

引文格式:刘芳芳,王坚,朱建华,等. 砷化镓废料中镓的高效分离提取工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(6): 97-104.
LIU Fangfang, WANG Jian, ZHU Jianhua, et al. Study on efficient separation and recovery of gallium from GaAs waste [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6): 97-104.

砷化镓废料中镓的高效分离提取工艺研究

刘芳芳, 王 坚, 朱建华, 刘重伟

(深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 韶关冶炼厂, 广东 韶关 512024)

[摘 要] 在砷化镓生产过程中,产生大量废料,该废料的回收是目前镓生产的重点研究课题之一。本文综合目前各类砷化镓废料回收工艺的优点,针对目前回收过程中的问题,提出浸出-萃取-电积工艺,浸出采用洗镓盐酸液作为浸出液。研究在浸出、萃取、电积等机理分析的基础上,对相关工艺条件进行了条件试验,得到以下主要结论。浸出过程在洗镓盐酸液低酸条件(酸度为1 mol/L)下通过控制升温梯度控制浸出体系电位,终点温度75℃,浸出时间4 h,砷浸出率达到96%以上,镓浸出率达到97%;萃取采用P204为萃取剂,两级萃取,镓萃取率达到99%,同时P204对砷无萃取效果,镓与砷的分离效率达到99%以上;反萃使用150 g/L NaOH为反萃剂,相比O/A为2/1,镓反萃率达到99.9%;通过在反萃液中添加0.15 g/L EDTA,电流效率由41%提高至78%,有效提高了能源利用率;将电积后液作为反萃剂进行循环利用,经过3次循环实验,镓浸出率稳定在97%,镓萃取率稳定在99.6%,反萃率稳定在99.9%,电流效率稳定在78%,循环使用电积后液,对反萃效率以及电流效率均无明显影响,循环利用效果优异,镓直收率达到96%。该工艺过程无砷化氢剧毒气体产生,且有效回收了砷化镓废料,实现了镓与砷的高效分离,具有应用推广价值。

[关键词] 砷化镓废料; 洗镓盐酸液; 低酸浸出; 镓、砷分离; 浸出-萃取-电积; 升温梯度; EDTA; 砷化氢

[中图分类号] TF843.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0097-08
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.011

砷化镓作为高效的半导体材料得到了广泛应用,成为当代信息技术的重要支撑材料,但半导体器件对于砷化镓材料的产品品质要求极高,生产过程中产品合格率最高不超过30%,伴随着大量废料产生^[1-2]。探索并优化砷化镓的废料回收工艺,降低有价金属材料的损耗,拓展金属镓的生产来源,成为了目前镓生产的重点研究课题之一。

砷化镓生产过程中所产生的废料主要是切割、研磨、抛光等过程中产生的砷化镓残余料,与金刚砂的混合颗粒物及各工序产生的废水,通常含有不少

于2%的镓元素,最高可达45%^[3-4]。针对固体废料中镓的回收,除了砷与镓的分离,还需要考虑其他杂质成分的脱除,主要是硅、铁、钙等。废料中镓或砷的回收技术研究主要集中在真空法^[5]、酸/碱浸出法^[6-7]、萃取法^[8-9]、浓缩结晶法^[10]以及电积法^[11-12]等。其中针对砷化镓废料的砷与镓分离提取方法主要有真空法与酸/碱浸出法,真空法可实现砷与镓的分离得到金属镓,适用于砷化镓碎片等含量较高的废料,所蒸发出来的砷会夹带约5%的金属镓^[13];而酸/碱浸出可处理的砷化镓废料类型更广,工艺流程较为复杂,需配合多种工艺技术才能够实现砷与镓高效分离与提取利用,萃取法可实现从溶液中分离提取镓,萃取率可达到95%以上。为得到纯度更高的金属镓,工业上由含镓溶液中回收提取镓金属多采用电积法,在碱性条件下,金属镓的电积效率更高。鉴于环保以及成本优化的需求,

[收稿日期] 2024-06-04 [修订日期] 2024-07-19

[录用日期] 2024-07-23 [出版日期] 2024-12-01

[第一作者] 刘芳芳(1994—),女,硕士,助理工程师,主要研究方向为冶金工程、材料与化学工程。

[通信作者] 刘重伟(1995—),男,硕士,助理工程师,主要研究方向为冶金工程、有色金属冶炼。

[基金项目] 国家重点研发计划(2022YFC2904900)。

研发适用于镓含量范围更广泛的各种含砷化镓废料回收工艺技术,进一步提高金属资源利用率,对于工业化生产具有重要的经济以及环保意义。

韶关冶炼厂提出洗镓盐酸液浸出砷化镓废料回收工艺(浸出-萃取-电积),该工艺已获得发明专利授权^[21]。本文对该工艺进行介绍,并针对工艺参数进行优化及验证试验,以期拓宽镓生产来源,降低成本损耗提供参考。

1 试验介绍

1.1 试验原料及试剂

1) 试验原料。试验用原料为国内某半导体衬底材料生产企业的砷化镓废料、国内某稀散金属综合回收企业的洗镓盐酸液($\text{pH} \approx 0$),成分分析结果分别见表1、表2。

表1 砷化镓废料化学成分(质量比)

Table 1 Chemical compositions of raw material

	(mass percent)		%
成分	As	Ga	
含量	4.12	4.22	

表2 洗镓盐酸液化学成分

Table 2 Chemical compositions of raw material

成分	$\text{Ga}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{H}^+ / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
含量	4.12	1

2) 试验试剂。氢氧化钠、双氧水和乙二胺四乙酸二钠(EDTA二钠),均为分析纯;磷酸二辛酯(P204)和磺化煤油,均为工业级。

1.2 试验步骤

1) 研磨。将砷化镓废料研磨,得到约200目(74 μm)的粉体,备用。

2) 控电位低酸浸出。按照固液比为1:5($\text{g}:\text{mL}$,下同),将砷化镓废料与洗镓盐酸液混合,室温条件下,进行浆化,加入氧化剂调节体系电位,保持一定温度搅拌浸出,反应一段时间,过滤得到浸出液和浸出渣。

3) P204萃取镓。将以上步骤得到的浸出液调节 pH 值,采用两级萃取,按照有机相与水相比比例(O/A)1:1,将P204以及调 pH 值后的浸出液加入萃取设备中,震荡5 min后,静置澄清,得含镓负载有机相与萃余液。

4) 镓的反萃。将上一步骤得到的含镓有机相,置于反萃设备当中,按照有机相与水相比比例为2:1,向其中加入适量的氢氧化钠溶液,进行反萃操作,震荡混合,静置澄清,得贫有机相与含镓反萃液。

5) 镓的电积。在温度为35 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中,将上一步骤得到的含镓反萃液置于电化学处理设备当中,加入络合剂,通过电积,得金属镓。

1.3 分析及计算方法

使用WFX320型原子吸收光谱仪(北京瑞利分析仪器公司)检测最终样品中待测元素的含量,依据过程液体中镓含量计算浸出率、萃取率、反萃率等指标,计算公式见式(1)~(3)。

$$\text{浸出率}\% = \frac{\omega_2 \times V_2}{\omega_1 \times m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ω_2 为浸出液中镓的含量, g/mL ; V_2 为浸出液体积, mL ; ω_1 为原料中镓的质量百分比含量,%; m_1 为原料质量, g 。

$$\text{萃取率}\% = \frac{\omega_4 \times V_4}{\omega_3 \times V_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ω_4 为萃余液中镓的含量, g/mL ; V_4 为萃余液体积, mL ; ω_3 为萃前液中镓的含量, g/mL ; V_3 为萃前液体积, mL 。

$$\text{反萃率}\% = \frac{\omega_6 \times V_6}{\omega_5 \times V_5} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ω_6 为反萃液中镓的含量, g/mL ; V_6 为反萃液体积, mL ; ω_5 为反萃前液中镓的含量, g/mL ; V_5 为反萃前液体积, mL 。

镓电积过程中的电流效率计算见式(4),式(4)中的电积阴极镓理论质量计算见式(5)。

$$\text{电流效率}\% = \frac{m_{\text{实际}}}{m_{\text{理论}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $m_{\text{实际}}$ 为电积阴极镓实际质量, g ; $m_{\text{理论}}$ 为电积阴极镓理论计算质量, g 。

$$m_{\text{理论}} = I \times K \times h \quad (5)$$

式中: $m_{\text{理论}}$ 为电积阴极镓理论计算质量, g ; I 为电积电流值, A ; K 为镓的电化当量, $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$; h 为电积时间, h 。

2 试验原理

2.1 砷化镓低酸浸出

出于成本优化的目的,将高纯镓生产过程中的洗镓盐酸液作为浸出介质,根据图1Ga-As- H_2O 系

Eh-pH 图分析可知,在电位为 0.5 ~ 1.4 V、pH < 2 的盐酸体系中,砷化镓将以 Ga^{3+} 以及 H_3AsO_4 的形式进入溶液当中,并且在体系电位大于 0 的条件下,

不会产生砷化氢气体。通过添加双氧水的方式,控制体系电位在 0.6 ~ 0.8 V (图 1 中区域 I),可实现砷化镓的低酸(pH 值 0 ~ 2)浸出。

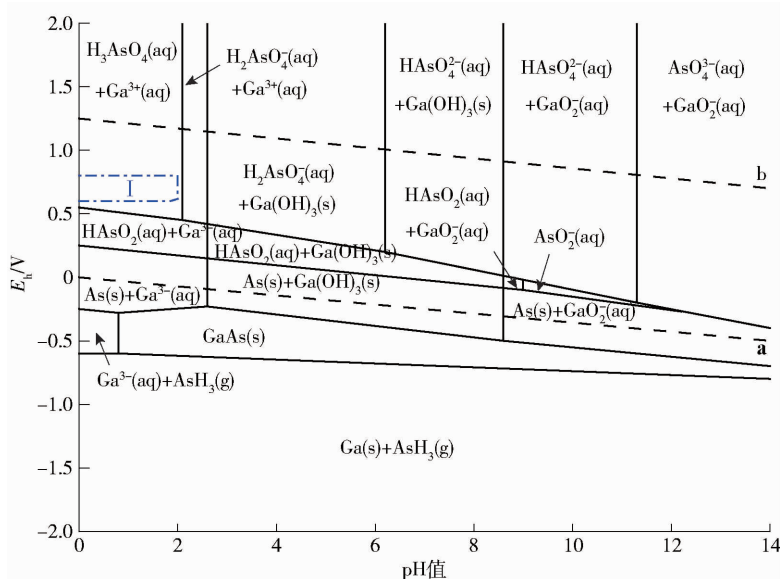


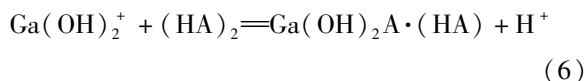
图 1 Ga-As-H₂O 系 Eh-pH 图^[14]

Fig. 1 Eh-pH diagram for Ga-As-H₂O system^[14]

2.2 溶剂萃取及反萃

本文选择 P204 为萃取剂,其为工业化生产常用的酸性萃取剂,可在较低的酸度下与镓形成稳定的萃合物,并溶解于有机相中,完成镓的高效萃取,但无法与砷形成萃合物,从而实现浸出液中砷与镓的高效分离。

酸性萃取剂的萃取机理为阳离子交换,两相接触过程中金属离子进入有机相形成相应萃合物,而氢离子由有机相向水相转移,所以水相中氢离子的浓度处于较低水平才能达到有效的萃取效果^[15-16]。针对镓元素,每生成 1 分子的镓萃合物有 1 分子的氢离子被释放至水相当中,萃取机理见式(6)。



反萃过程与萃取过程相反,是将萃取物由有机相萃取返回水相的过程。反萃所使用的水相溶液称为反萃剂,本文选择 NaOH 溶液作为反萃剂,利用在碱性条件下 Ga 易形成 GaO_2^- 的特性,将有机相中的镓萃合物转化易溶于水相的无机离子,进而实现镓的反萃。

2.3 电积技术

镓具有双性的特点,可溶解于酸性以及碱性溶

液当中,在碱性条件下,镓的电位更负,与其他金属杂质的差值更大。目前研究多在碱性条件下利用电积或电解精炼技术,通过电位差异,可将铜、铁等碱性条件下易沉淀的元素含量降低,减少电积液中杂质元素的含量,初步实现镓的精炼^[17-18]。对于镓元素的反萃,工业上常用硫酸体系作为反萃剂,这便需要经过中和沉淀流程,再将沉淀物溶解于氢氧化钠溶液当中,才能够进行碱性电积工序,考虑到中和沉淀的氢氧化镓黏度大,难过滤,为减少酸碱用量,本研究采用氢氧化钠作为反萃剂。

本研究利用镓元素的电化学特性,以上一段工序的反萃液作为电积液,通过电沉积的方式,在阴极析出金属镓,以实现溶液对镓的高效回收,电积后的溶液可返回反萃工序使用,减少废液排放。为进一步提高镓的电化学精炼过程的电流效率,根据文献[19-20],通过添加络合剂改变镓元素的电位,提高电流利用效率,乙二胺四乙酸(EDTA)有吸附于阴极表面的趋势,当其在阴极表面形成薄膜层的时候,利用 EDTA 与镓元素的络合物稳定性优于其他金属的特点,能够吸引镓元素在阴极区域富集,从而提高镓电积的电流效率。

3 试验结果与讨论

3.1 浸出温度对砷化镓浸出效果的影响

试验过程预先添加超过理论量(以砷计)6 倍的双氧水(约 30 mL),缓慢向其中加入砷化镓废料,并同步控制反应温度,设置温度梯度,探究温度对砷化镓中砷元素与镓元素浸出率的影响。

在不同温度条件下,取 40 g 砷化镓废料,按照固液比 1:5 量取洗镓盐酸液,同置于烧杯中,磁力搅拌 5 h 后,抽滤,取浸出液与浸出渣进行元素含量分析,结果如图 2 所示。

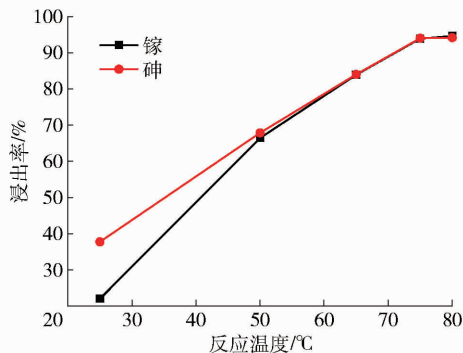


图2 不同温度条件下砷元素与镓元素的浸出率结果

Fig.2 The leaching rate of arsenic or gallium at different temperature

由图 2 可以看出,不同温度下的砷元素与镓元素浸出效率随温度增加而提高。升高温度至 75 ℃ 时,体系电位升高至 0.9 V,待温度稳定后,体系电位稳定于 0.7 V,镓浸出率为 94.6%,砷的浸出率为 94.1%;温度进一步升高,砷、镓的浸出率无明显变化。

试验所使用的洗镓盐酸液在洗镓过程中已加入少量双氧水作为氧化剂,体系电位保持在 0.55 V 左右。由于物料缓慢添加过程中接触到高电位的氧化环境,产生大量气泡,易造成物料损耗;同时,双氧水在升温的条件下容易分解,瞬时气泡过多也会导致部分物料不能及时有效接触溶液。根据以上分析结果,考虑采用梯度升温模式控制反应速率,首先在室温条件下进行浆化处理,将原料粉体与浸出液充分混合,减少双氧水高温分解造成的氧化剂损耗,待原料与双氧水的反应在该条件下趋于平缓,气泡量减少后,再提高反应温度,进行深度氧化浸出。

试验选择以 75 ℃ 为最优反应终点温度,在室温条件浆化,同时缓慢加入等量的双氧水,经过浆化过程再缓慢升温至 75 ℃ 进行深度氧化浸出,结果见表 3,镓、砷的浸出率均由 94% 左右提高至 97% 上下。室温浆化过程中原料粉体与液体反应较为缓慢,无剧烈气泡产生,证明通过控制反应气泡情况可有效控制反应速率,在室温条件下,使双氧水与原料充分接触,双氧水中的氧更多与原料进行结合,在梯度升温过程中逐步提升氧化反应速率,减少高温条件下双氧水自身的分解情况,提高氧化效率。试验结果表明控制反应温度能够有效控制氧化速率并降低元素损失,过程中无砷化氢产生。

表3 优化温度梯度方案试验结果

Table 3 The results of optimized temperature gradient scheme

温度	Ga 浸出率/%	As 浸出率/%
室温→75℃	97.00	96.68

3.2 浸出时间对砷化镓浸出效果的影响

在不同的浸出时间条件下,取 40 g 砷化镓废料,按照固液比 1:5 量取洗镓盐酸液于烧杯中,进行不同时间(2~5 h)磁力搅拌,抽滤,取浸出液与浸出渣,进行元素含量分析,考察反应时间对浸出的影响,结果如图 3 所示。

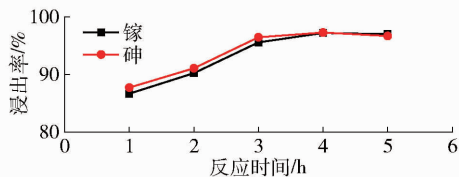


图3 不同浸出时间条件下砷元素与镓元素的浸出率结果

Fig.3 The leaching rate of arsenic or gallium at different leaching time

由图 3 中结果可见,随着浸出时间增加,砷元素与镓元素的浸出率由 90% 提高至 97%,当反应时间达到 4 h 时,继续增加反应时间,元素浸出率并无明显提高,由此可得出,浸出时间为 4 h 已达到最优浸出效果,浸出率高达 97%。

3.3 萃取相比对砷与镓分离效果的影响

以 GaAs 浸出液作为萃取液,调节体系 pH 值为 1~1.5,按照一定的有机相与水相的比例,于分液漏

斗中加入 P204(30%) 以及 GaAs 浸出液,震荡 5 min 后,静置,至有机相与液相完全分层。取液相作为萃余液进行元素含量分析,通过减差法计算萃取率,结果如表 4 所示。

表 4 不同相比下的镓元素萃取效果
Table 4 The extraction effect of gallium element under different comparison

分析项	相比 (O/A)	Ga/ (g·L ⁻¹)	As/ (g·L ⁻¹)	Ga 萃取 率/%
1 [#] 萃前液	1/2	3.85	3.22	—
1 [#] 萃余液		1.04	3.25	72.99
2 [#] 萃前液	1/1	5.58	—	—
2 [#] 萃余液		0.92	—	83.51
3 [#] 萃前液	1/1(两级)	5.85	—	—
3 [#] 萃余液		0.023	—	99.61

由表 4 结果分析可知,相比(O/A)为 1/2 时,镓的萃取率为 72.99%,萃取前后溶液中砷元素含量几乎没有变化,说明 P204 对于砷元素没有明显的萃取分离效果,对于镓元素有较优的萃取效果。相比(O/A)为 1 的条件下,镓单次浸出率为 83% ~ 87%,可以实现砷元素与镓元素的高效分离;1 mol P204 能够与 1 mol 镓元素形成萃合物,如果使用的 P204 浓度为 30%,则 1 L 有机相最多可以与 9 g 的镓元素形成萃合物,可知,有机相萃取镓元素的饱和浓度为 9 g/L。

由 1[#]萃取试验结果可知,相比(O/A)为 1/2 时,若液相中的镓被完全萃取,则有机相中镓的浓度将达到 7.7 g/L,未达到理论饱和浓度,此时,镓的萃取率为 72.99%。由 2[#]试验结果可知,降低水相比例,若液相中的镓被完全萃取,则有机相中镓的浓度为 5.58 g/L,镓的萃取率提高至 83% 以上,证明针对该浸出液的萃取工艺,有机相中镓的浓度控制在 7 g/L 以下,更利于镓元素的高效萃取。在工业应用当中,通常采用理论量的 70% 左右作为实际参考的饱和量,结合试验结果,可选择 7 g/L 的有机相饱和量作为依据计算水相用量。3[#]萃取试验将 GaAs 浸出液进行了两级萃取,萃余液中镓的含量降低至 0.023 g/L,浸出率达到 99% 以上。

3.4 反萃条件对反萃效果的影响

选择 NaOH 作为反萃液,按照不同的相比(O/A)向容器中加入相应体积的负载有机相与反萃液,震荡 8 min,静置至有机相与液相完全分层,取液相

作为反萃液进行元素含量分析,通过减差法计算反萃率,结果见表 5。

表 5 不同反萃条件下镓元素的反萃效果
Table 5 The effect of stripping gallium under different stripping conditions

NaOH 反 萃剂浓度/ (g·L ⁻¹)	相比 (O/A)	Ga/ (g·L ⁻¹)	反萃率/ %	分相情况
80	2/1	—	—	乳化、无法分层
100	4/1	—	—	乳化、无法分层
100	2/1	8.57	92.15	两相
150	4/1	—	—	乳化、无法分层
150	2/1	10.9	99.95	两相
200	2/1	10.54	23.65	两相

P204 与碱性溶液体系接触会发生皂化,根据表 5 结果分析,当 NaOH 浓度仅为 80 g/L 时,体系浑浊,整体呈乳状液,水相与有机相分界不明显,难以准确分层。这是由于在一定 NaOH 浓度条件下,水相与有机相混合会形成 O/W 型乳状液,难以进行有效分离。进一步提高氢氧化钠用量,当超过 100 g/L 时,在相比 O/A 为 4/1 的条件下,水相 NaOH 浓度提高,但是相比增加,以致于反萃过程中能够与有机相接触的 NaOH 量减少,NaOH 浓度仍未突破有机相乳化阶段的碱度范围,无法分层进行取样。在同样 NaOH 浓度条件下,降低相比(O/A),提高碱反萃液与有机相的相对浓度,能够形成清亮的两相,分液后有机相与水相的体积在萃取前后无明显变化。

随着 NaOH 用量提高至 150 g/L,反萃率达到 99.95%,反萃效果极佳。进一步提高氢氧化钠用量,达到 200 g/L 时,仍能够出现澄清的两相,但镓反萃率降至 23.65%。这是因为 NaOH 浓度过大时,有更多的 P204 转变为钠盐,这些钠盐在 NaOH 溶液中有一定的溶解度,会部分溶解于水相溶液当中,使得作为萃取的 P204 分散,改变了有机相与水相的组成,影响了镓元素的反萃效果。选择 NaOH 浓度 150 g/L、O/A(2/1)作为反萃工艺参数,可高效实现镓元素的反萃,工艺产品可直接进入电化学精炼工序,简化流程,降低废水废物的处理压力。

3.5 添加剂对镓电化学精炼过程的影响

为降低电化学过程中析氢与析氧对于电流效率的影响,结合反萃工序的试验结果,选择 150 g/L 的

NaOH 溶液,并添加少量乙二胺四乙酸二钠(EDTA 二钠),经过反萃流程后,得到的反萃液作为电积液,通过阴极镓的质量实际值与理论值进行计算得到实际电流效率,结果如图 4 所示。

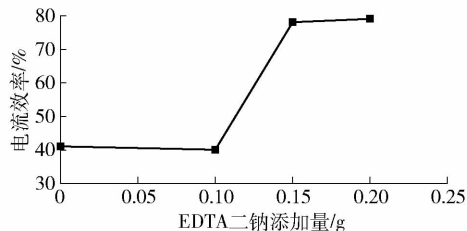


图 4 不同 EDTA 二钠添加量对于电流效率的影响

Fig. 4 The effect of different EDTA-2Na content on current efficiency

根据图 4 结果可知,0.1 g/L 的 EDTA 二钠添加量对电流效率并无明显提高效果,证明 EDTA 在溶液中的浓度过低不利于其在阴极表面的有效覆盖,不能实现对镓离子的富集作用;提高添加量至 0.15 g/L,镓电积过程的电流效率由 41% 提高至 78%,有效提高了能源利用率,此时 EDTA 二钠的添加量满足 EDTA 在阴极表面适度吸附的条件,能够在电极表层形成吸附薄膜,将电积液中的镓离子吸附至电极表面,达到富集的目的,提高电极周围的镓离子浓度,镓电积的电流效率显著提高;进一步增加添加量,电流效率无明显提高,说明 EDTA 在阴极表面存在吸附饱和,继续提高其含量对提高电流效率无积极作用。

3.6 镓的分离提取工艺流程及验证

对上述试验结果进行总结分析,得到砷化镓中镓的高效分离提取工艺流程,如图 5 所示。

根据图 5 所示流程进行 3 次循环试验,前一次试验电积过程产生的电积后液返回后一次试验的反萃流程作为反萃剂使用。原料总投入量为 120 g(分 3 次浸出),固液比为 5:1,通过梯度升温控制电位浸出,终点温度 75℃;萃取采用 P204 作为萃取剂,相比(O/A)为 1:1,两级萃取;反萃采用氢氧化钠作为反萃剂,NaOH 浓度 150 g/L,相比(O/A)2/1;使用镓电积后液作为反萃剂,循环 3 次,试验结果见表 6。结果证明,循环使用电积后液,对反萃效率以及电流效率均无明显影响;循环 3 次后反萃流程中镓反萃率仍稳定于 99% 以上,镓直收率达到 96%。

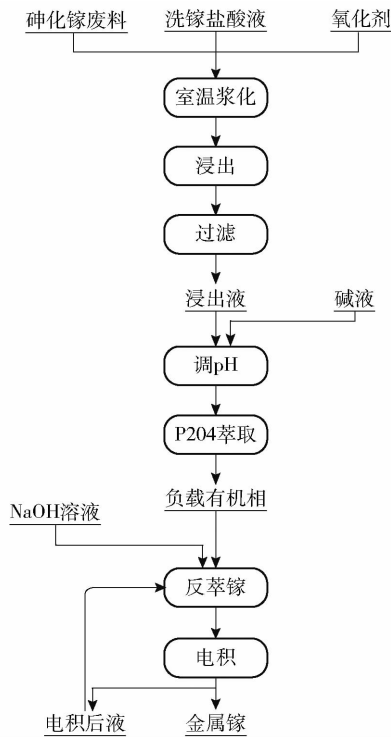


图 5 砷化镓中镓的分离提取工艺流程图

Fig. 5 Process flow chart of separation and extraction of gallium from gallium arsenide

表 6 循环试验结果

Table 6 The results of the cyclic experiment

循环次数	镓浸出率/%	镓萃取率/%	镓反萃率/%	电流效率/%
1	97.00	99.61	99.95	78
2	97.50	99.29	99.90	76
3	96.97	99.59	99.93	79

4 结论

本文针对砷化镓废料中镓的高效分离提取工艺进行了探究,采用控电位酸性浸出、萃取分离以及络合剂辅助电积等技术,提升整体工艺效率,针对各项工艺条件进行了试验研究及分析,得到以下结论。

1) 利用洗镓盐酸液浸出砷化镓废料,在低酸条件(酸度为 1 mol/L)下通过控制升温梯度控制浸出体系电位,终点温度 75℃,浸出时间 4 h,砷浸出率达到 96% 以上,镓浸出率达到 97%,并且无砷化氢气体产生,实现了砷化镓中砷元素与镓元素的高效浸出。

2) 使用 P204 作为萃取剂,经过两段萃取工序,

镓萃取率达到 99%, 萃余液中镓仅剩 0.023 g/L, 同时, P204 对于砷无萃取效果, 镓与砷的分离效率达到 99% 以上, 实现了砷与镓的高效分离。

3) 使用氢氧化钠作为反萃剂, 在 NaOH 浓度为 150 g/L、相比 O/A 为 2/1 的条件下, 镓反萃率可达到 99.9%。

4) 通过在反萃液中添加 0.15 g/L EDTA, 电流效率由 41% 提高至 78%, 有效提高了能源利用率。

5) 将电积后液作为反萃剂进行循环利用, 经过 3 次循环试验, 镓浸出率稳定在 97%, 镓萃取率稳定在 99.6%, 反萃率稳定在 99.9%, 电流效率稳定在 78%; 循环使用电积后液, 对反萃效率以及电流效率均无明显影响, 循环利用效果优异, 镓的直收率达到 96%。

[参考文献]

- [1] 赵巧云. 砷化镓材料发展状况概述[J]. 电子测试, 2016(18): 183–184, 168.
ZHAO Qiaoyun. An overview of the development of GaAs Materials[J]. Electronic Test, 2016(18): 183–184, 168.
- [2] PAPEŽ N, DALLAEV R, TĀLU Š, et al. Overview of the current state of gallium arsenide-based solar cells[J]. Materials, 2021, 14, 3075.
- [3] 郑松龄. 从半导体生产废渣中回收金属镓工艺探讨[J]. 金属再生, 1987(6): 54–56.
ZHENG Songling. Discussion on the process of recovering metal gallium from semiconductor production waste residue[J]. Metals Recycling, 1987(6): 54–56.
- [4] CHEN W S, TIEN K W, WANG L P, et al. Recovery of gallium from simulated GaAs waste etching solutions by solvent extraction[J]. Sustainability, 2020, 12: 1765.
- [5] 胡亮, 刘大春, 陈秀敏, 等. 砷化镓真空热分解的理论计算与实验[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2410–2417.
HU Liang, LIU Dachun, CHEN Xiumin, et al. Thermal decomposition of gallium arsenide under vacuum: Theoretical calculation and experiment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2410–2417.
- [6] MAAREFVAND M, SHEIBANI S, RASHCHI F. Recovery of gallium from waste LEDs by oxidation and subsequent leaching[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105230.
- [7] 柯胜男. 赤泥中金属镓回收工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.
KE Shengnan. Study on the gallium recovery from red mud[D]. Taiyuan: North University of China, 2017.
- [8] 李超, 王丽萍, 郭昭华, 等. 盐酸体系下镓的提取技术研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(1): 6–10.
LI Chao, WANG Liping, GUO Zhao-hua, et al. Research progress on gallium extraction technology in hydrochloric acid system[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019, 47(1): 6–10.
- [9] 武新宇. 酸性介质中镓的吸附和萃取性质及回收工艺研究[D]. 西安: 长安大学, 2015.
WU Xinyu. Study on properties and recovery processes of gallium of adsorption and extraction in the acidic[D]. Xi'an: Chang'an University, 2015.
- [10] KLUCZKA J. A review on the recovery and separation of gallium and indium from waste[J]. Resources, 2024, 13, 35.
- [11] 高远, 王坚, 曹洪扬, 等. 碱溶液中电积回收镓的工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2024, 52(2): 18–22, 62.
GAO Yuan, WANG Jian, CAO Hongyang, et al. Process study of gallium recovery by electrowinning in alkaline solution[J]. Rare Metal and Cemented Carbides, 2024, 52(2): 18–22, 62.
- [12] 王春菊. 电解镓过程中影响电流效率的因素及控制方法[J]. 有色冶金节能, 2016, 32(2): 18–22.
WANG Chunju. Control method and factors analysis of effect on current efficiency in electrolyzing gallium[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2016, 32(2): 18–22.
- [13] 胡亮. 砷化镓真空热分解过程研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
HU Liang. Study on vacuum thermal decomposition process of gallium arsenide[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [14] 邹铭金. 砷化镓废料中镓高效分离提取工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
ZOU Mingjin. Technical process study on the efficient separation and extraction of gallium from gallium arsenide waste[D]. Changsha: Central South University, 2022.
- [15] 廖亚龙, 曹磊, 王祚洋, 等. 溶液中镓的提取与分离研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(15): 133–138.
LIAO Yalong, CAO Lei, WANG Yiyang, et al. Review on extraction and separation of gallium from solution[J]. Materials Reports, 2017, 31(15): 133–138.
- [16] 刘凯华. 用 P204 从硫酸体系中萃取分离铟镓[J]. 湿法冶金, 2021, 40(5): 386–389.
LIU Kaihua. Extraction and separation of indium and gallium from sulfuric acid solution using P204[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(5): 386–389.
- [17] 冯凤. 镓电解精炼工艺研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.
FENG Su. Study on Electrolytic refining of gallium[D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.
- [18] 冯建广, 高增, 王振江, 等. 镓在工业生产中的提取与应用[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(9): 2852–2856, 2861.
FENG Jianguang, GAO Zeng, WANG Zhenjiang. Extraction and application of gallium in industrial manufacture[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2018, 37(9): 2852–2856, 2861.
- [19] ABBOTT A P, MCKENZIE K J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, 8(37): 4265.
- [20] ZAKI M Y, NOUNEK K, EBN TOUHAMI M, et al. Effect of

mixing complexing agents on the properties of electrodeposited CZTS thin films[J]. Optical Materials, 2018, 83: 252–256.

[21] 钟勇,曾平生,刘芳芳,等. 一种从砷化镓废料中回收镓的方法:CN202211681125.6[P]. 2023–05–02.

ZHONG Yong, ZENG Pingsheng, LIU Fangfang, et al. A method for recovering gallium from gallium arsenide waste: CN202211681125.6[P]. 2023–05–02.

Study on efficient separation and recovery of gallium from GaAs waste

LIU Fangfang, WANG Jian, ZHU Jianhua, LIU Chongwei

(Shaoguan Smelter, Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonferrous Metals Co., Ltd., Shaoguan 512024, China)

Abstract: A significant amount of waste is generated during the production of gallium arsenide. The recovery of the gallium become one of the critical research topics. This paper ingeniously integrates the advantages of various gallium arsenide waste recovery processes and proposes an innovative leaching-extraction-electroplating process. In this process, using gallium washing hydrochloric acid solution as the leaching solution. Based on a meticulous analysis of the mechanisms of leaching, extraction, and electroplating, comprehensive relevant conditions were thoroughly tested, and the following principal conclusions were obtained. In the low acid condition (pH of 1 mol/L) of the washing gallium hydrochloric acid solution, the extraction system potential was controlled by regulating the gradient of temperature rise. The arsenic extraction rate up to 96%, and the gallium extraction rate surpassed 97% under the condition of final leach temperature 75 °C, leach time 4 h. Using P204 as the extractant, gallium extraction rate was above 99% with two-stage extraction. Notably, the extractant demonstrated no extraction effect on arsenic, and the separation efficiency of gallium and arsenic exceeding 99%. The stripping was conducted using 150 g/L NaOH as the stripping agent with an O/A ratio of 2/1, and the gallium stripping rate was above 99.9%. By adding 0.15 g/L EDTA to the stripping solution, the current efficiency was significantly increased from 41% to 78%. Post-electricity was recycled to using as the stripping solution, the gallium leaching rate remained stable at 97%, the gallium extraction rate was consistently at 99.6%, the stripping rate was stay at 99.9%, and the current efficiency was steadily at 78% after three successive recycling experiments. The gallium recovery rate reaching 96% and there is no toxic gas of hydrogen arsenide produced in this process.

Key words: gallium arsenide waste; gallium washing hydrochloric acid solution; low acidity leaching; separation of gallium and arsenic; leaching-solvent extraction-electrowinning; temperature gradient; EDTA; AsH₃