

На правах рукописи

ЕРШОВА ЯНА ЮРЬЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСТРАКЦИИ
ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ
АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА – 2015

Работа выполнена на кафедре «Химия и технология редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель Доктор химических наук, профессор
РЕЗНИК Александр Маркович
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры «Химия и технология редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова».

Официальные оппоненты: Доктор химических наук
ТУРАНОВ Александр Николаевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории спектроскопии дефектных структур

Доктор химических наук, доцент
ШКИНЕВ Валерий Михайлович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Защита состоится «18» февраля 2016 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20, корпус 1) в конференц-зале ИМСЭН - ИФХ факультета.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на официальном сайте университета по адресу: <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан « » декабря 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.09,
кандидат технических наук

Растунова И.Л.

Актуальность темы. Полупроводниковые соединения на основе галлия широко используются в осветительной технике, телекоммуникационном оборудовании и бытовой электронике. Нитрид галлия в ближайшие годы станет ключевым материалом в производстве высокочастотных и сверхмощных транзисторов. В России одним из основных источников галлия являются алюмосиликатные нефелиновые месторождения. Содержание галлия в нефелинах колеблется в диапазоне 7-400 г/т. При переработке нефелинов используют метод спекания. В данном методе источником получения галлия служат поташные маточные растворы. Содержание алюминия в этих растворах превышает содержание галлия более чем в 50 раз.

Для извлечения галлия из подобных растворов и отделения его от алюминия может быть применена жидкостная экстракция. Азотсодержащие экстрагенты фенольного типа могут служить перспективными реагентами для селективного извлечения галлия из данных растворов.

Цель настоящей работы – извлечение, концентрирование и отделение галлия от алюминия из щелочно-карбонатных оборотных растворов нефелинового производства азотсодержащими реагентами фенольного типа.

Для достижения поставленной цели предстояло решить **следующие задачи:**

- ✓ выявить основные закономерности экстракционного извлечения галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов азотсодержащими экстрагентами фенольного типа;
- ✓ получить щелочной раствор галлия для его эффективного выделения методом цементации;
- ✓ разработать принципиальную технологическую схему попутного выделения галлия из оборотных растворов нефелинового производства.

Научная новизна.

1. Впервые применены для извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов и отделения его от алюминия N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламин (НБЭА-0) и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β -гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2).

2. Выявлены основные физико-химические закономерности экстракции галлия и алюминия растворами НБЭА-0 и НБЭА-2 в смеси октана с 20% об. октанола.

Показано, что галлий эффективно извлекается реагентом НБЭА-0 с концентрациями $K_2CO_3 = 300$ г/л, $NaOH \approx 1$ моль/л, степень извлечения Ga (далее E_{Ga}) составляет 90-95%, при аналогичных условиях в случае экстракции реагентом НБЭА-2 значения E_{Ga} доходят до 60%. Установлены соотношения Ga/Al:НБЭА-0, Ga/Al:НБЭА-2 в экстрагируемых соединениях, равные 1:1. Предложены уравнения экстракции. Установлены параметры реэкстракции галлия и алюминия щелочными растворами. Предложены уравнения реэкстракции.

3. Выявлены параметры экстракции галлия растворами НБЭА-0 из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия.

Теоретическая значимость. Полученные данные используются в лекционном курсе «Физико-химические основы технологии редких элементов», «Технология прекурсоров на основе редких, рассеянных и платиновых металлов» на кафедре Химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А.Большакова Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Практическая значимость. Показана эффективность использования растворов НБЭА-0 и НБЭА-2 для извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов и отделения его от алюминия.

Показано, что концентрирование галлия и отделение его от алюминия происходит при экстракции в режиме перекрестного тока. В результате процесса получают экстракт, содержащий 1,4 г/л Ga, 7,3 г/л Al – то есть молярное соотношение $Ga : Al = 1:14$, тогда как в исходном поташном маточнике $Ga : Al \approx 1:50$.

Определены условия проведения реэкстракции галлия в режиме противотока, в результате которой в итоговом реэкстракте $C_{Ga} = 1,68$ г/л, $C_{Al} = 3,29$ г/л, то есть молярное соотношение $Ga:Al = 1:5$. Проведение цементации галлия из данного реэкстракта позволяет получить черновой галлий чистоты 99,9% с выходом около 92,6%, и также сэкономить значительное количество алюминия.

Предложена принципиальная технологическая схема извлечения галлия из оборотных растворов нефелинового производства.

Разработан способ разделения галлия и алюминия из совместных щелочно-карбонатных растворов, с 50-тикратным преобладанием алюминия (заявка на патент №2015107674 от 05.03.2015).

На защиту выносятся:

- ✓ Новые экстрагенты для извлечения галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов;
- ✓ основные закономерности межфазного распределения галлия и алюминия при их экстракционном извлечении из щелочно-карбонатных растворов предложенными реагентами;
- ✓ способ извлечения, концентрирования галлия и отделения его от алюминия из совместных щелочно-карбонатных растворов.

Достоверность и обоснованность результатов диссертации базируется на применении современных методов исследования (ИК- спектроскопии, жидкостной хроматографии, атомно-абсорбционной спектроскопии, спектроскопии ядерно-магнитного резонанса), взаимно подтверждающих полученные данные, и использовании приборов, прошедших государственную поверку.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на IV Всероссийском симпозиуме по химии и технологии экстракции и сорбции (г. Москва, 18 – 23 марта 2012 г.), XIV Международной научно-технической конференции. «Наукоемкие химические технологии - 2012» (г. Москва, 21 – 25 мая 2008 г.); XV Международной научно-технической конференции. «Наукоемкие химические технологии - 2013» (г. Тула, 21 – 25 мая 2013 г.); X Международной научно-практической конференции «Новости научной мысли – 2014» (г. Прага, Чехия, 27 октября – 05 ноября 2014 г.).

Публикации по работе. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК. Подана заявка на патент РФ «Способ отделения галлия от алюминия».

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, главы, где приведены результаты эксперимента и их обсуждение, выводов, списка условных обозначений и сокращений, списка использованной литературы. Материал изложен на 132 страницах и содержит 56

рисунков, 5 схем, 43 таблицы. Список используемой литературы содержит 107 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** аргументирована актуальность и сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе представлен литературный обзор, где проведен анализ рынка галлия: областей применения, объемов производства и потребления. Приведены данные по сырьевым источникам галлия. Рассмотрено поведение галлия при переработке алюмосодержащих руд, в частности нефелинов. Отмечено, что источником галлия являются поташные маточные растворы производства глинозема. Обобщены данные по состоянию галлия в щелочных растворах. Рассмотрено применение экстракции для извлечения галлия из кислых и щелочных растворов. Анализ литературных данных показал ограниченность выбора экстрагентов. Химические свойства экстрагентов НБЭА-0 и НБЭА-2, а также их доступность, говорят об эффективности данных реагентов для извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов.

Вторая глава – методическая часть – посвящена методике экспериментов и анализов. В работе использовали следующие исходные вещества: галлий металлический 99,999%, ТУ 42-4-950; алюминий металлический квалификации "ЧДА", ТУ 6-09-3742-74; K_2CO_3 "ХЧ", кислоты и щелочи квалификации «ХЧ». В качестве экстрагентов использовали аминифенолы: N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидроксиэтиламин (НБЭА-0) и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β -гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2) (рис. 1).

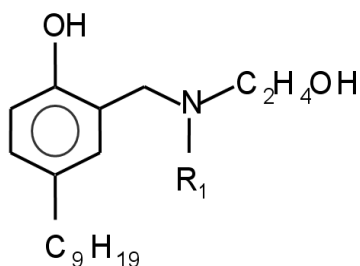


Рис. 1. Реагенты НБЭА,
где $R_1 = C_2H_4OH$ для НБЭА-0;
 $R_1 = CH_3$ для НБЭА-2.

В качестве растворителя для реагентов использовали толуол квалификации «ОСЧ», раствор октана и н-октанола (20 об. %) квалификации «Ч» и «ХЧ»,

соответственно. При исследовании экстракции металлов из индивидуальных растворов концентрации НБЭА-0 и НБЭА-2 составляли 0,1 моль/л, при изучении экстракции металлов из совместных растворов концентрация экстрагента равнялась 0,3 моль/л, кроме случаев, оговоренных особо.

Экстракцию и реэкстракцию проводили в делительных воронках путем перемешивания фаз на шейкере Heidolph PROMAX 1020 при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Соотношение водной и органической фаз при экстракции/ реэкстракции было равно единице, кроме особо оговоренных случаев.

Качественный анализ состава аминифенолов проводили на жидкостном хроматографе 1100 LC MSD фирмы Agilent Technologies (США). Галлий и алюминий в индивидуальных водных растворах определяли методом комплексонометрического титрования. При концентрации галлия $< 0,05$ г/л, а также в присутствии алюминия, галлий определяли спектрофотометрически.

Щелочность водных растворов измеряли с помощью рН-метра/иономера «Анион 4100» (точность определения составила $\pm 0,04$ единицы рН).

ИК-спектры экстрагентов и экстрактов записывали на спектрометре Specord M-80 в области $400\text{--}4000$ cm^{-1} . ЯМР спектры снимали на спектрометре WP-400 (Bruker). Спектры атомно-абсорбционного поглощения были записаны на спектрометре AANALYST 200 фирмы Perkin-Elmer с пламенным атомизатором (ацетилен-воздух). Расчеты структур комплексов галлия с НБЭА проводили с помощью программы HyperChem 4.0.

Третья глава содержит обработку и обсуждение результатов экспериментов. Экстракция галлия и алюминия из индивидуальных и совместных щелочно-карбонатных растворов.

При извлечении галлия из щелочно-карбонатных растворов как НБЭА – 0, так и НБЭА – 2 время достижения равновесия составляет 60 минут, а при экстракции алюминия – 15 минут для обоих экстрагентов. Наличие плато на временных зависимостях обусловлено как явлением возникновения межфазных пленок, так и конкурентной экстракцией щелочных металлов.

Для определения влияния состава разбавителя на извлечения галлия и алюминия исследовали смесь разбавителей октана с октанолом, с различным

содержанием последнего, и толуол. Небольшое уменьшение D_{Ga} с увеличением содержания октанола в разбавителе вызвано образованием водородных связей между октанолом и экстрагентом. По результатам исследований в качестве разбавителей экстрагентов рекомендовано использовать н-октан с 20 об.% добавкой н-октанола.

Наиболее эффективными концентрациями реагентов для извлечения Ga являются 0,9 моль/л ($E_{Ga} = 86,5 \%$) в случае НБЭА-0 и 0,3 моль/л ($E_{Ga} = 38,7 \%$) в случае НБЭА-2. Для алюминия аналогично.

При проведении исследований концентрацию каустической щелочности изменяли в диапазоне 0,5 – 4 моль/л. Реагент НБЭА-0 проявляет большую эффективность при извлечении Ga и Al по сравнению с НБЭА-2, максимальные значения $D_{Ga} = 0,60$ и $D_{Al} = 0,15$, соответственно, приходятся на концентрации ~ 1 М NaOH. Максимальные значения E_{Al} составляют $\sim 28-30 \%$, при концентрациях 0,5 моль/л NaOH и 4 моль/л NaOH для обоих экстрагентов.

Главным компонентом растворов глиноземного производства является карбонат калия, содержание которого в поташных маточниках доходит до 3,5 моль/л. Максимальное извлечение алюминия происходит при концентрации карбоната калия $\sim 2-3$ моль/л, в то время как для галлия это значение не превышает 1 моль/л. В случае экстракции реагентом НБЭА-2 зависимости для Ga и Al носят схожий характер, однако стоит заметить, что степень извлечения металлов при этом на порядок ниже.

Для определения соотношения металл:экстрагент (далее М:Э) в экстрагируемых комплексах применяли два метода: изомолярных серий и сдвига равновесия. Данные методы показали, что соотношение М:Э в экстрагируемых комплексах для обоих металлов с реагентами как НБЭА-0, так и с НБЭА-2 составляет 1:1. Эти предположения было подтверждены и методом насыщения.

Таким образом, опираясь на экспериментальные и литературные данные, и учитывая, что галлий и алюминий в щелочных растворах находятся в виде анионов $Ga/Al(OH)_4^-$; предположено, что экстракция протекает с образованием в органической фазе электронейтрального хелатного комплекса $RGa/Al(OH)_2$. (Рис. 2)

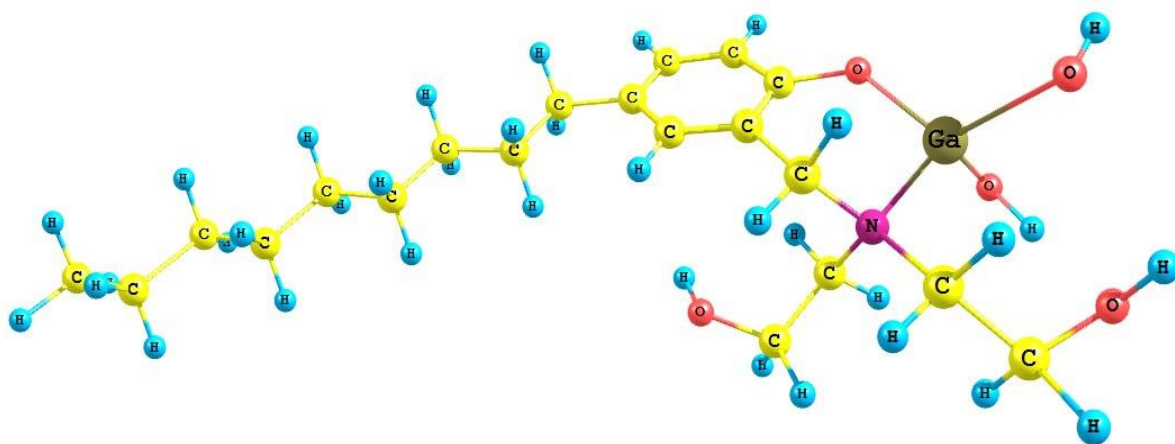
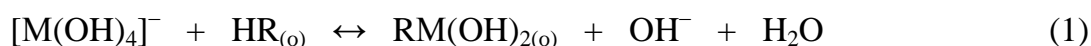


Рис. 2. Теоретическое строение экстрагируемого комплекса галлия с НБЭА-0.

Комплексообразование происходит за счет отщепления протона OH^- группы фенола, замещения его атомом металла и дополнительной координации металла атомом азота экстрагента по следующему уравнению:



где HR – НБЭА, M – Ga, Al.

Для подтверждения состава экстрагируемых комплексов галлия и алюминия с реагентами НБЭА-0 и НБЭА-2 использовали метод ИК-спектроскопии (Рис. 3).

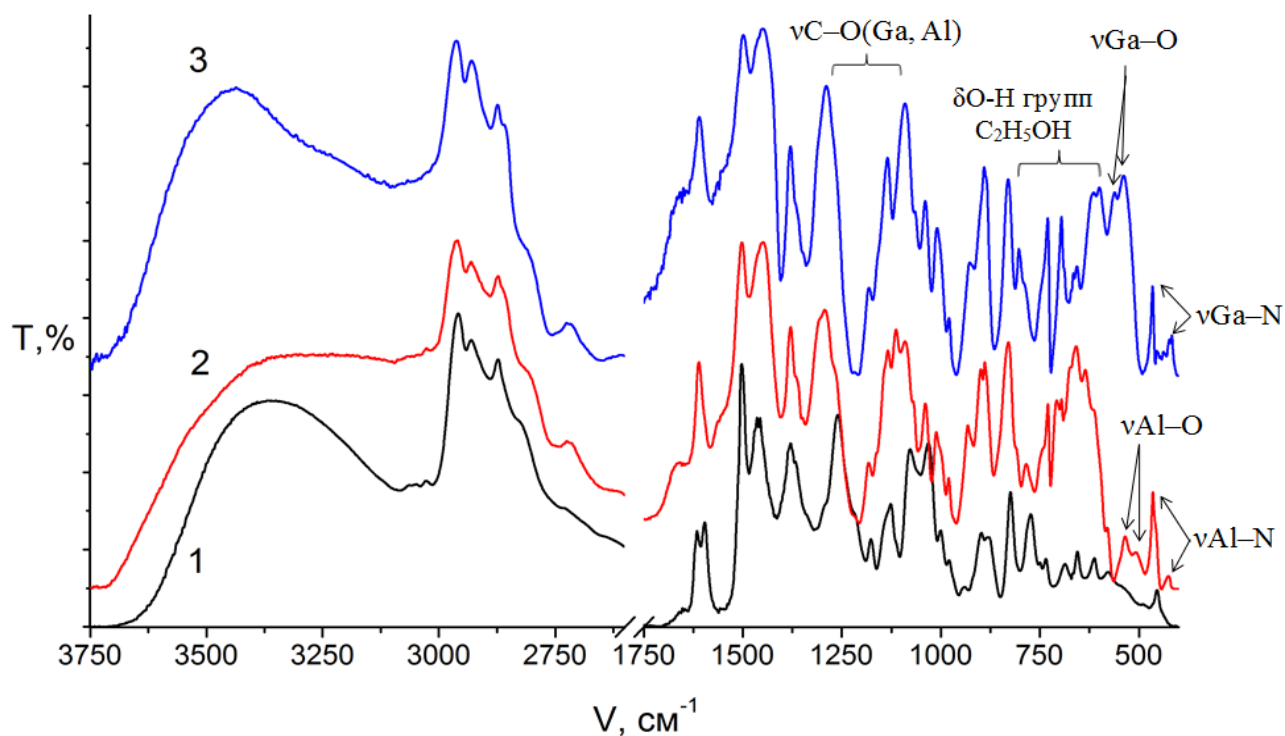


Рис. 3. ИК-спектры 1 – НБЭА-0, 2 – экстракт Al, 3 – экстракт Ga.

В спектрах экстрактов НБЭА-0 с Ga наблюдается увеличение интенсивности полосы в области $3500-3200\text{ см}^{-1}$ и ее сдвиг в низкочастотную область, что свидетельствует о разрыве связи между атомом кислорода и водородом фенольной группы, что указывает на замещение протона атомом металла.

Полосы в диапазоне частот $1260-970\text{ см}^{-1}$ чистого реагента обусловлены ассиметричными валентными колебаниями связи С-О ароматического кольца с фенольной группой, на спектре экстракта наблюдается увеличение их интенсивности, так как длина связи С-О-(Ga/Al) длиннее первоначальной С-О(-Н). В спектрах экстрактов происходит увеличение интенсивности полос поглощения в области $770-650\text{ см}^{-1}$, что обуславливается влиянием гидроксильных групп комплексов металлов на деформационные колебания групп О-Н экстрагентов.

ИК-спектры экстрактов НБЭА-0 галлия и алюминия имеют дополнительные пики при $540-570\text{ см}^{-1}$, вызванные валентными колебаниями связи Ga-O/ Al-O. Дополнительные полосы поглощения экстрактов в области $450-470\text{ см}^{-1}$, относятся к валентному колебанию Ga-N/ Al-N, кроме того, к валентным колебаниям Al-N относятся полосы в диапазоне частот $785-700\text{ см}^{-1}$. В случае экстрагента НБЭА-2 спектры имеют аналогичный вид, что и в случае НБЭА-0.

Протонные ЯМР спектры согласуются с ИК-спектрами и являются подтверждением состава экстрагируемых комплексов. На спектре чистых экстрагентов в области 10,2 ppm присутствует уширенный пик, соответствующий протону фенольной группы. На спектрах экстрактов можно наблюдать отсутствие пиков в соответствующей области – следствие замещения протона атомом металла в процессе экстракции. Пик в области 4,5 ppm спектра чистого реагента на спектрах экстрактов сдвинут в область 3,7 ppm, что является следствием влияния гидроксильных групп комплекса Ga и Al на спиртовые группы реагента.

Как видно из экспериментальных данных (Рис. 4, 5), реагент НБЭА-0 более перспективен в качестве экстрагента галлия из щелочно-карбонатных растворов, чем НБЭА-2. Использование НБЭА-0 позволяет извлекать галлий из растворов, по своему составу близких к реальным поташным маточным растворам глиноземного производства.

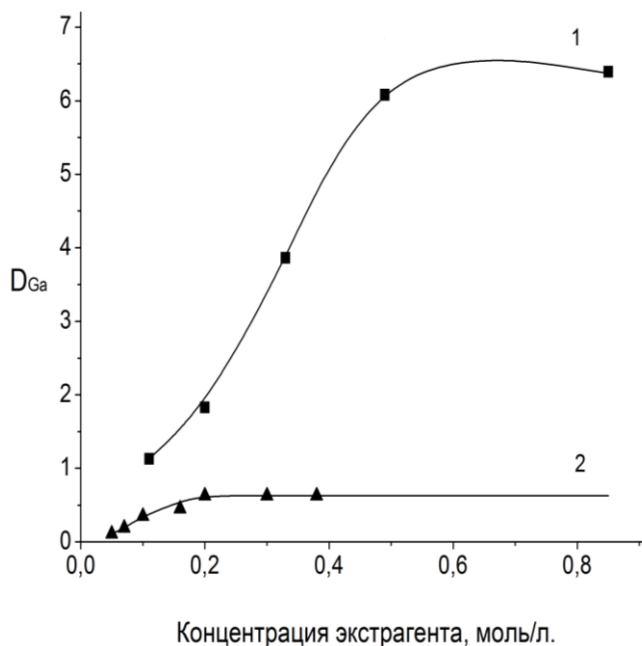


Рис. 4. Зависимость D_{Ga} от концентрации экстрагентов 1–НБЭА-0, 2–НБЭА-2.

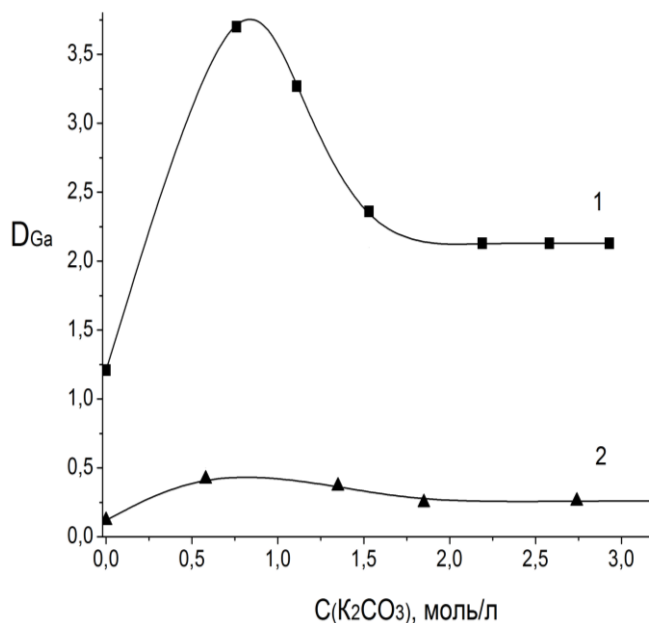
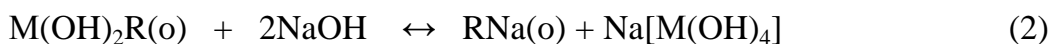


Рис. 5. Зависимость D_{Ga} от концентрации K_2CO_3 в водной фазе. 1–НБЭА-0, 2–НБЭА-2.

Для изучения реэкстракции галлия применяли экстракты, полученные извлечением галлия из щелочно-карбонатных растворов ($C_{карб}^{исх} = 100$ г/л) 0,1 М раствором НБЭА-0. Экстракт НБЭА-0 содержал 37 ммоль/л (2,58 г/л) Ga. При реэкстракции были использованы растворы NaOH с концентрациями от 0,5 до 6,9 моль/л для экстракта с НБЭА-0. Процесс проводили в одну стадию, время контакта фаз 15 мин. Лучшая степень извлечения галлия $R_{Ga} = 30,4\%$ достигалась при концентрации щелочи 4 моль/л.

При одинаковых условиях проведения реэкстракции степень извлечения Ga примерно в 8 раз больше степени извлечения алюминия. Анализируя экспериментальные и литературные данные, предполагается, что уравнение реэкстракции имеет следующий вид:



где: R – депротонированная форма НБЭА-0/ НБЭА-2, M – Ga, Al.

Последующие эксперименты по извлечению галлия проводили из щелочно-карбонатных растворов с исходным содержанием алюминия, в ~50 раз превосходящим содержание галлия. Экстракцию проводили реагентом НБЭА-0

концентрации 0,3 моль/л в смеси разбавителей октана с 20% об. добавкой октанола при $V_B:V_0 = 1:1$, кроме особо оговоренных случаев.

Равновесие в системе при экстракции галлия в присутствии алюминия достигается за 10 минут контакта фаз, при этом степень извлечения галлия (E_{Ga}) составляет ~85%. Эксперименты показали преобладание извлечения галлия над извлечением алюминия ($D_{Ga}=5,70$, $D_{Al}=3,10$). Такое небольшое время контакта позволяет осуществлять технологическую экстракцию галлия путем непрерывного процесса.

Результаты экспериментов по экстракции галлия в присутствии алюминия в зависимости от исходной концентрации каустической щелочи в водной фазе (Рис. 6) обуславливают не только выбор концентрации реагента NaOH, но также позволяют оценить характер и степень реэкстракции галлия.

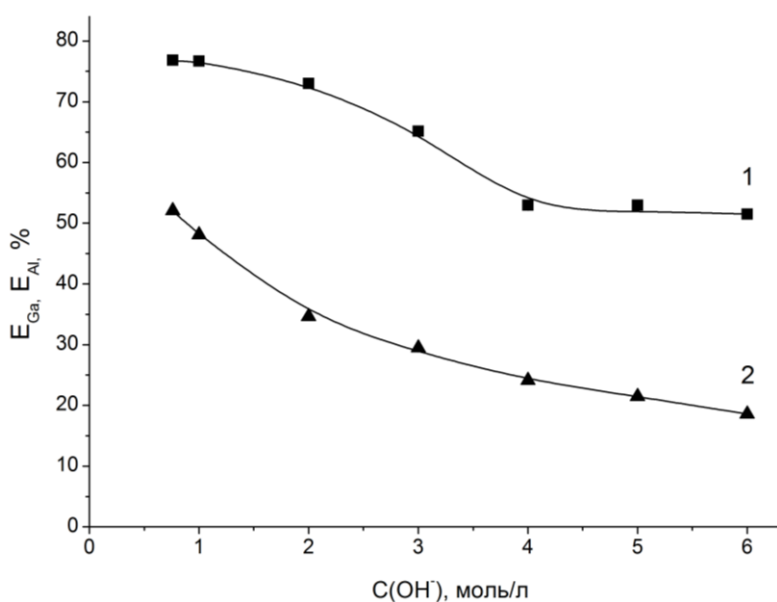


Рис. 6. Зависимость D_{Ga} и D_{Al} от исходного содержания NaOH в водной фазе. Экстрагент 0.3 М НБЭА-0.
 1 – экстракция Ga,
 2 – экстракция Al. Состав исходных водных растворов:
 $C_{Ga}^{исх} = 0.3$ г/л,
 $C_{Al}^{исх} = 4.0-4.3$ г/л,
 $C_{карб}^{исх} = 300$ г/л.

Из щелочно-карбонатных растворов с 50-кратным преобладанием содержания Al над содержанием Ga минимум $E_{Ga}=53\%$ достигается при $NaOH=4-6$ моль/л, что является определяющим фактором при выборе концентрации NaOH при реэкстракции.

С целью установления оптимальной концентрации поташа в исходном водном растворе для максимально эффективного извлечения галлия и отделения его алюминия были проведены эксперименты по экстракции металлов из совместных растворов в зависимости от содержания карбоната калия в исходном растворе.

При содержании поташа 350 г/л максимум $D_{Ga} = 3,34$ существенно превалирует над $D_{Al} = 0,67$, при этом значение $\beta_{Ga/Al}$ равно 5. Из этого следует, что эффективное извлечение галлия и отделение его от алюминия возможно при относительно небольшом разбавлении исходного поташного маточника.

Важной задачей при извлечении галлия из растворов глиноземного производства является возможность его концентрирования на стадии экстракции. Для выбора оптимальной концентрации экстрагента проводили исследование экстракции галлия НБЭА-0 в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,7 моль/л. Хотя зависимость для галлия носит восходящий характер, для технологического процесса нами рекомендована концентрация НБЭА-0 от 0,3 до 0,5 моль/л, при этом, коэффициент разделения галлия и алюминия составляет 4-6.

Было исследовано извлечение Ga и Al 0,3 М раствором НБЭА-0 из растворов следующего состава: $C_{Ga}^{исх} = 0,4$ г/л, $C_{Al}^{исх} = 5,24$ г/л, $C_{ку}^{исх} \approx 1,0$ моль/л, $C_{карб}^{исх} = 300$ г/л при варьировании объемов фаз ($V_o:V_v$). Эксперименты показали, что с ростом соотношения объемов фаз в пользу водной значения E_{Ga} уменьшается с 73% до 52%. Примечательно, что для алюминия наблюдается обратная тенденция. Максимум разделения металлов ($\beta_{Ga/Al} = 10,5$) достигается при соотношении объемов фаз $V_o:V_v = 1:1$.

Проверена возможность вытеснения галлием алюминия при многоступенчатом контактировании исходной водной фазы с экстрактом предыдущей, то есть в процессе экстракции в режиме перекрестного тока.

При перекрестном токе органическая фаза контактирует с водной фазой, а затем направляется на следующую ступень, где происходит контакт с новой порцией водного раствора и т.д. В настоящем эксперименте осуществили пятиступенчатый процесс (количество ступеней было выбрано исходя из результатов предварительных исследований). Экстракцию галлия и алюминия проводили 0,3 М и 0,5 М (для сравнения) растворами НБЭА-0 из водных растворов, содержащих 4,33 ммоль/л (0,30 г/л) Ga, 210 ммоль/л (5,67 г/л) Al, 1 моль/л NaOH и 300 г/л K_2CO_3 , $V_o:V_v=1:1$. Полученные данные приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Применение перекрестного тока при экстракции Ga и Al из совместных растворов

Экстрагент	Показатель	Номер ступени перекрестного тока				
		1	2	3	4	5
НБЭА-0 0,3 моль/л	$Y_{Ga}, \text{ г/л}$	0,29	0,56	0,84	1,13	1,39
	$Y_{Al}, \text{ г/л}$	3,51	4,25	5,97	7,32	7,32
	$\beta_{Ga/Al}$	19,7	16,7	41,1	35,4	29,2
НБЭА-0 0,5 моль/л	$Y_{Ga}, \text{ г/л}$	0,29	0,55	0,82	1,09	1,33
	$Y_{Al}, \text{ г/л}$	3,51	5,37	7,72	8,02	8,32
	$\beta_{Ga/Al}$	10,4	10,1	10,3	23,2	15,4

Из полученных данных видно, что в процессе перекрестного тока происходит значительное концентрирование галлия. В результате процесса получают экстракт, содержащий 1,4 г/л Ga, 7,3 г/л Al, то есть соотношение Ga : Al = 1:14. Учитывая, что в исходном поташном маточнике Ga : Al \approx 1:50. Поэтому для технологических целей извлечения, концентрирования галлия и отделения его от алюминия применение перекрестного тока является весьма эффективным методом.

Согласно проведенным экспериментам, оптимальной концентрацией реэкстрагента - NaOH галлия из экстрактов состава $C_{\text{НБЭА-0}} = 0,3 \text{ М}$, $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}}(\text{опр}) = 13,3 \text{ ммоль/л}$ (0,93 г/л), $C_{\text{Al}}^{\text{исх}}(\text{опр}) = 486 \text{ ммоль/л}$ (13,12 г/л) является концентрация 4-6 моль/л. Исследование степени реэкстракции галлия и алюминия в зависимости от соотношения объемов фаз экстракта и реэкстрагента показали целесообразность использования $V_o:V_b = 3:1$ для эффективного концентрирования галлия в реэкстракте.

Для повышения степени извлечения галлия и отделения его от алюминия была разработана реэкстракция методом 4-х ступенчатого противотока. При противоточном процессе реэкстракции (принципиальная схема процесса представлена на Рис.7) на первую ступень попадает исходный экстракт с перекрестного тока ($Y_{\text{исх}}$), насыщенный галлием и алюминием ($C_{\text{Ga}} = 1,4 \text{ г/л}$, $C_{\text{Al}} = 7,3 \text{ г/л}$), то есть $C_{\text{Ga}}:C_{\text{Al}}=1:14$. На четвертую стадию подается реэкстрагент – свежий 6 М раствор NaOH (в схеме $X_{\text{исх}}$). С целью лучшего концентрирования Ga было выбрано соотношение объемов фаз $V_o:V_b = 3:1$. Время контакта фаз составляло 15 минут. Полученные экспериментальные данные представлены в Таблице 2.

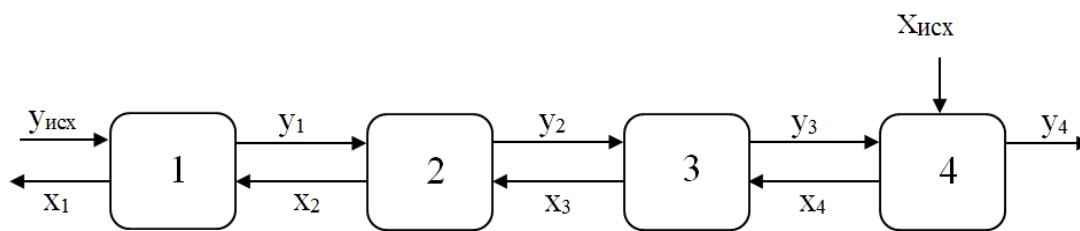


Рис. 7. Принципиальная схема противоточной реэкстракции.

Таблица 2

Экспериментальные показатели противоточной реэкстракции Ga и Al

№ ступени	Фаза реэкстракта		Фаза экстракта			
	X _{Ga} , г/л	X _{Al} , г/л	X _{Al} / X _{Ga}	Y _{Ga} , г/л	Y _{Al} , г/л	Y _{Al} / Y _{Ga}
1	1,68	3,29	5,1	0,93	6,32	17,4
2	0,95	2,49	6,8	0,79	2,97	9,7
3	0,76	0,24	0,8	0,29	0,16	1,4
4	0,35	0,18	1,3	0,08	0,00	–

Удалось получить реэкстракт, с содержанием галлия $C_{Ga} = 1,68$ г/л, а алюминия $C_{Al} = 3,29$ г/л. Это значит, что произошло значительное концентрирование галлия: молярное соотношение Ga:Al изменяется от 1:14 в исходном экстракте до 1:5 в конечном реэкстракте. Таким образом, на выходе получен щелочной раствор, из которого будет проводиться цементация галлия на галламе алюминия. Процесс цементации позволит не только сэкономить значительное количество алюминия, но и получить выход галлия $\sim 92,6\%$.

На основании полученных экспериментальных данных предлагается принципиальная схема экстракционного извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов нефелинового производства (Рис. 8). По предлагаемой схеме поташный маточный раствор после стадии разбавления до оптимальной концентрации карбоната калия поступает на экстракцию галлия $\sim 0,3$ М раствором НБЭА-0 в смеси разбавителей октана с 20% об. добавкой октанола при $V_B:V_0 \sim 1:1$. Экстракция осуществляется в режиме перекрестного тока. Реэкстракцию проводят последовательным противотоком ~ 6 М раствором NaOH, благодаря чему на данном этапе осуществляется концентрирование галлия в водной фазе и отделение его от алюминия. Алюминий из органической фазы можно реэкстрагировать ~ 3 М раствором NaOH и отправить в производство глинозема. Из противоточного

реэкстракта – щелочного раствора $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ проводят цементацию на галламе алюминия с получением металлического галлия.

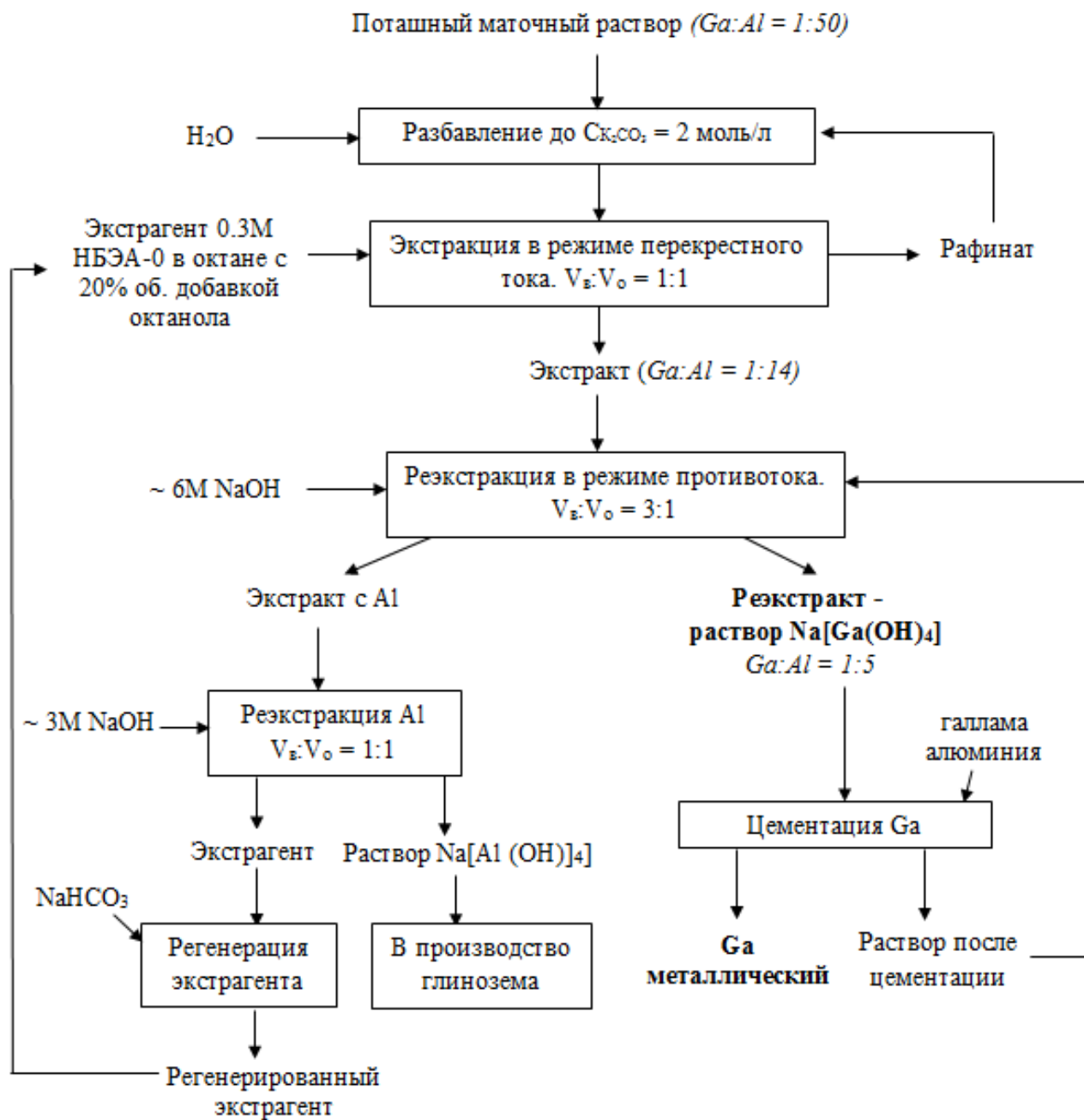


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема экстракционного извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов.

Таким образом, на выходе получается щелочной раствор, проведение цементации галлия из которого позволит не только сэкономить значительное количество алюминия, но и получить выход черного галлия ~92,6%.

ВЫВОДЫ

1. Для извлечения, концентрирования и отделения галлия от алюминия из поташных маточных растворов глиноземного производства рекомендован экстрагент НБЭА-0.
2. Определены основные закономерности экстракции галлия и алюминия из индивидуальных щелочно-карбонатных растворов. Установлены составы экстрагируемых комплексов Ga и Al. Предложены уравнения экстракции Ga и Al экстрагентами НБЭА из щелочно-карбонатных растворов. Подобрана оптимальная концентрация реэкстрагента NaOH (4-6 моль/л), предложены уравнения реэкстракции для Ga и Al.
3. Подобраны условия эффективного извлечения Ga и отделения его от Al при экстракции в режиме перекрестного тока из совместных растворов. В результате процесса получают экстракт, содержащий 1,4 г/л Ga, 7,3 г/л Al – то есть молярное соотношение $Ga : Al = 1:14$, в исходном поташном маточнике $Ga : Al \approx 1:50$.
4. Определены условия проведения реэкстракции галлия в режиме противотока, в результате которой в итоговом реэкстракте $C_{Ga} = 1,68$ г/л, $C_{Al} = 3,29$ г/л, то есть молярное соотношение $Ga:Al = 1:5$. Из полученного реэкстракта, проведение цементации галлия на галламе алюминия позволяет получить черновой галлий чистоты 99.9% с выходом около 92,6%, а также сэкономить значительные количества алюминия.
5. Разработана принципиальная технологическая схема извлечения Ga из поташных маточных растворов глиноземного производства.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Ершова Я.Ю., Семидельская Н.А., Букин В. И., Лысакова Е.И., Цыганкова М.В. Экстракция галлия из щелочно-карбонатных растворов азотсодержащими реагентами фенольного типа // Цветные металлы. 2015. № 5. С. 76–79.
2. Ершова Я.Ю., Лысакова Е.И., Цыганкова М.В., Резник А.М. Экстракция алюминия и галлия азотсодержащими экстрагентами фенольного типа // Цветные металлы. 2015. № 7. С. 40–43.

3. Ершова Я.Ю., Лысакова Е.И., Букин В.И., Цыганкова М.В., Резник А.М. Экстракция алюминия азотсодержащими экстрагентами фенольного типа // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 1. С. 72–75.
4. Ершова Я.Ю., Лысакова Е.И., Цыганкова М.В., Резник А.М. Способ отделения галлия от алюминия: Рос. Федерация №2015107674; заявл. 05.03.2015.
5. Ершова, Я.Ю., Букин, В.И., Цыганкова, М.В., Лысакова, Е.И. Экстракция галлия из щелочно-карбонатных растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиметилэтиламинол: тез. докл. / IV Всероссийская конференция по химической технологии «Всероссийский симпозиум по химии и технологии экстракции и сорбции - 2012». М: Изд-во Тiр Top, Т.4. С. 37 – 40.
6. Ершова, Я.Ю., Пермяков, В.А., Цыганкова, М.В., Лысакова, Е.И., Букин, В.И. Экстракция галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиметилэтиламинол: тез. докл. / XIV Международная научно-техническая конференция «Научоемкие химические технологии – 2012». М: Изд-во МИТХТ, С. 298.
7. Ершова, Я.Ю., Пермяков, В.А., Цыганкова, М.В., Лысакова, Е.И., Букин, В.И. Экстракция алюминия из щелочно-карбонатных растворов реагентами НБЭА-0 и НБЭА-2: тез. докл. / XIV Международная научно-техническая конференция «Научоемкие химические технологии – 2013». М: Изд-во МИТХТ, С. 99.
8. Ершова Я.Ю., Семидельская Н.А., Лысакова Е.И., Цыганкова М.В. Аминофенолы как экстрагенты для извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов: тез. докл. / X Международная научно-практическая конференция «Новости научной мысли – 2014»: Прага: Изд-во WORLD PRESS sr.o., С. 58–60.

Формат 60×90/16. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.
Типография ООО «Генезис» 8(495)434-8355
119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86