

煤系镓资源综合利用研究进展

丁国峰, 吕振福, 曹进成

(中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 自然资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006)

摘要: 这是一篇矿业工程领域的论文。镓在半导体、光伏发电等高科技领域具有广泛的应用前景, 尤其随着半导体行业的飞速发展, 人们对镓的需求量快速增长。镓在自然界并没有独立的矿床, 从我国资源量和产量巨大的煤炭中回收镓资源不仅可以大大缓解镓供应紧张的局面, 还可以提高资源综合利用效率, 减少环境污染。本文综述了煤系镓的赋存状态和分布特征, 结合我国煤炭开发利用现状分析了煤系镓资源综合利用特征, 重点介绍了以粉煤灰中镓的浸出、分离方法研究现状, 总结了现有研究面临的挑战与问题, 提出了煤系镓资源综合利用若干建议, 以期为我国煤系镓资源综合利用提高参考。

关键词: 煤系镓; 粉煤灰; 浸出工艺; 分离方法; 综合利用; 矿业工程

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.020

中图分类号: TD983 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)03-0119-08

镓(Ga)是一种稀散元素, 主要是用途是制备半导体材料, 被称为“电子工业的粮食”。镓与砷、氮、硒、碲、磷、锑等金属非金属形成的一系列镓基化合物均为优质半导体材料, 是半导体产业、信息产业、军工和新能源领域微电子器件及光电子器件的重要材料, 其中用于半导体行业的消费量约占其总消费量的80%~85%^[1]。自2009年以来, 全球镓需求量以每年6%~7%的增速持续增长^[2], 2020年全球镓总产量为550 t, 而全球镓消费量为644 t(USGS, 2020年)。随着半导体行业的快速发展, 对镓的需求量也日益增大, 预计到2050年, 镓的需求量可达当前的10倍左右^[3]。当前, 全球约90%的原生镓是从氧化铝生产过程中被回收的^[4], 显而易见镓的生产受制于铝土矿, 而我国的铝土矿的进口量逐年上升, 进口铝土矿已由2010年的3036万t增长中2019年的1亿t, 长期以来我国铝土矿对外依存度维持在50%左右^[5], 且进口铝土矿中镓含量和可利用度均较低^[6]。

煤炭是我国重要的一次能源, 2020年我国能

源消费总量为49.8亿t标准煤, 其中煤炭消费量占56.8%(国家统计局, 2020年), 可见我国一次能源生产和消费以煤炭为主的基本格局依然不会改变。而煤是一种具有还原障和吸附障性能的有机岩和矿产资源, 在特定的地质条件下, 可以富集锗、镓、铀、稀土等有益元素, 并达到可开发利用的程度和规模^[7]。1927年, Ramage^[8]首次在煤中检测到了Ga元素, 此后国内外开始了对煤中镓元素的赋存状况、富集机理及提取方法的研究。煤、煤矸石以及燃烧后生成的粉煤灰虽然Ga含量较低, 但我国煤炭资源量和产量巨大, 煤系镓回收利用具有较大的潜力^[9]。2006年, 代世峰等^[10]在内蒙古准格尔煤田发现了超大型富镓煤矿, 镓储量高达85.7万t, 使得我国的金属镓储量占全球总储量提升至95%, 煤系镓资源迅速成为研究热点。因此, 对煤系镓资源进行综述研究十分必要。本文对煤中镓的赋存形式和分布特征进行了系统总结, 重点介绍了以粉煤灰为代表的煤炭开发利用副产品中Ga的浸出、分离研究现状, 分析了现有研究面临的挑战与未来研究方向, 为

收稿日期: 2021-10-21

基金项目: 中国地质调查局基础地质调查项目(DD20190573)

作者简介: 丁国峰(1989-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿产资源综合利用和标准化研究工作。

煤系镓的回收利用提供了参考。

1 煤系镓的赋存状态和分布特征

煤中 Ga 的赋存状态包含无机态、有机态以及无机态和有机态共同存在共 3 种类型。无机态主要是以粘土矿物和铝土矿等形式存在；有机态主要以腐殖酸吸附、凝胶化组分等形式存在；无机态和有机态同时存在主要是指与无机矿物（主要为黏土矿物）结合的同时，又与有机质（主要为凝胶化作用形成的镜质组组分）结合。但在特定的煤田和煤层中，煤中镓的赋存状态一般为其中一种类型^[1]。

代世峰等^[10,12]发现内蒙古准格尔黑岱沟煤-镓矿床中的 Ga 主要存在于勃姆石中，一部分赋存于高岭石中。王文峰等^[13]认为 Ga 的赋存形式主要与黏土矿物有关，Ga 主要赋存于高岭石与勃姆石中，同时伊利石、绢云母、方铅矿、铅锌矿、闪锌矿、明矾石、长石均可能是 Ga 的赋存载体。这主要是由于镓和铝有相似的地球化学特征，镓以铝的类质同象形式存在于含铝的黏土矿物中。唐修义等^[14]结合国内外研究成果，将煤中镓的赋存状态分为三种类型：I 类是指 Ga 与无机矿物（以黏土矿物为主）结合，主要是由于 Ga 原子以类质同象形式取代了黏土矿物晶格中的铝。II 类是指 Ga 与凝胶化作用形成的镜质组组分结合，即主要以有机态赋存。III 类是指 Ga 不仅与黏土矿物结合，又与有机质（主要为凝胶化作用形成的镜质组组分）结合，呈现出无机矿物和有机质两种赋存状态的特征。

世界煤中镓的平均品位 $5.8 \mu\text{g/g}$ ^[15]，中国煤中镓的平均含量为 $9 \mu\text{g/g}$ ^[16]，但我国不同煤田中 Ga 的分布特征差异较大。Ga 在煤层、煤层顶底板、煤层夹矸中均有分布，并表现出与铝等主量元素的相关性，即煤系镓的分布一般与高岭石、伊利石等黏土矿物具有相关性，同时与硬水铝石等铝氧化物、铝硅酸盐等矿物分布关系密切^[17]。李瑞琼^[18]认为青海木里煤田中的 Ga 元素含量在煤层垂向上由深至浅含量变大，煤层顶底板和煤层夹矸中 Ga 含量远大于煤层中含量，平均含量大于 $25 \mu\text{g/g}$ ，地层中 Ga 元素含量大部分由非煤层贡献；煤层中碳质泥岩中 Ga 元素含量最高，这主要是由于 Ga 主要存在于铝硅酸盐中。刘汉斌^[19]对西山煤田中镓的分布特征研究表明煤层夹矸中的 Ga 含量高于煤层，且大于煤中镓的边界品位，镓含量与矸石中的高岭石含量成正比。但与此同

时，对准格尔煤田超大型煤系镓矿床^[14]和鄂尔多斯河东煤田煤系镓矿床研究^[20]首次发现了勃姆石是煤中 Ga 的主要载体，但煤中无机组分测定结果显示，硅铝含量越高，Ga 含量反而越低，说明有机组分对准格尔和河东煤田煤中镓的分布和富集产生了重要影响，致使 Ga 与 Al 的分布出现了一定的偏差。

2 煤系镓的综合利用特征

我国将煤中 Ga 的工业品位确定为 $30 \mu\text{g/g}$ ，直接进行分离提取经济性较差，因此绝大多数煤田的煤炭资源不适合直接作为提取镓的原料^[12]。在煤炭燃烧或热转化等利用过程中，Ga 元素进一步富集且富集倍数较高，对煤系伴生镓资源综合利用意义重大。Ratafia-Brown^[21]研究发现 Ga 属于较易挥发性元素（II 类），由于电厂燃煤过程中不均一冷凝作用和飞灰表面吸附作用，镓从烟气流中分异出来，并富集于细粒飞灰中，飞灰粒度越细，比表面积越大，富集效果越好。Moskalyk^[22]曾在燃煤飞灰中检测到 Ga 的含量高达 1.5%。代世峰等^[10]对准格尔燃煤电厂中燃烧产物进行分析，发现飞灰和底灰中的 Ga 含量分别为 $99.1 \mu\text{g/g}$ 和 $28.7 \mu\text{g/g}$ ，富集效果明显。因此，煤中镓作为资源主要从煤炭开发利用副产品以及燃烧产物中提取，这是煤系镓资源综合利用的一个重要特征。

粉煤灰和煤矸石还是煤炭的开发利用过程中产生的主要大宗固体废物。2017 年粉煤灰的产量高达 608 亿 t，我国煤矸石的存量为 10~15 亿 t，均居世界首位^[23]。煤炭消费量中的 48.71% 用于燃烧发电（国家统计局，2018），燃烧产生的煤灰渣主要包括飞灰（即粉煤灰）和炉底底灰两种主要形式，其中粉煤灰占总灰量的 80%~90%。每生产 1 t 煤炭约产生 0.1~0.3 t 的煤矸石，其主要由黏土矿、方解石、石英、硫铁矿等组成，其中 SiO_2 和 Al_2O_3 占比分别为 40%~60% 和 20%~30%。现阶段粉煤灰广泛应用于水泥填料、陶瓷材料和土壤改良等领域，煤矸石广泛应用于制备建材、发电和采空区回填等领域，产品附加值不高，造成了其整体利用率较低。

综上所述，考虑镓在煤炭燃烧过程中进一步富集、大宗固废粉煤灰和煤矸石堆存量等因素，煤系镓资源综合利用的最重要对象、来源是粉煤灰，其次是煤矸石以及其他煤炭开发利用副产品，下面从粉煤灰和煤矸石等其他副产品方面综述煤系镓综合利用研究进展。

3 粉煤灰中镓的回收利用

3.1 浸出方法

粉煤灰浸出工艺一般包括预处理、煅烧活化、浸出和过滤等主要步骤，考虑浸出介质、活化方式等因素，可以将浸出方法分为直接酸法、直接碱法和助剂活化^[24]。

(1) 直接酸法

直接酸法浸出即用无机酸（如 HCl 或 H₂SO₄）作为浸出介质，与粉煤灰中的镓反应生成氯化镓或硫酸镓。浸出效果主要与粉煤灰的物相组成有关，其中莫来石等晶相矿物中的 Ga 浸出率较低，仅为 40% 左右^[25]；非晶态的铝硅酸盐等非晶相矿物中的 Ga 浸出率较高，约为 70% 左右^[26]。张路平^[27] 研究认为通过采用微波酸浸即在微波中低火预热，不仅大大缩短了浸出时间，且浸出率提高了 20% 左右。

(2) 直接碱法

直接碱法浸出即用碱性溶剂（如 NaOH）作为浸出介质，与粉煤灰中的 Ga 反应生成镓酸钠（NaGaO₂）。与直接酸法浸出类似，浸出效率与粉煤灰的物相组成息息相关。适当提高温度可以改善 Ga 的浸出率，但与直接酸法不同的是超过一定温度时，Ga 的浸出率反而下降，这主要是由于温度较高时，粉煤灰中的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 与碱溶剂反应的比例大大增加，不利于 Ga 的浸出^[28-29]。

(3) 助剂活化浸出

助剂活化剂即在活化过程中添加化学助剂，以将晶相中相对稳定的 Al-O-Si 结构打破重组成为高反应活性的新物相，从而提高 Ga 的浸出率^[30]。常用的化学助剂类型有钙助剂、钠助剂，如 CaO、CaCO₃、Na₂CO₃、Na₂O 等。由于钠助剂活化温度较低，且效果较好，目前对以 Na₂CO₃ 为代表的钠助剂研究最为广泛，经 Na₂CO₃ 助剂活化后粉煤灰中 Ga 的浸出率达到 90% 以上，且酸浸溶出的效率高于碱浸^[31]。Na₂CO₃ 活化莫来石的原理为 Na₂CO₃ 分解产生的氧供体与莫来石晶体结构中的氧空位发生作用，同时 Na⁺经矿相重组生成易溶的霞石相（NaAlSiO₄），莫来石晶相中的 Ga 被释放，与 Na₂CO₃ 反应生成 NaGaCO₃^[32]。

综上所述，经微波加热、化学助剂活化后，粉煤灰中镓的浸出率能够达到 90% 以上，其中酸浸+助剂活化的 Ga 浸出率要高于碱浸+助剂活化。现有技术方法能够将 Ga 有效浸出，但浸出液中 Ga 的浓度较低，且富含 Al³⁺等离子，Ga 的进一步

提取分离仍是难点和重点。

3.2 提取分离方法

浸出液中离子成分复杂，其中 Al³⁺、Fe³⁺离子含量最高（5~30 g/L），且化学反应活性相当，选择性分离难度较大，此外，还富含 Ca、Mg、K、Ti 等元素（>800 mg/L），以及少量的 Zn、Pb、Mn、Cu 等元素^[33]。浸出液中的镓需进一步分离富集后才能制备 Ga 金属。目前常用的分离方法主要有沉淀法、溶剂萃取法、吸附法和离子交换法等。

(1) 沉淀法

沉淀法是常用的金属离子分离方法，原理是基于不同金属离子在一定条件下溶解度的不同从而实现分离^[34]。粉煤灰中镓的沉淀主要有分步沉淀法和络合沉淀法。

分步沉降法是基于 Ga 和 Al 两者形成沉淀的 pH 值范围不同，其中 Al 沉淀的 pH 值为 3.3~10.6，Ga 沉淀的 pH 值为 2.9~9.4，通过调节浸出液的 pH 值，分步骤沉淀 Ga 和 Al，从而实现 Ga 的选择性分离。常用的沉淀剂有 CO₂、CaO、NaOH 等。魏存弟等^[35] 通过粉煤灰酸溶、碱溶处理后得到的偏铝酸钠偏镓酸钠母液，向其中通入 CO₂ 进行碳分分解，并将首次碳酸化控制 pH 值在 9.7~10.6，实现了铝镓的初次分离；过滤掉 Al(OH)₃ 后，将二次碳酸化 pH 值在 9.0~9.8，即可获得铝镓复盐沉淀，再将铝镓复盐溶解于偏铝酸钠母液，多次重复上述反应过程，直至镓与铝含量比例超过 1/340，再用 NaOH 溶液溶解即可得到电解液，电解即可获得纯度>99.9% 的金属镓。

络合沉淀法即利用镓离子能与单宁反应生成稳定的络合物，从而实现镓的分离。李金海等^[36] 以毕节某火电厂的粉煤灰为研究对象，其盐酸浸出液中的镓等金属离子与单宁溶液反应形成单宁-镓络合物，经过活性炭吸附、过滤和灼烧滤渣等后，再进入盐酸进行溶浸，并加入过量的氨水，过滤掉 Al(OH)₃ 和 Fe(OH)₃，对滤液进行蒸发结晶，即可得到含镓量为 50.15% 的氢氧化镓固体产品，镓提取率可达 85%。但由于粉煤灰浸出液中的 Ga 含量较低，单独用沉淀法分离效果差，粉煤灰碱性浸出液往往需多次循环浸出，使 Ga 进一步富集后再分离；粉煤灰酸性浸出液中共存离子较多且成分复杂，易受其他杂质离子的影响。

沉淀法设备和操作简单，成本优势明显，但易受其他杂质离子影响，造成镓纯度较低，实现与 Ga 的有效分离是难点。

(2) 溶剂萃取法

溶剂萃取法即利用元素在两种互不相溶的溶

剂中的溶解度或分配系数不同,将该元素从一种溶剂转移到另一种溶剂的方法。萃取分离 Ga 的化学反应机制取决于萃取剂的结构、官能团以及适用的溶液条件。目前溶剂萃取法主要集中于从酸性浸出液中分离 Ga,常用的萃取剂包括有机磷类(包含中性有机磷和酸性有机磷)和有机胺类,此外还有双酮类、羧酸类、羟基喹啉类萃取剂^[37-38]。

中性有机磷/胺类萃取剂+酸性溶液条件的萃取原理是:Ga-Cl 络合物在酸性条件下质子化后可与中性有机磷/胺类萃取剂发生离子缔合反应。李宇亮等^[39]研究了中性萃取剂 TBP 萃取酸性浸出液中镓,萃取率高达 98%,酸度以及 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子对影响着萃取效果。酸性萃取剂的萃取原理是基于 -COOH 和 -POOH 基团上的 H⁺与溶液中 Ga^{3+} 的阳离子作用。通过选择合适 pKa 的酸性萃取剂和平衡 pH 值,可在一定程度上实现梯级除杂和 Ga 的选择性分离。吕天然等^[40]研究了 D2EHPA、PC88A 和 Cyanex272 酸性萃取剂,认为 D2EHPA 对金属镓的萃取率最高。酸性萃取剂的萃取原理决定了释放的 H⁺离子会提升溶液的酸度,虽然可用皂化发进行处理,但会增加成本。

虽然溶剂萃取法对 Ga 的选择性较高,但易造成萃取剂的流失和污染,该方法主要用于检测粉煤灰中镓含量。

(3) 吸附法

吸附法即从低浓度的溶液中富集目标离子,通过 Ga 与活性基团(如 -COOH、-OH、-NH₂)发生作用后进入固相,从而实现分离。吸附材料主要有偕胺肟树脂、聚氨酯泡塑,以及活性基团功能化的碳基、硅基、树脂材料^[41]。

目前,树脂吸附法也是从拜耳法溶液中提取 Ga 是较为成熟的方法,最常用材料是偕胺肟树脂。偕胺肟树脂对 Ga 的吸附原理是在强碱环境中树脂中胺基(-NH₂)和肟基(=N-OH)与 GaO_2^- 发生螯合作用,使得 Ga 被吸附出来^[42]。大唐国际公司采用树脂吸附法对“预脱硅碱石灰烧结法提取氧化铝多联产工艺”种分母液中的 Ga 进行富集,最后成功电解出金属镓^[43]。在酸性体系研究较多的是聚氨酯泡塑,在高浓度盐酸溶液条件下,聚氨酯泡塑中的聚氨酯活性基团(-NHCOO-)与溶液中的 $GaCl^+$ 发生相互作用从而将 Ga 吸附出来。吸附法工艺简单,适应范围广,但吸附材料价格高昂造成工艺成本较高,限制了其推广应用。

(4) 离子交换法

离子交换法即固体交换剂中的离子与溶液中

特定离子进行交换,从而达到提取或去除某些离子的目的。潘安标^[44]将粉煤灰硫酸浸出液经碳化沉淀分离氢氧化铝后,多次循环使得母液中镓元素含量超过 40 mg/L,用 4% 硫酸钠进行洗脱解析得到硫化镓沉淀,再用 10%NaOH 溶液溶解过滤,滤液加入碳酸氢铵溶解,冷却即可得到碳酸镓。离子交换法可有效实现镓离子的分离,设备投资少,操作简单,但反应周期较长,且会产生大量的废液。

碱性溶液中 Ga 的回收主要有沉淀法和偕胺肟树脂吸附法,且已有工业化试验的案例,但面临着成本高、渣量大等难题^[45]。酸性溶液中 Ga 的回收工业化进程相对滞后^[46],这主要是受制于粉煤灰酸性浸出液较碱性浸出液组分更复杂、离子种类更多, Ga^{3+} 与大量共存的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 化学活性类似等因素。

3.3 其他煤炭开发利用副产品中镓的回收利用

煤矸石中 Ga 的浸出工艺主要分为高温煅烧浸出和低温酸性浸出两种工艺。高温煅烧浸出即先将煤矸石粉碎,在 500~1000 °C 温度中进行高温煅烧,在酸性溶液(盐酸、硫酸或酸的混合物)中从而将 Ga 浸出^[47]。其主要原理为焙烧后晶体结构变形和部分化学键断裂,在大量活性 $\gamma-Al_2O_3$ 的作用下,Ga 易于被浸出。低温酸性浸出即将煤矸石粉碎至细粒级后,添加少量化学添加剂后,在 80~300 °C 条件下用酸性溶液将 Ga 浸出。较高温煅烧浸出,所需酸较多,且浸出时间长。从浸出液中提取分离镓的工艺和方法与粉煤灰浸出液中分离镓较相似,不再赘述。

此外,还可以从煤泥、浮选尾煤等煤炭副产品中对 Ga 进行回收利用。付元鹏^[48]对浮选尾煤中的含 Ga 元素较高的高岭石进行回收,然后再对高岭石精矿进行煅烧,用盐酸作为浸出液,取得了理想的浸出效果,这为煤中镓的综合利用提供了新的思路。马志斌等^[30]通过比较煤、煤矸石和煤泥燃烧后镓、锂和稀土元素迁移规律发现,Ga 等微量元素的富集倍数有与原料灰分呈负相关、与挥发分呈正相关的规律,煤泥燃烧灰中的 Ga 富集倍数最高,煤矸石、煤泥燃烧发电后再从其灰分中提取镓也是煤系镓资源的来源之一。

综上所述,煤炭一般并不作为提取镓的原料,粉煤灰是煤系镓回收利用最为重要的来源,这是煤系镓资源综合利用特征之一。同时,煤矸石、煤泥等其他副产品也可作为提取镓的原料。

4 面临的挑战与问题

4.1 煤系镓资源综合利用评价

尽管国内外有关煤中 Ga 超常富集的报道很多，但煤中伴生镓的工业品位的标准尚存争议。秦勇等^[49]认为煤中镓应按照稀散金属矿床专项勘探的有关要求，用勘查区煤层算术含量确定了煤中镓的边界品位、最低工业品位和最小可采厚度3项指标分别为 30 $\mu\text{g/g}$ 、50 $\mu\text{g/g}$ 和 0.7 m。代世峰等^[7]结合煤中 Ga 的提取原料主要是粉煤灰的特点，考虑煤的灰分产率与粉煤中 Ga 的含量不一定呈正相关性、煤层厚度的制约以及伴生铝等其他有益金属等因素，认为粉煤灰中镓的含量超过 50 $\mu\text{g/g}$ 时，应当考虑对其进行回收利用；若伴生 Al_2O_3 的含量超过 50%，且煤层厚度超过 5 m 时，应当考虑 Ga 和 Al_2O_3 的综合利用^[50]。根据煤系镓实际赋存形式、分布特征、品位指标、工艺特征、铝等其他共伴生资源等因素，分类别制定煤层、粉煤灰、煤矸石等伴生镓的综合利用评价标准，有助于提高煤系镓资源综合利用效率。

4.2 煤系镓的赋存状态

由于煤、粉煤灰、煤矸石等煤炭开发利用产物的矿物组成复杂且 Ga 含量相对较低，表征手段难以有效用于研究其中 Ga 的赋存形式，现阶段部分学者主要采用直接酸浸法或直接碱浸法的直接方式研究粉煤灰中镓的赋存形式，煤矸石中镓的赋存方式的研究更少，赋存形式依然不甚清楚，如粉煤灰中非晶相和铝硅酸盐相中 Ga 的化学环境和键合状态依然不甚清楚。因此，持续深入开展对煤中镓和以粉煤灰为代表的燃煤副产品中镓的赋存状态的研究，进一步从微观尺度方面揭示其赋存形式，有利于建立煤中镓定向预富集分离方法，对煤中镓开发利用的具有重要的现实意义。

4.3 与其他资源的协同回收利用

煤中共伴生单一元素的提取研究较多，而实际中常共存有其他有价元素。我国的煤及含煤岩系中富集并可利用的稀有金属包括锗、锂、铈、钽、钒、镓、硒、锆、铋、铅、钼、铀、稀土元素、贵金属元素等^[7]，此外还有丰富的铝土矿、硅等资源^[51]。贾敏^[52]对准格尔煤田煤矸石提取氧化铝的同时还对镓、铈、锂等元素进行了回收。冯琳琳^[53]以神华准能电厂的高铝粉煤灰为对象，不仅回收了镓和氧化铝，还回收了铝盐、炭质及硅物质等。但我国煤中多种有益元素协同回收利用多数仍处于实验室研究阶段，由于稀有金属或元

素含量本身较低、工艺成本、二次污染等因素制约，工业化进程较为滞后。因此，建议进一步深入研究煤系共伴生资源，尤其是战略性金属矿产协同分离回收理论与技术，形成煤型关键金属矿产综合利用示范基地，为构建高质量资源安全保障体系提供科技支撑。

5 结论与展望

随着半导体等产业的飞速发展，从我国资源量和产量巨大的煤炭中回收镓资源一个极具潜力的研究方向，不仅可以缓解镓供应紧张的局面，还可以提高煤炭资源的综合利用水平。煤层中镓含量较低、燃煤副产品中镓相对富集等因素，决定了以粉煤灰为代表的煤炭副产品是煤中镓利用的最具潜在回收利用对象。粉煤灰中镓浸出工艺浸出方法分为直接酸法、直接碱法和助剂活化，分离提取方法主要有沉淀法、溶剂萃取法、吸附法和离子交换法。煤矸石等其他煤炭开发利用副产品也是煤中镓可供开发利用的潜在对象。

煤系镓的开发取得了一定成效，但仍存在一些问题尚未突破，在未来的研究中，需要从以下几个方面推动：

- 1) 煤系镓资源综合利用评价，应结合煤系镓实际赋存形式、分布特征、品位指标、工艺特征、铝等其他伴生资源等因素，制定煤层、粉煤灰、煤矸石等伴生镓的综合利用评价和品位阈值。
- 2) 粉煤灰、煤矸石等煤系镓的需进一步从微观尺度揭示其赋存状态，建立煤系镓的定向预富集分离方法。
- 3) 镓与其他煤系共伴生资源协同开发技术和工艺的研究和应用，可大大提高煤系共伴生资源的经济可行性，加快煤系共伴生资源的工业化进程。

参考文献：

- [1] 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 G J, GAO Z, WANG Z J, et al. Extraction and application of gallium in industrial manufacture[J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(9):2852-2856+2861.
- [2] 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.
- WU Q J, LV Z F, CAO J C, et al. Study on distribution and supply of gallium resources domestically and abroad and the present situation of the industry chain of gallium[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):38-44.

- [3] Xiong Y, Cui X X, Wang D D, et al. Diethanolamine functionalized rice husk for highly efficient recovery of gallium(III) from solution and a mechanism study[J]. *Materials Science and Engineering:C*, 2019, 99:1115-1122.
- [4] 芦小飞, 王磊, 王新德, 等. 金属镓提取技术进展[J]. *有色金属*, 2008, 60(4):105-108+114.
- LU X F, WANG L, WANG X D, et al. Progress in extraction technology of gallium[J]. *Nonferrous Metals*, 2008, 60(4):105-108+114.
- [5] 潘昭帅, 张照志, 张泽南, 等. 中国铝土矿进口来源国国别研究[J]. *中国矿业*, 2019, 28(2):13-17+24.
- PAN S S, ZHANG Z Z, ZHANG Z N, et al. Analysis of the import source country of the bauxite in China[J]. *China Mining Magazine*, 2019, 28(2):13-17+24.
- [6] 陈喜峰. 中国铝土矿资源勘查开发现状及可持续发展建议[J]. *资源与产业*, 2016, 18(3):16-22.
- CHEN X F. Exploration and sustainable development suggestions for China's bauxite resource[J]. *Resources & Industries*, 2016, 18(3):16-22.
- [7] 代世峰, 任德贻, 周义平, 等. 煤型稀有金属矿床: 成因类型、赋存状态和利用评价[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(8):1707-1715.
- DAI S F, REN D Y, ZHOU Y P, et al. Coal-hosted rare metal deposits: genetic types, modes of occurrence, and utilization evaluation[J]. *Journal of China Society*, 2014, 39(8):1707-1715.
- [8] RAMAGE, HUGH. Gallium in Flue Dust[J]. *Nature*, 1927, 119(3004):783-783.
- [9] 代世峰, 赵蕾, 魏强, 等. 中国煤系中关键金属资源: 富集类型与分布[J]. *科学通报*, 2020, 65(33):3715-3729.
- DAI S F, ZHAO L, WEI Q, et al. Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: Enrichment types and distribution[J]. *China Sci Bull*, 2020, 65(33):3715-3729.
- [10] 代世峰, 任德贻, 李生盛. 内蒙古准格尔超大型铝矿床的发现[J]. *科学通报*, 2006(2):177-185.
- DAI S F, REN D Y, LI S S. Discovery of super large gallium deposit in Jungar, Inner Mongolia[J]. *China SCI Bull*, 2006(2):177-185.
- [11] 陈磊. 煤中镓元素的赋存特征与富集机理——以青海木里和新疆准东煤田为例 [D]. 成都: 成都理工大学, 2019.
- CHEN L. Occurrence characteristics and enrichment mechanism of germanium and gallium in coal—a case study of Muli Coalfield in Qinghai and Zhundong Coalfield in Xinjiang[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2019.
- [12] Dai S, Luo Y, Seredin V V, et al. Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 122:110-128.
- [13] 王文峰, 秦勇, 刘新花, 等. 内蒙古准格尔煤田煤中镓的分布赋存与富集成因 [J] *中国科学: 地球科学*, 2011, 41(2): 181-196
- WANG W F, QIN Y, LIU X H, et al. Distribution, occurrence and enrichment causes of gallium in coals from the Jungar Coalfield, Inner Mongolia. *Sci: China Earth Sci*, 2011, 41(2): 181-196.
- [14] 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素 [M]. 北京: 商务印刷馆, 2004.93-98.
- TANG X Y, HUANG W H. Trace elements in Chinese coal [M]. Beijing: The Commercial Press, 2004.93-98.
- [15] Ketris M P, Yudovich Y E. Estimations of Clrkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int J Coal Geol*, 2009, 78: 135-148.
- [16] Dai S F, LiD, Chou CL, et al. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China. *Int J Coal Geol*, 2008, 74: 185-202.
- [17] 曾青云. 从粉煤灰中提取金属镓的实验研究 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2007.
- ZENG Q Y. Recovery of gallium from fly ash: An experimental study [D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2007.
- [18] 李瑞琼. 木里煤田镓元素富集规律研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2018.
- LI R Q. Study on gallium concentration of Muli coalfield[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2018.
- [19] 刘汉斌, 马志斌, 郭彦霞, 等. 太原西山煤田煤系锂镓赋存特征及工业前景 [J]. *洁净煤技术*, 2018, 24(5):26-32.
- LIU H B, MA Z B, GUO Y X, et al. Occurrence characteristics and industrial prospects of lithium and gallium in coal in Taiyuan Xishan coalfield[J]. *Clean Coal Technology*, 2018, 24(5):26-32.
- [20] 高颖, 郭英海. 河东煤田北部煤中镓的分布特征及赋存机理分析 [J]. *能源技术与管理*, 2012(1):111-113+153.
- GAO Y, GUO Y H. Analysis on distribution characteristics and occurrence mechanism of gallium in coal of Northern East coalfield[J]. *Energy Technology and Management*, 2012(1):111-113+153.
- [21] Ratafia-Brown J A. Overview of trace element partitioning in flames and furnaces of utility coal-fired boilers[J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39(1-3):139-157.
- [22] Moskalyk R R. Gallium: The backbone of the electronics industry. *Miner Engineering*, 2003, 16: 921-929
- [23] 竹涛, 韩一伟. 煤基固废高值化利用研究 [J]. *中国煤炭*, 2020, 46(12):86-94.
- ZHU T, HAN YW. Research on high-value utilization of coal-based solid waste[J]. *China Coal*, 2020, 46(12):86-94.
- [24] 赵泽森, 崔莉, 郭彦霞, 等. 粉煤灰中战略金属镓的提取

- 与回收研究进展[J]. *化工学报*, 2021, 72(6):3239-3251.
- ZHAO Z S, CUI L, GUO Y X, et al. Research progress on extraction and recovery of strategic metal gallium from coal fly ash[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2021, 72(6):3239-3251.
- [25] 白光辉, 滕玮, 孙亦兵, 等. 粉煤灰酸法提镓探索研究[J]. *应用化工*, 2008, 37(7):757-759.
- BAI G H, TENG W, SUN Y B, et al. Study on acid pre-extraction process for gallium from fly ash[J]. *Applied Chemical Industry*, 2008, 37(7):757-759.
- [26] 王永旺. 准格尔地区粉煤灰中镓的浸出率影响因素研究[J]. *世界地质*, 2014, 33(3):730-734.
- WANG Y W. Study on influence factors of leaching rate of gallium from fly ash in Jungar area[J]. *Global Geology*, 2014, 33(3):730-734.
- [27] 张路平. 粉煤灰中镓富集与浸出工艺研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2014.
- ZHANG L P. Study on enrichment and leaching of gallium from coal ash [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2014.
- [28] 柳丹丹. 粉煤灰酸法提铝过程 SiO₂ 强化分离及硅基材料制备研究[D]. 太原: 山西大学, 2019.
- LIU D D. Separation and utilization of silica from alumina extraction process of coal fly ash with acid leaching [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2019.
- [29] 徐梦, 辛志峰, 李婷, 等. 微波碱溶法对粉煤灰中镓浸出效果的影响研究[J]. *轻金属*, 2016(6):16-20.
- XU M, XIN Z F, LI T, et al. Influence of microwave alkali dissolution method on gallium leaching effect from fly ash[J]. *Light Metal*, 2016(6):16-20.
- [30] 赵彬. 高铝粉煤灰提取镓的工艺研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2016.
- ZHAO B. Research on extraction of gallium from high aluminium in fly ash[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2016.
- [31] 徐梦, 辛志峰, 李婷, 等. 水热碱溶法从粉煤灰中浸出镓的研究[J]. *矿冶工程*, 2016, 36(4):68-71.
- XU M, XIN Z F, LI T, et al. Extraction of gallium from fly ash by hydrothermal process with alkali dissolution[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, 36(4):68-71.
- [32] Guo Y X, Zhao Z S, Zhao Q, et al. Novel process of alumina extraction from coal fly ash by pre-desilicating-Na₂CO₃ activation-acid leaching technique[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169:418-425.
- [33] 薄朋慧, 吴士豪, 王炎, 等. 粉煤灰中有价金属元素铝、镓、锂活化浸出提取研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(8):1924-1929.
- BO P H, WU S H, WANG Y, et al. Research progress of activated leaching and extraction of valuable aluminum, gallium and lithium metal elements from fly ash[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(8):1924-1929.
- [34] 许富军, 许诺真. 三段碳酸化法生产金属镓[J]. *河南化工*, 2002, 19(10):21-22.
- XU F J, XU N Z. Gallium production of three stage carbonization process[J]. *Henan Chemical Industry*, 2002, 19(10):21-22.
- [35] 魏存弟, 杨殿范, 将引珊, 等. 从粉煤灰中提取金属镓的方法: 200810051209.5[P]. 2009-2-18.
- WEI C D, YANG D F, JIANG Y S, et al. Method for extracting metal gallium from fly ash: 200810051209.5[P]. 2009-2-18.
- [36] 李金海, 曹明艳, 陈学文, 等. 络合沉降法提取粉煤灰中的镓[J]. *中国煤炭*, 2013, 39(5):85-88.
- LI J H, CAO M Y, CHEN X W, et al. Extraction for gallium from fly ash by complexation determination[J]. *China Coal*, 2013, 39(5):85-88.
- [37] Zhou H T, Zhang XL, Lv T, et al. Comparative study of solvent extraction and supported liquid membrane for the extraction of gallium(III) from chloride solution using organophosphorus acids as extractants[J]. *Separation Science and Technology*, 2020, 55(16):3012-3027.
- [38] Zhang K F, Liu Z Q, Liu Y, et al. Recovery of gallium from strong acidic sulphate leach solutions of zinc refinery residues using a novel phosphate ester extractant[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 185:250-256.
- [39] 李宇亮, 彭悦欣, 徐永胜. 萃取-反萃取以提取酸溶液中的镓[J]. *科学技术与工程*, 2014, 14(27):173-176.
- LI Y L, PENG Y X, XU Y S. Extract gallium in acid solution by extraction and back-extraction[J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, 14(27):173-176.
- [40] 吕天然. 溶剂萃取法从粉煤灰中分离回收镓及机理研究[D]. 青岛: 青岛科技大学.
- LV T R. Recovering gallium from fly ash by solvent extraction and mechanism research[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology.
- [41] 王莉平, 刘建, 崔玉卉. 聚氨酯泡沫塑料法从粉煤灰中回收镓研究[J]. *应用化工*, 2014, 43(5):868-870+873.
- WANG L P, LIU J, CUI Y H. Study on adsorption and recovery of gallium from coal fly ash using polyurethane foaming plastic[J]. *Applied Chemical Industry*, 2014, 43(5):868-870+873.
- [42] LONG H M, ZHAO Z, Chai Y Q, et al. Binding mechanism of the amidoxime functional group on chelating resins toward gallium(III) in bayer liquor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(33):8025-8030.
- [43] 杜燕, 孙俊民, 杨会宾, 等. 高铝粉煤灰生产氧化铝过程中镓提取工艺[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(7):1893-1897.
- DU Y, SUN J M, YANG H B, et al. Recovery of gallium in the alumina production process from high-alumina coal fly ash[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(7):1893-1897.

- [44] 潘安标. 粉煤灰提取氧化铝、氧化镓、制取纳米氧化铝和聚硅酸硫酸铁的方法: 201110380162.9[P]. 2012-6-27.
PAN A B. Method for extracting alumina and gallium oxide from fly ash and preparing nano alumina and polysilicate ferric sulfate: 201110380162.9[P]. 2012-6-27.
- [45] 李会泉, 张建波, 王晨晔, 等. 高铝粉煤灰伴生资源清洁循环利用技术的构建与研究进展[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(2):1-8.
LI H Q, ZHANG J B, WANG C Y, et al. Construct and research advance in clean and cyclic utilizations of associated resources in high-alumina coal fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2):1-8.
- [46] 刘延红, 郭昭华, 池君洲, 等. 粉煤灰提取氧化铝工艺中镓的富集与走向[J]. 轻金属, 2015(8):15-20.
LIU Y H, GUO Z H, CHI J Z, et al. Gallium enrichment and trend in extracting alumina process from fly ash[J]. Light Metals, 2015(8):15-20.
- [47] 刘广义, 戴塔根. 富镓煤矸石的综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2000(12):16-19.
LIU G Y, DAI T G. Comprehensive utilization of gallium rich coal gangue[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2000(12):16-19.
- [48] 付元鹏. 浮选尾煤中矿物质及镓元素富集规律的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
FU Y P. Study on enrichment rule of minerals and gallium in flotation tailings [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [49] 秦勇, 王文峰, 程爱国, 等. 首批煤炭国家规划矿区煤中镓的成矿前景[J]. 中国煤炭地质, 2009, 21(1):17-21+26.
QIN Y, WAGN W F, CHENG A G, et al. Study of ore-forming potential of gallium in coal for the first group of state programmed mining districts[J]. Coal Geology of China, 2009, 21(1):17-21+26.
- [50] Dai S, Jiang Y, Ward C R, et al. Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: Further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 98(none):10-40.
- [51] 范剑明. 高铝煤矸石铝硅分级提取实验研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(11):65-68.
FAN J M. Study on sequential extraction experiment of aluminum and silicon from high-alumina coal gangue[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(11):65-68.
- [52] 贾敏. 煤矸石综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4):46-52.
JIA M. The current situation research on comprehensive utilization of coal gangue[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4):46-52.
- [53] 冯琳琳. 硫酸及硫酸盐焙烧活化粉煤灰中镓和铝的溶出特征研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2016.
FENG L L. Study on dissolution characteristics of gallium and aluminum from fly ash activated by roasting with sulfuric acid or sulfate[D]. Jilin: Jilin University, 2016.

Research Progress on Comprehensive Utilization of Gallium Resources in Coal Measures

Ding Guofeng, Lv Zhenfu, Cao Jincheng

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Key Laboratory of Evaluation and Multipurpose Utilization of Polymetallic Ores of Ministry of Natural Resources, Key Laboratory for Polymetallic Ores Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: This is a paper in the field of mining engineering. Gallium has broad application prospects in high-tech fields such as semiconductors and photovoltaic power generation. Especially with the rapid development of the semiconductor industry, people's demand for gallium is growing rapidly. There is no independent deposit of gallium in nature. Recovering gallium resources from China's huge resources and output of coal can not only greatly alleviate the shortage of gallium supply, but also improve the efficiency of comprehensive utilization of resources and reduce environmental pollution. This article reviews the occurrence and distribution characteristics of gallium in coal measures, and analyzes the comprehensive utilization characteristics of gallium resources in coal measures in combination with the current status of coal development and utilization in China. Based on the challenges and problems faced by the research, some suggestions on the comprehensive utilization of coal-based gallium resources have been put forward in order to improve the reference for the comprehensive utilization of coal-based gallium resources in China.

Keywords: Gallium resources in coal measures; Coal fly ash; Leaching; Separation; Comprehensive utilization; Mining engineering