型拟合结果

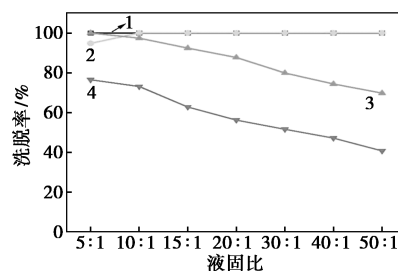
表 2 吸附等温线参数

温度/ ℃	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	$K_F/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2
25	14.03015	0.00515	0.99132	0.66164	0.41079	0.88664
45	14.23393	0.00607	0.98730	0.83408	0.38778	0.94065
65	14.34420	0.00699	0.98573	0.91344	0.38131	0.95134

表 2 显示, Langmuir 模型在各温度下 $R^2 > 0.98$, 显著优于 Freundlich 模型的结果, 表明 Ga^{3+} 在偕胺肟树脂上的吸附符合单层、均一位点特征。随温度升高, Q_m 由 14.03 mg/g 增至 14.34 mg/g , K_L 同步增大, 说明升温有利于吸附并增强 Ga^{3+} 与活性位的亲和力。由此可推断该过程以化学吸附为主, 而非主要依赖范德华力的物理吸附。

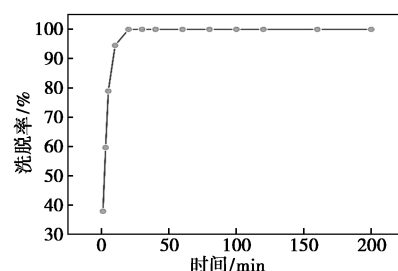
2.3 酸解吸实验结果分析

酸解吸考察酸度、液固比与时间的影响(图 4)。HCl 浓度为 1 mol/L 时, 各液固比均达 100%, 说明低酸下质子充足、液固比影响小; HCl 浓度为 2 mol/L 时, 仅 5:1 的液固比略降至 95.67%。HCl 浓度增至 3 mol/L 时, 液固比效应显著: 从 5:1 至 50:1, 对应的洗脱率由 100% 降至 69.8%, 因 H_3O^+ 与 Ga^{3+} 竞争位点增强, 且大液固比致稀释与更高内扩散阻力。4 mol/L HCl 时整体下降, 并随液固比增大洗脱率由 76.5% 降至 40.7%, 因官能团过度质子化、络合能力下降、有效位点减少而限制脱附。



1—1 mol/L; 2—2 mol/L; 3—3 mol/L; 4—4 mol/L

(a) 盐酸浓度与液固比对镓洗脱效率的交互影响



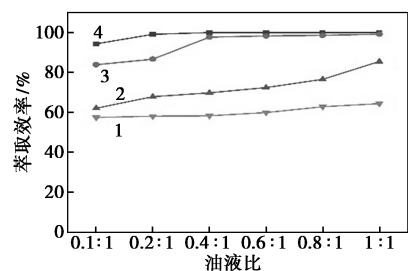
(b) 洗脱时间对镓洗脱率的影响

图 4 酸浓度、液固比与接触时间对富镓树脂上镓酸解吸性能的影响

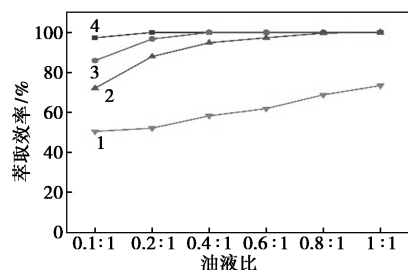
2.4 萃取实验结果分析

不同体积分数 TBP 体系下, Ga 萃取性能呈梯度提升: 10% TBP 时萃取受限[图 5(a)], O/A = 1:1 下仅 6 mol/L HCl 可完全萃取, 4.0、3.0 mol/L 时萃取率仅 85.5%、64.4%, 低酸度提升有限。升至 20% TBP 后性能显著改善[图 5(b)], 4.0 mol/L 下萃取率达 100%, 但 3.0 mol/L 时仍下滑至 73.4%, 低酸

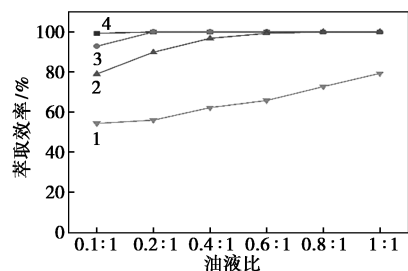
度瓶颈未消。30% TBP 时性能持续增强[图 5(c)], 3.0 mol/L 下萃取率升至 79.4%, 低酸度效果优化。50% TBP 时增强效应最显著, 3.0 mol/L 下萃取率进一步升至 85.4%, 低液固比下各酸度萃取率均接近或达完全萃取[图 5(d)]。该规律源于 Cl^- 活度对 Ga 络合物的调控: 低酸度下 Ga 以水合阳离子/水解物为主, 难以被 TBP 脱水配位。酸度升高后 Ga 转为易与质子化 TBP 缔合的 GaCl_4^- , TBP 体积分数提升则为缔合提供充足萃取剂, 逐步打破瓶颈, 实现萃取性能持续增强。



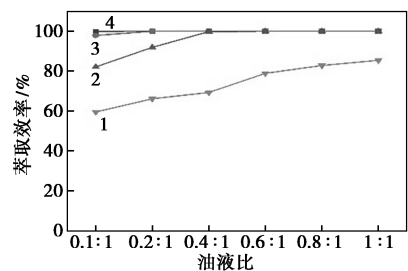
(a) 10%



(b) 20%



(c) 30%



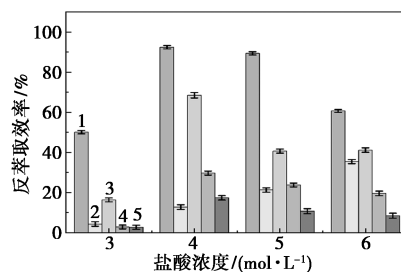
(d) 50%

1—3 mol/L; 2—4 mol/L; 3—5 mol/L; 4—6 mol/L

图 5 不同体积分数 TBP 在各酸度条件下对酸解吸液中镓的萃取效果

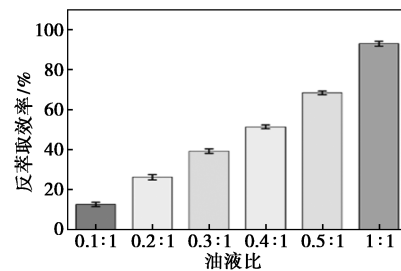
2.5 反萃取实验结果分析

为优化 TBP 有机相中镓的解吸效率, 系统比较了不同反萃剂的反萃行为, 实验结果如图 6、图 7 所示。

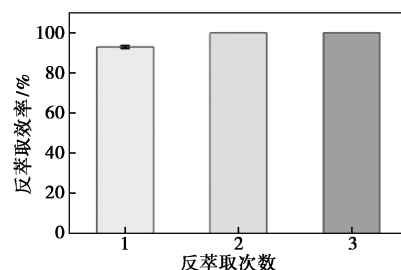


1— H_2O ; 2— NH_4OH ; 3—EDTA; 4—1 mol/L NaOH;
5—2 mol/L NaOH

图 6 盐酸浓度梯度 (3~6 mol/L) 对各反萃剂反萃取效率的影响分析



(a) 不同 O/A (有机相/水相体积比) 条件下的反萃取效率变化



(b) 反萃取循环次数对反萃取效率的影响

图 7 油相组成及反萃取循环次数对反萃取性能的协同效应分析

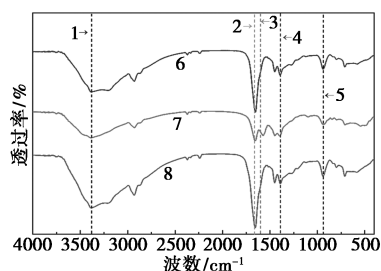
图 6 表明, 在 $\text{O/A} = 1:1$ 、以去离子水反萃时, 4.0 mol/L HCl 体系单级反萃率最佳, 达 92.47%。但图 7(a) 显示, 改变相体积比后, 在 4.0 mol/L HCl 下用水单级反萃效率显著下降。结合图 7(b) 结果, 以水为反萃剂并采用两级或多级串联可将反萃率提升至近定量。其机理为水对 Ga 的强水合作用及对有机相 Cl^- 的置换, 促使 Ga-TBP 溶剂化配合物解离, 平衡转向水合镓物种, 从而高效释放 TBP 并实现镓的高效回收。

2.6 偕胺肟树脂性能分析

2.6.1 不同阶段树脂红外分析

图 8 对比不同处理树脂的红外光谱图, 原始谱

脎脎树脂在 984、1 425、1 630、1 692 cm^{-1} 处分别对应 N—O、C—N 伸缩、N—H 弯曲与 C=N 伸缩, 3 392 cm^{-1} 的宽峰为—OH/—NH₂ 伸缩, 证明 —C(NH₂)=N—OH 成功引入。吸附 Ga 后, 3 412 cm^{-1} (—OH/—NH₂) 峰位移并减弱, 且 984 cm^{-1} (N—O) 强度降低, 表明 O/N 与 Ga(Ⅲ) 配位并实现吸附。酸解吸后谱图基本恢复, N—O、N—H、C=N 等峰形与位置接近初始, 说明 Ga(Ⅲ) 被有效脱附, 脎脎官能团未明显分解, 树脂具良好化学稳定性与可再生性。

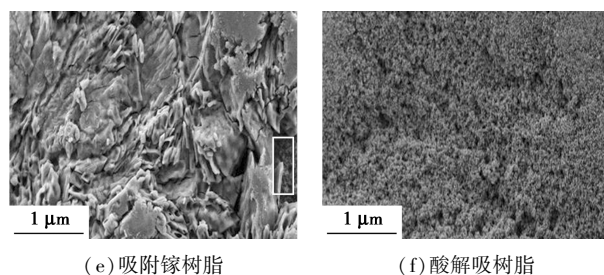
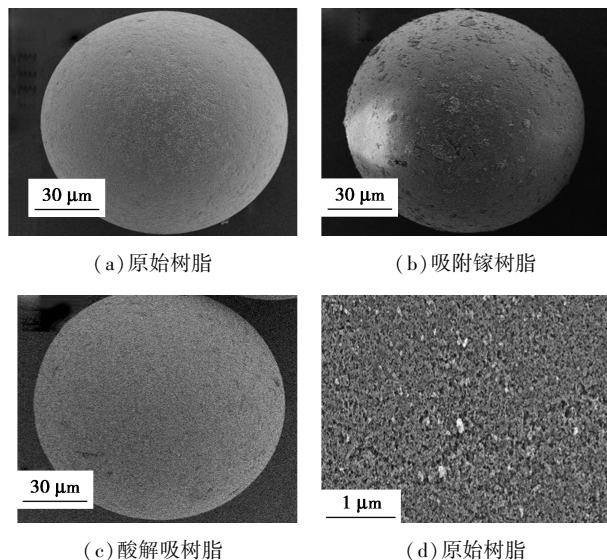


1—OH/—NH₂; 2—C=N; 3—N—H; 4—C—N; 5—N—O;
6—原始树脂; 7—吸附后树脂; 8—酸解吸树脂

图8 树脂在不同处理条件下的红外光谱对比研究

2.6.2 SEM 电镜分析

图 9(a) 原始树脂为规则球形、表面致密平整, 无皱褶与微裂纹; 图 9(d) 显现连通的多孔网络, 缩短传质、降低扩散阻力, 利于 Ga³⁺ 迁移。吸附拜耳液后 [图 9(b)、9(e)], 表面覆片状/颗粒沉积, 孔道多被封堵, 仅少量暴露。酸洗解吸后 [图 9(c)、9(f)], 附着物显著减少、形貌完整; 孔口重现、连通性恢复, 且无残留覆膜或新增微裂纹。形貌恢复与红外一致, 表明树脂在强碱吸附/酸洗循环中具良好



(e) 吸附镓树脂 (f) 酸解吸树脂

图9 不同实验阶段树脂 SEM 图

化学与结构稳定性。

3 结论

脎脎树脂在强碱性拜耳液中对镓 (Ga) 具有优异的吸附选择性。吸附行为受温度、液固比及吸附时间影响显著; 优化工艺条件为: 65℃、液固比 5:1、吸附时间 2 h, 此条件下镓平衡吸附率可达 84.7%。动力学拟合符合准二级动力学模型, 等温吸附过程符合 Langmuir 模型, 为单分子层吸附。在 3 mol/L HCl、液固比 10:1、解吸时间 40 min 下, 可实现镓的完全解吸; 酸度过高或液固比过大时, 会因氢离子竞争吸附位点与洗脱液稀释效应导致解吸率下降。将解吸液调至 4 mol/L HCl, 采用 20% TBP/煤油为萃取剂、在 O/A=1:1 条件下单级萃取率接近 100%; 以纯水为反萃剂, 单级反萃率达 92.47%, 两级反萃可实现近乎定量回收。机理为高氯下生成 GaCl₃·3TBP, 经水合解离实现 TBP 的分离回收。红外光谱与 SEM 表征表明官能团结构保持完好、孔道结构可有效恢复, 具备良好的稳定性与循环再生性能, 可满足多轮次使用需求; 耦合“吸附-酸解-萃取-反萃”集成工艺, 可在强碱性拜耳液体系中实现镓的高效、高选择性分离与富集, 为拜耳母液中镓的绿色回收提供可靠技术支撑。

参考文献

- [1] Green A J, Speck J, Xing G, *et al.* β -Gallium oxide power electronics [J]. *APL Materials*, 2022, 10(2): 29201.
- [2] Sharma R C, Nandal R, Tanwar N, *et al.* Gallium arsenide and gallium nitride semiconductors for power and optoelectronics devices applications [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, 2426(1): 12008.
- [3] Wang J, Zhang F, Xu Z, *et al.* Gallium oxynitride@ carbon cloth with impressive electrochemical performance for supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128481.
- [4] Um D, Chandran B, Oh J, *et al.* External catalyst-free InGaN photoelectrode for highly efficient energy conversion and H₂ generation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144997.

- [5] De Oliveira R P, Benvenuti J, Espinosa D C R. A review of the current progress in recycling technologies for gallium and rare earth elements from light-emitting diodes [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 145: 111090.
- [6] Qi H, Gong N, Zhang S Q, *et al.* Research progress on the enrichment of gallium in bauxite [J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 160: 105609.
- [7] 余金杰, 陈其慎, 毕珉峰, 等. 中国镓锗资源的矿床类型划分、空间分布和开发利用现状 [J]. *地质学报*, 2025, 99 (4): 1073–1084.
- [8] Frenzel M, Ketris M P, Seifert T, *et al.* On the current and future availability of gallium [J]. *Resources Policy*, 2016, 47: 38–50.
- [9] 邵留国, 李漪瑶, 蓝婷婷. 伴生机制下中国镓资源可持续供给和铝减排协同发展路径研究 [J]. *中南大学学报 (社会科学版)*, 2025, 31 (3): 138–153.
- [10] 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.
- [11] 武秋杰, 吕振福, 曹进成, 等. 国内外镓资源分布供需及镓产业链发展现状研究 [J]. *矿产综合利用*, 2021, (5): 38–44.
- [12] 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 (S1): 36–38.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Qu L, Li L, Wu Y, *et al.* A review of the current state of research on gallium recovery from Bayer liquor [J]. *Journal of Metals*, 2024, 76 (10): 6084–6098.
- [16] Gladyshev S, Akcil A, Abdulvaliev R, *et al.* Kinetic study of gallium electrochemical reduction in alkaline solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 140: 95–101.
- [17] Chung Y, Lee C. Electrochemistry of gallium [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 4 (1): 1–18.
- [18] De Castro T N, De Lucena M H, Dantas A A. Gallium extraction by microemulsions [J]. *Talanta*, 2002, 56 (6): 1089–1097.
- [19] Puvvada G V K. Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants [J]. *Hydrometallurgy*, 1999, 52 (1): 9–19.
- [20] Li T, Gu H, Liu Y. Fundamental study of niobium extraction from sulfuric acid system by TBP [J]. *Materials Research and Application*, 2015, 9: 172–177.
- [21] 刘军深, 杨子超. CL-P204 萃淋树脂吸萃铟 (Ⅲ) 的性能的机理 [J]. *应用化学*, 1998, 15 (4): 71–73.
- [22] 刘建, 闫英桃, 胡小玲. CL-TBP 萃淋树脂吸附镓的性能及应用研究 [J]. *稀有金属*, 2000, 24 (2): 157.
- [23] 王耐冬, 马家驷, 徐晓华, 等. 大孔膦酸树脂吸附镓的研究 [J]. *浙江大学学报 (理学版)*, 1986, (4): 456.
- [24] 高文华, 张于天, 高丰, 等. 偕胺肟化 D301 树脂的制备及其对镓的吸附性能研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41 (12): 136–139.
- [25] Riveros P A. Recovery of gallium from Bayer liquors with an amidoxime resin [J]. *Hydrometallurgy*, 1990, 25 (1): 1–18.
- [26] 刘馥瑶, 王雪莲, 石敏感, 等. D314 树脂的 SEA 改性及其对镓离子的吸附性能研究 [J]. *功能材料*, 2025, 56 (5): 5128–5134.
- [27] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156 (1): 2–10. ■

(上接第 208 页)

- [10] 何智瀚, 杨泞源, 刘华溪, 等. 基于衣康酸的新型生物基水性 UV 固化涂料的制备与性能研究 [J]. *涂料工业*, 2022, 52 (9): 11–16, 23.
- [11] Dutta G, Karak N. One-pot synthesis of bio-based waterborne polyester as UV-resistant biodegradable sustainable material with controlled release attributes [J]. *ACS Omega*, 2018, 3 (12): 16812–16822.
- [12] Echeverri D, Inciarte H, Gómez C, *et al.* Development of glass fiber/unsaturated polyester-like resins based on modified castor oil [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2022, 31 (5): 595–604.
- [13] Yan Z, Wang S, Bi J, *et al.* Strengthening waterborne acrylic resin modified with trimethylolpropane triacrylate and compositing with carbon nanotubes for enhanced anticorrosion [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5 (3): 2116–2130.
- [14] 崔建东. 有机硅改性水性聚酯树脂的制备与性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- [15] Jana T, Koley T, Dhar T. Effect of branching in hyperbranched alkyd on the performance of alkyd polyurethane coating [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135 (9): 45835.
- [16] Sorce F, Ngo S, Lowe C, *et al.* The effect of structure-property relationships on the formability of pigmented polyester coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 154: 106198.
- [17] 冯鹏程, 冯俊, 张扬. 汽车中涂用水性丙烯酸改性聚酯树脂的合成及其性能 [J]. *中国涂料*, 2020, 35 (5): 31–36, 60.
- [18] Ouyang S, Lin Z, Cao L, *et al.* Preparation of excellent-water-resistance water-borne alkyd/acrylic hybrid coatings with varied maleic anhydride content [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 161: 106537.
- [19] 单天泽. 拉链头用水性氨基烤漆的制备及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2023.
- [20] Choe Y, Kim S, Jang J, *et al.* Synthesis and characteristics of water-based, rosin-modified, polymerized oil based on dehydrated castor oil acid and zinc resinate [J]. *RSC Advances*, 2025, 15 (3): 1690–1697.
- [21] Farmer T, Castle R, Clark J, *et al.* Synthesis of unsaturated polyester resins from various bio-derived platform molecules [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, 16 (7): 14912–14932. ■