

文章编号: 1004 - 0609(2004) 11 - 1940 - 06

## 锈蚀法从浸锌渣还原铁粉中分离镓锗的基础与应用<sup>①</sup>

李光辉, 董海刚, 姜涛, 黄柱成, 郭宇峰, 杨永斌  
(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 研究了用锈蚀法分离浸锌渣还原铁粉中的镓和锗的热力学基础与技术条件。结果表明, 控制溶液 pH 值和电位  $\varphi$ , 可使金属铁生成针铁矿( $\text{FeOOH}$ ) 沉淀, 镓、锗分别以  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{H}_2\text{GeO}_3$  形式进入溶液。实现 Ga、Ge 与 Fe 分离的热力学条件为: 25 °C 下, pH 值 0.685~ 2.742, 电位  $\varphi >$  (0.892 3~ 0.177 3pH) V; 80 °C 下, pH 值 0.130~ 1.857, 电位  $\varphi >$  (0.908~ 0.210 1pH) V。锈蚀试验表明:  $\text{H}_2\text{O}_2$  流量为 0.2~ 0.5 mL/min, pH 值为 1.0~ 1.5, 温度 80 °C, 时间为 60~ 80 min 的条件下, 对含 Ga 1 538 g/t、Ge 1 292 g/t 和 Ga 2 160 g/t、Ge 1 403 g/t 的两种浸锌渣还原铁粉进行锈蚀试验, 可使 90% 左右 Ga、Ge 转入溶液。

**关键词:** 镓; 锗; 锈蚀法;  $\varphi$ -pH 图

中图分类号: TF 843

文献标识码: A

## Fundamentals and applications of separating Ga and Ge from ferrous powder reduced from zinc leach residues by corrosion process

LI Guang-hui, DONG Hai-gang, JIANG Tao,  
HUANG Zhu-cheng, GUO Yu-feng, YANG Yong-bin  
(School of Resources Processing and Bioengineering,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Thermodynamics and technologies of separating gallium and germanium from ferrous powder produced from zinc leach residues were investigated by corrosion process. Thermodynamic results show that under the specific conditions on pH value and potential  $\varphi$ , metallic iron may precipitate as goethite, while gallium and germanium dissolve in liquor as  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{H}_2\text{GeO}_3$ , respectively. The thermodynamical conditions of separating Ga and Ge from Fe are found to be: 25 °C, pH= 0.685 - 2.742 and  $\varphi >$  (0.892 3~ 0.177 3pH) V; or 80 °C, pH= 0.130 - 1.857 and  $\varphi >$  (0.908~ 0.210 1pH) V. The corrosion experiments of ferrous powders containing 1 538 g/t Ga and 1 292 g/t Ge, 2 160 g/t Ga and 1 403 g/t Ge were carried out, respectively. It is shown that about 90% Ga and Ge in the iron powder are converted into the solution under the conditions of pH 1.0 - 1.5, hydrogenperoxide discharge of 0.2 - 0.5 mL/min, temperature of 80 °C and time of 60 - 80 min.

**Key words:** gallium; germanium ; corrosion process ;  $\varphi$ -pH diagram

稀散金属镓、锗主要以分散状态存在, 伴生于其它矿物、且随这些矿物在成矿过程中的富集而富集, 自然界中基本没有独立的、可供工业开采的镓、锗矿床。目前, 世界各国都是从二次资源中回收镓和锗。

镓、锗具有与锌相近的原子半径, 以类质同像伴生于闪锌矿中<sup>[1, 2]</sup>, 湿法炼锌过程中, 镓、锗主要富集于浸锌渣中, 因而浸锌渣是镓、锗的主要二次资源之一。

为了有效回收浸锌渣中的镓和锗, 国内外进行

① 收稿日期: 2004 - 04 - 30; 修订日期: 2004 - 06 - 30

作者简介: 李光辉(1972 -), 男, 博士。

通讯作者: 李光辉, 博士; 电话: 0731-8830542; E-mail: liguangh@mail.csu.edu.cn

了广泛研究, 开发出了选冶联合法、热酸浸出一沉铁法、熔炼—萃取法、氯气烟化法、合金法等多种回收工艺<sup>[1-3]</sup>, 但这些方法中大多数存在镓、锗回收效果差, 资源综合利用率低等问题。

为了提高浸锌渣多元素综合回收效率, 中南大学烧结球团研究所开发了浸锌渣固态还原法富集分离镓、锗的新工艺<sup>[3]</sup>。该工艺利用镓、锗具有亲铁性的特性, 在不产生液相或极少量液相的条件下, 通过强化浸锌渣的还原过程, 在获得高锌、铅挥发率的同时, 使镓、锗定向富集于还原生成的金属铁中, 当采用磁选法分离时, 镓、锗随金属铁的回收在铁粉显著富集。

目前, 从金属铁粉中回收镓、锗的方法主要有酸浸法、电解法和钠化焙烧法等<sup>[4-7]</sup>。但酸法工艺流程长而复杂, 高温高酸浸出工作条件差, 不易操作; 电解法电耗高, 不宜大面积推广; 钠化法存在钠化剂消耗量大等问题。

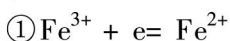
据报道, 在海洋锰结核的综合利用<sup>[8]</sup>和钛精矿制取富钛料或金红石<sup>[9-11]</sup>中采用锈蚀法来提取金属和除去杂质。该法具有生产工艺简单、成本低、金属分离效果好等优点。如果该法能够应用于浸锌渣直接还原铁粉中镓、锗与铁的分离, 就可更好地实现湿法炼锌浸出渣中稀散金属的回收。本文作者的目就是研究确定锈蚀法分离铁粉中镓、锗的可行性和主要技术条件。

## 1 锈蚀法分离镓、锗的热力学基础

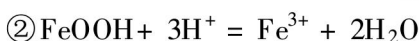
锈蚀法是通过控制溶液 pH 值和电位  $\varphi$ , 使金属在特定的条件下发生电化学腐蚀反应, 从而达到分离金属的目的。人们通常采用化学位图(即  $\varphi$ -pH 图)来直观地表示湿法冶金过程中热力学条件对水溶液中金属稳定存在的形式和相应条件的影响。因此, 本文作者通过计算和绘制  $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ga-H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ge-H}_2\text{O}$  系  $\varphi$ -pH 图, 来研究和确定实现铁粉中铁与镓、锗分离的热力学条件。

### 1.1 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 系

25 °C 下  $\text{Fe-H}_2\text{O}$  系化学反应式和平衡方程式如下<sup>[12]</sup>:

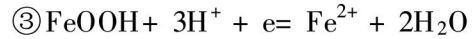


$$\begin{aligned} \varphi_{298} &= \varphi_{298}^0 + 0.0591 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= 0.7708 + 0.0591 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \end{aligned}$$

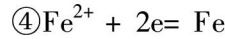


$$\text{pH}_{298} = \text{pH}_{298}^0 - \frac{1}{3} \lg a_{\text{Fe}^{3+}}$$

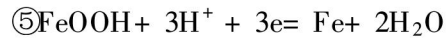
$$= -0.315 - \frac{1}{3} \lg a_{\text{Fe}^{3+}}$$



$$\varphi_{298} = 0.715 - 0.1773 \text{pH} - 0.0591 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$



$$\varphi_{298} = -0.440 + 0.0296 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$



$$\varphi_{298} = -0.055 - 0.0591 \text{pH}$$

如图 1 所示, 铁有  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}$  4 个稳定存在的区域, 当溶液电位  $\varphi > -0.5288 \text{ V}$  时, 铁失去电子生成  $\text{Fe}^{2+}$  进入溶液; 在  $0.685 < \text{pH} < 8.015$ 、电位  $\varphi > (0.8923 - 0.1773 \text{pH}) \text{ V}$  的条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  进一步氧化并生成水合氧化物  $\text{FeOOH}$  沉淀, 这种沉淀为针铁矿; 而当  $\text{pH} < 0.685$ 、 $\varphi > 0.7708 \text{ V}$  时, 铁将会以  $\text{Fe}^{3+}$  的形式稳定存在于溶液中。当溶液 pH 较高 ( $\text{pH} > 8.015$ ),  $\varphi > (-0.055 - 0.0591 \text{pH}) \text{ V}$  时, 金属铁也可直接生成  $\text{FeOOH}$ 。

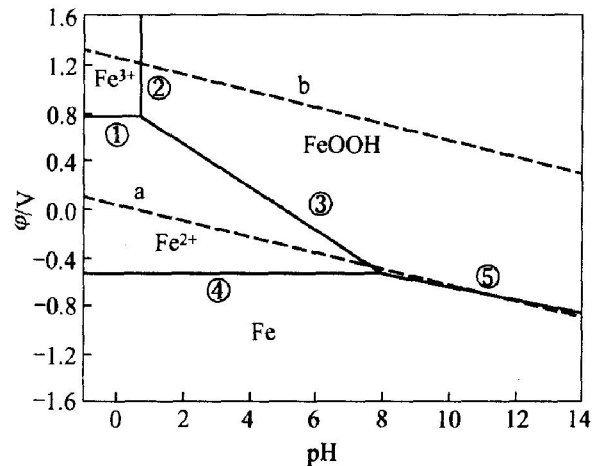
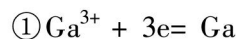


图 1  $\text{Fe-H}_2\text{O}$  系  $\varphi$ -pH 图

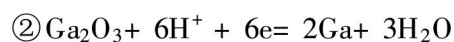
Fig. 1  $\varphi$ -pH diagram of  $\text{Fe-H}_2\text{O}$  (25 °C,  $a = 10^{-3} \text{ mol/L}$ )

### 1.2 $\text{Ga-H}_2\text{O}$ 系

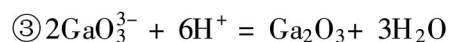
$\text{Ga-H}_2\text{O}$  系化学反应式和平衡方程式(25 °C)如下<sup>[13]</sup>:



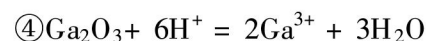
$$\varphi_{298} = -0.529 + 0.0197 \lg a_{\text{Ga}^{3+}}$$



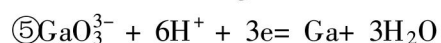
$$\varphi_{298} = -0.485 - 0.0591 \text{pH}$$



$$\text{pH}_{298} = 13.6 + \frac{1}{3} \lg a_{\text{GaO}_3^{3-}}$$



$$\text{pH}_{298} = 0.77 - \frac{1}{3} \lg a_{\text{Ga}^{3+}}$$



$$\varphi_{298} = 0.319 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0197 \lg a_{\text{GaO}_3^{2-}}$$

图2所示为水溶液中镓稳定存在的主要区域, 包括  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GaO}_3^{2-}$ 、 $\text{Ga}$  4个稳定区。在不同的 pH 条件下, 镓有  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{GaO}_3^{2-}$  两种可溶形式, 当溶液  $\text{pH} < 2.74$ 、电位  $\varphi > -0.647 \text{ V}$  时, 镓将以  $\text{Ga}^{3+}$  离子形式存在于溶液中(见图2中①线); 当溶液  $\text{pH} > 11.6$ 、电位  $\varphi > (0.2008 - 0.1182 \text{ pH}) \text{ V}$  时, 镓将以  $\text{GaO}_3^{2-}$  离子存在于溶液中(见图2中⑤线)。

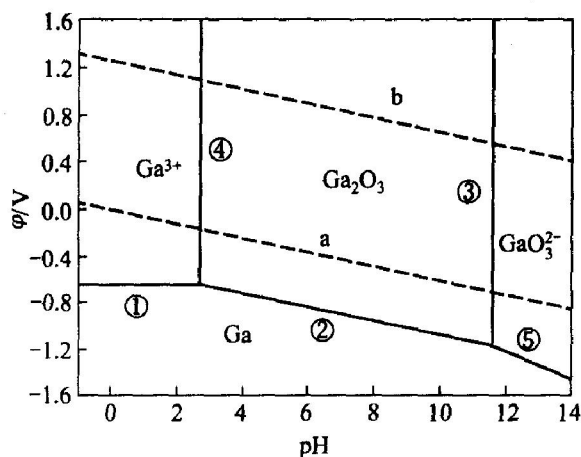


图2  $\text{Ga-H}_2\text{O}$  系  $\varphi$ -pH 图

Fig. 2  $\varphi$ -pH diagram of  $\text{Ga-H}_2\text{O}$  (25 °C,  $\alpha = 10^{-6} \text{ mol/L}$ )

$$0.0148 \lg p_{\text{GeH}_4}$$

与铁、镓一样, 水溶液中各种形式的锗都有一个稳定存在的区域。如图3所示, 主要包括  $\text{H}_2\text{GeO}_3$ 、 $\text{HGeO}_3^-$ 、 $\text{GeO}_3^{2-}$ 、 $\text{Ge}$  稳定区。保持一定的电位, Ge能以  $\text{H}_2\text{GeO}_3$ 、 $\text{HGeO}_3^-$ 、 $\text{GeO}_3^{2-}$  进入溶液。在此过程中, 当  $\text{pH} < 8.52$ 、 $\varphi > (-0.2178 - 0.0591 \text{ pH}) \text{ V}$  时, 锗以  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  形式存在于溶液中<sup>[14]</sup>; 当  $8.52 < \text{pH} < 12.72$ 、 $\varphi > (-0.0896 - 0.074 \text{ pH}) \text{ V}$  时, 锗以  $\text{HGeO}_3^-$  形式存在于溶液中; 当  $\text{pH} > 12.72$ 、 $\varphi > (0.0432 - 0.0886 \text{ pH}) \text{ V}$  时, 锗在溶液中以  $\text{GeO}_3^{2-}$  形式存在的。

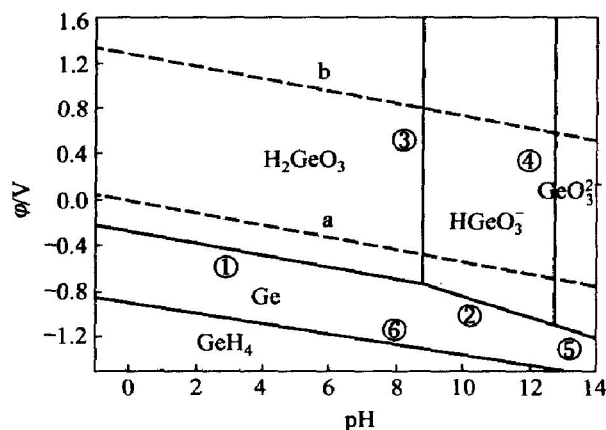
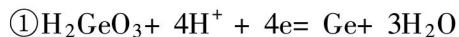


图3  $\text{Ge-H}_2\text{O}$  系  $\varphi$ -pH 图

Fig. 3  $\varphi$ -pH diagram of  $\text{Ge-H}_2\text{O}$  (25 °C,  $\alpha = 10^{-6} \text{ mol/L}$ )

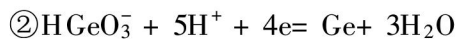
### 1.3 $\text{Ge-H}_2\text{O}$ 系

$\text{Ge-H}_2\text{O}$  系化学反应式和平衡方程式(25 °C)如下<sup>[13]</sup>:



$$\varphi_{298} = -0.129 - 0.0591 \text{ pH} +$$

$$0.0148 \lg a_{\text{H}_2\text{GeO}_3}$$



$$\varphi_{298} = -0.0008 - 0.074 \text{ pH} +$$

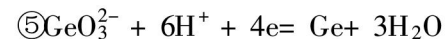
$$0.01481 \lg a_{\text{H}_2\text{GeO}_3^-}$$



$$\text{pH} = 8.52$$

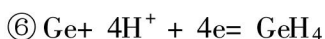


$$\text{pH} = 12.72$$



$$\varphi_{298} = 0.132 - 0.0886 \text{ pH} +$$

$$0.0184 \lg a_{\text{GeO}_3^{2-}}$$



$$\varphi_{298} = -0.867 - 0.0591 \text{ pH} -$$

浸锌渣还原磁选获得的直接还原铁粉中, 其主要成分为金属铁( $\text{TFe} > 90\%$ ), 镓、锗含量较低(小于  $10 \text{ kg/t}$ )。因而, 在采用锈蚀法来分离铁粉中 Ga、Ge 时, 最好能使铁形成沉淀, 而镓、锗能以可溶物的形式进入溶液, 这样锈蚀反应后只需经过固液分离即可实现铁与镓、锗的分离。

为了确定具体的分离条件, 将图1、图2和图3所示的  $\text{Fe-H}_2\text{O}$  系、 $\text{Ga-H}_2\text{O}$  系和  $\text{Ge-H}_2\text{O}$  系的  $\varphi$ -pH图叠加起来, 得到如图4所示的  $\varphi$ -pH图。

由图4可知, 常温下(25 °C), 当 pH 值在  $0.685 \sim 2.742$  范围内,  $\varphi > (0.8923 - 0.1773 \text{ pH}) \text{ V}$  的条件下(图中阴影区所示), 铁先失去两个电子变成  $\text{Fe}^{2+}$ , 随后  $\text{Fe}^{2+}$  很快被氧化生成  $\text{FeOOH}$  沉淀, 而 Ga、Ge 分别以  $\text{Ga}^{3+}$  和  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  进入溶液。由于针铁矿具有较好的沉降性能, 因此, 图4中所给出的阴影部分就是锈蚀法分离 Fe 与 Ga、Ge 的条件。

锈蚀过程金属铁的氧化是一个剧烈的放热过程, 因而锈蚀反应开始以后, 反应体系的温度就会很快升高。为了分析反应体系温度升高对锈蚀条件

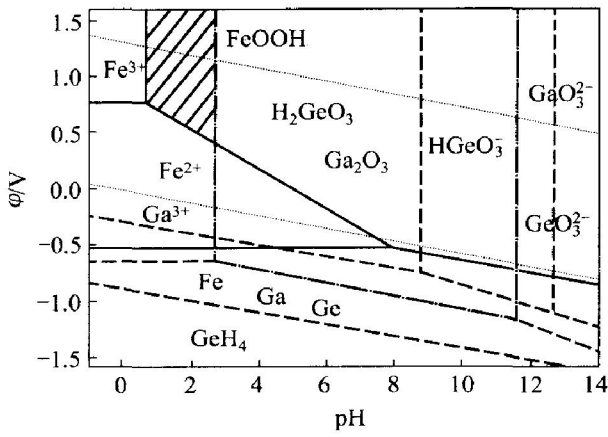


图 4 Fe-H<sub>2</sub>O 系、Ga-H<sub>2</sub>O 系和 Ge-H<sub>2</sub>O 系 φ- pH 图

Fig. 4 φ- pH diagram of

Fe-H<sub>2</sub>O, Ga-H<sub>2</sub>O and Ge-H<sub>2</sub>O at 25 °C  
(Fe 10<sup>-3</sup>mol/L, Ga 10<sup>-6</sup>mol/L, Ge 10<sup>-6</sup>mol/L)

的影响, 本文对 80 °C 下 Fe-H<sub>2</sub>O 系、Ga-H<sub>2</sub>O 系和 Ge-H<sub>2</sub>O 系的 φ、pH 关系进行了计算, 并绘制出相应的 φ- pH 图(图 5)。

同样, 图 5 所示的阴影区就是满足锈蚀法分离镓、锗要求的 φ、pH 范围。与图 4 相比, 当体系温度升高以后, 满足锈蚀法分离镓、锗要求的适宜 φ、pH 条件范围略有缩小, pH 值范围为 0.130~1.857, 电位 φ> (0.908- 0.210 1pH) V。

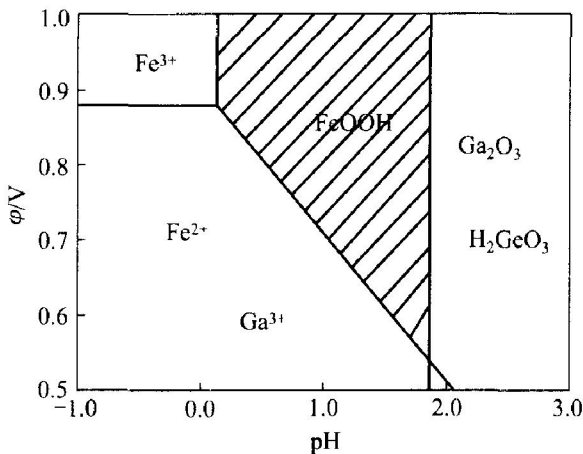


图 5 Fe-H<sub>2</sub>O 系、Ga-H<sub>2</sub>O 系和 Ge-H<sub>2</sub>O 系 φ- pH 图

Fig. 5 φ- pH diagram of

Fe-H<sub>2</sub>O, Ga-H<sub>2</sub>O and Ge-H<sub>2</sub>O at 80 °C  
(Fe 10<sup>-3</sup>mol/L, Ga 10<sup>-6</sup>mol/L, Ge 10<sup>-6</sup>mol/L)

## 2 还原铁粉锈蚀实验

### 2.1 原料特性

锈蚀实验所用含镓、锗物料是某湿法炼锌厂生产过程中产生的浸锌渣, 锌渣经成型、还原焙烧、

磁选即获得富含镓、锗的直接还原铁粉。

为了确定浸锌渣还原铁粉中镓、锗与铁相互间的赋存关系, 通过显微镜下的搜寻和鉴定, 并结合大量电镜下面扫描研究结果表明, 铁粉中没有发现镓、锗的独立矿物相存在。电子探针分析结果表明: 在每一个金属铁颗粒中都有数量不等的镓、锗存在, 这说明镓、锗主要赋存于金属铁中, 但呈不均匀分布。进一步的化学物相研究表明, 在浓度为 1 mol/L 的 FeCl<sub>3</sub> 溶液中, 镓、锗溶解率均随铁溶解率的增大成比例增大。

综上所述, 在浸锌渣直接还原铁粉中, 镓、锗与金属铁之间不是通过简单的物理混合, 而是以固溶体的形式与铁形成合金。显然, 要实现 Fe 与 Ga、Ge 的分离, 必须先将铁的金属晶格打开使镓、锗裸露, 采用物理的方法是不可能实现铁与镓、锗分离。当采用锈蚀法进行处理时, 随着金属铁电化学腐蚀反应进行, 镓、锗逐渐暴露出来, 发生电化学反应并产生溶解, 因此, 铁的溶解速率就决定了合金中镓、锗解离和溶解的速率, 这也是化学物相分析中镓、锗的溶解率与铁溶解紧密相关的主要原因。

### 2.2 实验方法

实验室的锈蚀实验是在图 6 所示的装置中进行的。具体方法为: 每次称取一定质量的铁粉置于反应容器中加水调整好液固比, 将整个反应器放入已加热到指定温度的恒温水浴槽中, 用搅拌机进行搅拌。

根据前面热力学研究结果可知, 只有在适宜的溶液 pH 值和矿浆电位 φ 条件下, 才能通过锈蚀试验实现镓、锗与铁的分离。由于铁的锈蚀反应是一个生成 H<sup>+</sup> 的过程, 因此, 只需在试验初期加入适量的稀硫酸调节溶液 pH 值, 能较为准确地显示和调节溶液 pH 值, 在试验过程中采用 pH 计在线测量矿浆 pH 值。

除 pH 值外, 影响锈蚀反应的另一因素是电位, 由于溶液中镓、锗离子具有与铁产生共沉淀的特性<sup>[13]</sup>, 当铁锈蚀生成针铁矿的速度过快时, 将导致镓、锗未来得及发生电化学反应生成可溶性成分进入溶液, 就与针铁矿一起产生共沉淀, 达不到分离效果。因此, 锈蚀过程中必须将电位调控在适当值。考虑到 FeOOH 的生成与顺利沉淀要求溶液中 Fe<sup>3+</sup> 浓度保持在较低水平<sup>[15]</sup>, 锈蚀试验中选用双氧水而非 Fe<sup>3+</sup> 来调节矿浆电位。但是, 双氧水的 φ<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</sub><sup>0</sup> 为 + 1.776 V, 大大高于 φ<sub>Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup></sub><sup>0</sup> (为

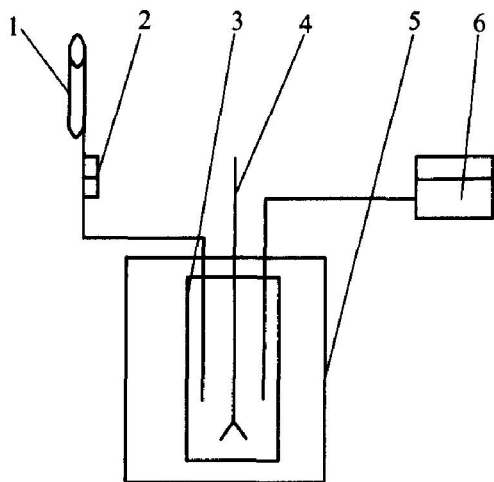


图6 锈蚀法实验装置示意图

Fig. 6 Equipment of corrosion experiment

- 1—Hydrogenperoxide; 2—Flow meter;
- 3—Reactive container; 4—Agitator;
- 5—Water bath; 6—pH apparatus

+ 0.771 V), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 很容易将 Fe<sup>2+</sup> 氧化成 Fe<sup>3+</sup>, 对锈蚀过程中针铁矿生成不利, 因此试验中通过流量计来控制双氧水的流量。

完成设定时间的反应后, 取出反应容器, 趁热过滤, 将经清水多次洗涤后的滤渣干燥, 取样分析渣中镓、锗含量, 计算浸出率。

镓、锗浸出率的计算公式如下:

镓(锗)浸出率=

$$\left[ \frac{\text{滤渣中镓(锗)含量} \times \text{滤渣质量}}{\text{原料中镓(锗)含量} \times \text{原料质量}} \right] \times 100\%$$

### 2.3 实验结果

分别对镓、锗含量不同的两种浸锌渣还原铁粉进行锈蚀实验研究, 铁粉中 Fe、Ga、Ge 的含量如表 1 所示。

根据热力学计算得到的反应条件, 通过实验研究确定具体的锈蚀条件为: 双氧水流量为 0.2~ 0.5 mL/min, 矿浆 pH 在 1.0~ 1.5, 水浴温度为 80 °C 时, 锈蚀时间 60~ 80 min。实验结果如表 1 所示。

表1中的结果表明, 通过控制锈蚀条件, 可使金属铁粉中90%左右的镓、锗溶解进入溶液, 达到

表1 锈蚀试验结果

Table 1 Results of corrosion experiments

Composition of ferrous powder			Leaching results	
w (Fe) / %	w (Ga) / (g·t <sup>-1</sup> )	w (Ge) / (g·t <sup>-1</sup> )	w (Ga) / %	w (Ge) / %
93.54	2 160	1 403	87.8	92.2
92.12	1 538	1 292	89.1	90.3

与铁分离的目的。比较而言, 采用锈蚀法获得的镓、锗溶出结果高于钠化焙烧浸取工艺中镓、锗的浸出率<sup>[7]</sup>。另外, 浸锌渣还原铁粉的锈蚀试验较好地验证了热力学计算结果。

### 3 结论

1) 浸锌渣还原铁粉中, 稀散金属镓、锗与金属铁以固溶体形成合金, 物理法难以实现镓、锗与铁的分选, 采用锈蚀的方法, 通过控制溶液 pH 值和电位 φ, 可使金属铁生成 FeOOH 沉淀, 而镓、锗分别以 Ga<sup>3+</sup>、H<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> 形式进入溶液, 实现铁与镓、锗分离目的。

2) 在反应温度为 80 °C、溶液 pH 值为 1.0~ 1.5 左右、双氧水流量为 0.2~ 0.5 mL/min 的条件下, 对 Ga 1 538 g/t、Ge 1 292 g/t 和 Ga 2 160 g/t、Ge 1 403 g/t 的两种浸锌渣还原铁粉进行锈蚀试验, 结果表明, 当锈蚀时间为 60~ 80 min 时, 镓、锗的浸出率可达 90% 左右。试验确定的分离条件与热力学研究结果完全吻合。

### REFERENCES

- [1] Lee H Y, Kim S G, Oh J K. Process for recovery of gallium from zinc residues[J]. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 1994, 103(4): 76 - 79.
- [2] Hoffmann J E. Advances in the extractive metallurgy of selected rare and precious metals[J]. JOM, 1991, 4: 18 - 23.
- [3] 黄柱成, 杨永斌, 蔡江松, 等. 浸锌渣综合利用新工艺及镓的富集行为[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(2): 133 - 136.  
HUANG Zhu-cheng, YANG Yong-bin, CAI Jiang-song, et al. Comprehensive utilization of zinc-leaching residues and concentration mechanism of gallium [J]. J Cent South Univ Technol, 2002, 33(2): 133 - 136.
- [4] Chaves A. Gallium recovery as a by-product of bauxites [A]. Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting [C]. Warrendale, Pennsylvania: Light Metals, 2000. 891 - 896.
- [5] Harbuck D D. Increasing germanium extraction from hydrometallurgical zinc residues [J]. Preprint - Society of Mining Engineers of AIME, 1991. 91 - 42.
- [6] 单麟天. 国内外镓资源、提取、应用及供需状况[J]. 钢铁钒钛, 1992, 13(2): 44 - 52.  
SHAN Lin-tian. Resource, extraction, application and situation of supply and demand of gallium [J]. Iron,

- Steel, Vanadium and Titanium, 1992, 13(2): 44 - 52.
- [7] 张亚平. 从浸锌渣还原铁粉中回收镓、锗的工艺及机理[D]. 长沙: 中南大学, 2003.
- ZHANG Ya-ping. Technology and Mechanism of Recovering Gallium and Germanium from Zinc-leaching Reduced Iron Powder[D]. Changsha: Central South University, 2003.
- [8] 段兴无. 海洋锰结核处理新工艺—还原熔炼合金锈蚀的研究[D]. 长沙: 长沙矿冶研究院, 1991.
- DUAN Xing-wu. Reduction Smelting—Alloy Aeration Process for Processing Manganese Nodules[D]. Changsha: Changsha Mine and Metallurgy Institute, 1991.
- [9] 蒋云龙, 李锦照. 还原-锈蚀法制取人造金红石[J]. 云南冶金, 1989, 18(4): 31 - 35.
- JIANG Yun-long, LI Jin-zhao. Acquiring synthetic rutile by reduced corrosion process[J]. Yunnan Metallurgy, 1989, 18(4): 1 - 35.
- [10] Geetha K S, Surender G D. Experimental and modeling studies on the aeration leaching process for metallic iron removal in the manufacture of synthetic rutile[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(1): 41 - 62.
- [11] Kumari E J, Berckman S, Yegnaraman V, et al. An electrochemical investigation of the rusting reaction of ilmenite using cyclic voltammetry[J]. Hydrometallurgy, 2002, 65(2-3): 217 - 225.
- [12] 龚竹青. 理论电化学导论[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987. 104 - 108.
- GONG Zhu-qing. Guidebook of Theoretical Electrochemistry[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987. 104 - 108.
- [13] 周令治. 稀散金属手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 104 - 319.
- ZHOU Ling-zhi. Handbook of Scattered Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 314 - 319.
- [14] 吴绪礼. 锗及其冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 37.
- WU Xu-li. Germanium and Its Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 37.
- [15] 陈家镛. 湿法冶金中铁的分离与利用[M]. 冶金工业出版社, 1991. 36.
- CHEN Jia-yong. Utilization and Separation of Iron in Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991. 36.

(编辑 何学锋)