

Московский государственный университет тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Резник Александр Маркович

**Москва – 2015 год**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1.Галлий: применение, потребление, производство, цены, сырьевые источники	8
1.2. Поведение галлия при переработке алюминиевого сырья. Переработка нефелиновых руд.....	16
1.3.Состояние галлия в щелочных растворах.....	22
1.4. Экстракция галлия.....	25
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	39
2.1. Исходные вещества.....	39
2.2. Методика эксперимента .....	42
2.3. Методы исследования и анализа .....	45
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	54
3.1 ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ НБЭА-0 И НБЭА-2 .....	54
ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ.....	54
3.1.1. Влияние времени контакта фаз.....	54
3.1.2. Влияние состава разбавителя.....	56
3.1.3. Влияние концентрации экстрагента .....	60
3.1.4. Влияние концентрации каустической щелочи.....	65
3.1.5. Влияние концентрации карбоната калия .....	70
3.1.6. Определение соотношения галлий:экстрагент в экстракте методом сдвига равновесия.....	74
3.1.7. Определение соотношения галлий:экстрагент в экстракте методом изомолярных серий .....	77
3.1.8. Определение соотношения алюминий:экстрагент в экстракте методом сдвига равновесия .....	79
3.1.9. Определение соотношения алюминий:экстрагент в экстракте методом изомолярных серий .....	81
3.1.10. ИК-спектроскопия экстрагентов и экстрагируемых соединений галлия и алюминия .....	83

3.1.11. Спектроскопия ЯМР экстрагентов и экстрагируемых соединений галлия и алюминия .....	90
3.1.12. Теоретический расчет молекулы экстракта.....	93
3.1.13. Сравнение экстрагирующей способности НБЭА-0 и НБЭА-2.....	95
3.1.14. Реэкстракция галлия и алюминия.....	96
<b>3.2. ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ НБЭА-0 ИЗ СОВМЕСТНЫХ ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ .....</b>	<b>100</b>
3.2.1. Влияние времени контакта фаз на экстракцию галлия в присутствии алюминия .....	100
3.2.2. Влияние концентрации экстрагента на извлечение галлия в присутствии алюминия .....	102
3.2.3. Влияние концентрации каустической щелочи на экстракцию галлия в присутствии алюминия.....	104
3.2.4. Влияние концентрации карбоната калия на экстракцию галлия в присутствии алюминия.....	105
3.2.5. Влияние соотношения объемов фаз на экстракцию галлия в присутствии алюминия .....	107
3.2.6. Применение перекрестного тока при экстракции галлия из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия .....	108
3.2.7. Реэкстракция галлия из экстрактов в присутствии алюминия.....	112
3.2.8. Цементация галлия.....	115
3.2.9. Принципиальная технологическая схема .....	117
<b>СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ .....</b>	<b>120</b>
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>122</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>123</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** 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)- $\beta,\beta$ -

дигидроксиэтиламин (НБЭА-0) и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta$ -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.** Установлены параметры экстракции галлия растворами НБЭА-0 из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия.

**Теоретическая значимость.** Полученные данные были использованы в лекционном курсе «Физико-химические основы технологии редких элементов», «Технология прекурсоров на основе редких, рассеянных и платиновых металлов» на кафедре «Химия и технология 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 из оборотных щелочно-карбонатных растворов нефелинового производства происходит в случае 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 рекстракции галлия в режиме противотока, в результате которой в итоговом рекстракте  $C_{Ga} = 1,68$  г/л,  $C_{Al} = 3,29$  г/л, то есть молярное соотношение Ga:Al = 1:5. Проведение цементации галлия из данного рекстракта 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 следующие положения:**

- ✓ 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.

**Личный вклад соискателя** состоит в получении большинства экспериментальных результатов, связанных с изучением экстракции галлия, концентрирования и отделения его от алюминия из совместных щелочно-карбонатных растворов, обсуждении результатов и их оформлении.

**Достоверность и обоснованность** результатов диссертации базируется на применении современных методов исследования (ИК - спектроскопии, межфазном распределении, жидкостной хроматографии, атомно-адсорбционной 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 март, 2012 г.), XIV Международной научно-технической конференции. «Научно-технические химические технологии - 2012» (г. Москва, 21 – 25 май, 2008 г.); XV Международной научно-технической конференции. «Научно-технические химические технологии - 2013» (г. Тула, 21 – 25 май, 2013 г.); X Международной научно-практической конференции «Новости научной мысли – 2014» (г. Прага, Чехия, 27 окт.–05 нояб. 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».

**Структура и объем диссертации.** 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.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Галлий: применение, потребление, производство, цены, сырьевые источники

Основная область применения галлия – полупроводниковая техника. Галлий образует с элементами группы азота соединения типа  $A^{III}B^V$ : GaN, GaAs, GaP и пр., обладающие полупроводниковыми свойствами. Их, главным образом, применяют при производстве светодиодов, солнечных элементов и интегральных схем, которые используются повсеместно в смартфонах и беспроводных коммуникативных устройствах [1, 2].

Общемировое потребление галлия в 2010 году представлено на рисунке 1.

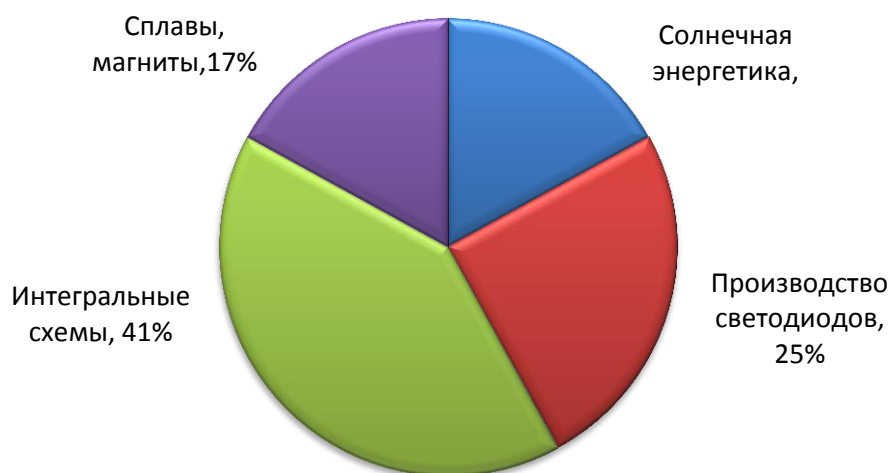


Рисунок 1 – Общемировое потребление галлия в 2010 году [3, 4].

Наиболее значимыми секторами рынка являются производства светодиодов и солнечных батарей. Светодиод состоит из эпитаксиальных слоев GaAlAs, GaAsP или InGaAsP на подложке из GaAs либо GaP. Используемый материал определяет длину излучаемой волны. Светодиод из AlGaInP, GaAsP на подложках GaP излучают свет от бледно-зеленого до красного. Светодиод из AlGaAs на подложках GaAs излучают свет от красного до инфракрасного. Галлиевые



светодиоды обладают высокой эффективностью и долгим сроком службы [5 – 7]. Общий рынок светодиодов превысил 8 млрд. долл. в 2007 г. и 21 млрд. долл. в 2013 г.

Солнечные батареи на основе соединений  $A^{III}B^V$  используются для бортового питания телекоммуникационных космических спутников. Но уже существует и рынок наземной солнечной энергетики. Три основных производителя солнечных элементов, предназначенных для работы в наземных условиях, – американские компании Emcore и Spectrolab, японская компания Sharp – одновременно подходят к уровню к.п.д. около 40 % при работе в наземных батареях. Эффективность применения таких батарей выглядит весьма убедительной. Так, по теоретическим оценкам Sharp, их установка к 2030 г. на 5% площадей таких штатов, как Невада, Аризона, Нью-Мексика, позволит генерировать мощность 1300 ГВт, т.е. вырабатывать 2500000 ГВт·ч электроэнергии в год, или 42 % всего внутреннего ее потребления в США.

Полупроводниковые соединения галлия используют и для изготовления разнообразных выпрямителей, детекторов ядерного излучения, приборов, использующих эффект Холла, лазеров как для видимой, так и для инфракрасной областей спектра. Кроме того, спрос на галлий обуславливается его использованием в производстве твердотельных излучателей, тонкопленочных транзисторах, аккумуляторах, литиевых батареях и фотоэлементах, эвтектический сплав галлия, индия и олова широко используется в высокотемпературных термометрах, заменяя ртуть [8 – 10]. Способность  $^{72}\text{Ga}$  абсорбироваться костями открыло его использование в качестве диагностического материала при детектировании рака костей, а также в диагностике лимфом и инфекций [10; 11] в диагностике болезней костей применяют также изотоп  $^{67}\text{Ga}$  [12].

Помимо основных областей применения важное значение приобрели галлиевые припои для бесфлюсовой низкотемпературной пайки,  $\text{GaCl}_3$  используется в качестве катализатора в процессах органического синтеза,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  – в нефтепереработке для удаления серы из нефти и дизельного топлива.

Появление интегральных схем для систем обработки и передачи данных стало первым толчком к широкому применению Ga в 90-х годах прошлого века. С 1936 по 1960 гг. использовался галлий чистотой 99,9 % и его цена колебалась около 3000 долл./кг. Падение цен на чистый галлий в начале 60-х гг. прошлого столетия произошло в результате разработки промышленных методов извлечения и рафинирования галлия. С этого момента появилась возможность роста производства галлия, однако потребление оставалось низким. Появление первых светодиодов на основе GaAs и их использование, например, в дисплеях кварцевых часов, привело к росту спроса и цен в период 1966–1973 гг. В начале 90х гг. спад цен на галлий во многом был обусловлен окончанием «холодной войны» и выбросом на рынок его больших количеств из стран бывшего СССР. Этот период знаменателен и более важным обстоятельством. Если ранее 80–90% всего произведенного GaAs расходовалось только на военные цели, то после 90х - 95% всего произведенного в мире GaAs стали потреблять остальные отрасли промышленности, и начал формироваться собственно рынок галлия.

Приблизительно с 1994 - 1995 гг. начался бум на арсенид галлия, цены на галлий начали расти и за 1995–2000 гг. выросли на 80%, составив ~450 долл./кг. Цены на галлий росли с 2004 по 2011 год, за исключением 2005, 2006 и 2009 года, что было обусловлено ростом рынка смартфонов, увеличенным использованием светодиодов в освещении и спросе на оптоэлектронные устройства (Blu-ray, DVD и т.д.). В период с 2003 по 2011 год цены на галлий на мировом рынке выросли более чем в 1,5 раза с 411 долл./кг до 688 долл./кг. В 2012 году цены на галлий немного опустились - в среднем до 556 долл./кг, однако остались на очень высоком уровне. По прогнозу, спрос на галлий будет расти в пределах 15% в год до 2020 года [9, 13 – 15].

Мировое потребление галлия в 2006 году составило 230-240- тонн. Потребление галлия в 2008 году уже стало на уровне 280 тонн. Увеличение потребления галлия было обусловлено растущим спросом на смартфоны и многорежимные телефонные трубки, а также в результате увеличения

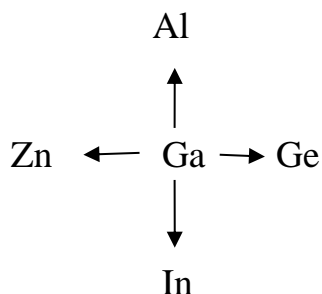
использования светодиодов в освещении и экранах дисплея. В 2010 году спрос на металл был велик и в электронном, и в оптоэлектронном секторах. В 2011-2012 году потребление галлия снизилось до 218-220 тонн соответственно. Лидирующим мировым потребителем галлия последние 20 лет является Япония, на долю которой приходится около 70% мирового спроса на данный металл. Второе место по потреблению галлия занимает США, на долю которых приходится до 15-18% потребления металла [14].

Галлий – типично рассеянный элемент, и его концентрация в природных первичных сырьевых источниках и вторичных производственных источниках довольно низкая [16]. Содержание галлия в земной коре составляет  $1,9 \cdot 10^{-3}\%$  (16,9 ppm). Среди редких элементов галлий является одним из наиболее распространенных [12, 17]. Наиболее редким и богатым минералом является галлит  $\text{CuGaS}_2$ , содержащий около 30% галлия (Южная и Центральная Африка). Ранее самым богатым минералом считался германит: по данным различных авторов в нем содержится от 0,36 до 1,85% галлия [18]. Основные минералы-концентраторы галлия перечислены в таблице 1 [19]. Эти минералы редки и практически не имеют промышленного значения.

Таблица 1 – минералы-концентраторы галлия.

Минерал	Содержание галлия, %	Минерал	Содержание галлия, %
Боксит	0,002-0,01	Полевой шпат	0,001-0,01
Нефелин	0,002-0,077	Магнетит	0,001-0,03
Титаномагнетит	0,0016-0,007	Хлорит	0,0055-0,015
Натролит	0,01-0,02	Германит	0,34-1,85
Диаспор	0,001-0,02	Сфалерит	0,0003-0,15
Корунд	0,01-0,03	Касситерит	0,0001-0,32
Мусковит	0,001-0,05	Халькопирит	0,0001-0,01
Альбит	0,005-0,017	Алунит	0,001-0,068
Турмалин	0,001-0,08	Ярозит	0,2-0,35
Эпидот	0,0025-0,025	Ильменит	0,0005-0,007
Сподумен	0,008-0,07	Ставролит	0,15
Лепидолит	0,001-0,15	Дистен	0,0007-0,03
Циннвальдит	0,004-0,34		

Поскольку минералы галлия не образуют рудных скоплений, его получают попутно при переработке руд других металлов, представленных ниже в геохимической звезде данного элемента. И в большинстве своем галлий добывают попутно при переработке сырьевых источников данных металлов [1, 2].



Звезда указывает на схожесть физико-химических свойств галлия и аналогичных свойств соседних элементов в периодической таблице и соответственно соединений на их основе. Поведение галлия в природных процессах минералообразования определяется преобладанием у него литофильных свойств и близостью их со свойствами элементов IIIA группы Al и In. Галлий обнаруживает несомненное родство и со своими соседями по 4-му периоду – Zn и Ge, проявляя халькофильные свойства. Атомные радиусы Zn, Ga и Ge одинаковы (0,139 нм), ионные радиусы различаются в пределах 3-16%; сульфид галлия  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  имеет такую же кристаллическую структуру, как и сфалерит  $\text{ZnS}$ . Это предопределяет способность этих элементов к взаимному изоморфному замещению и образованию твердых растворов. Галлий вместе с германием обнаруживается в углях некоторых месторождений [1, 10, 18]. Наиболее богатые угольные месторождения находятся в Монголии на Джунгарской равнине и в Китае, а также в Канаде и Израиле. Зола от сжигания углей могут содержать до 120 г на тонну галлия [12]. Таким образом распространение галлия в земной коре связано с алюминием, цинком, германием [1, 10, 18]. Необходимо отметить также связь с Fe (III) в оксидах и гидроксидах, кроме сульфидов. Здесь, по-видимому, большую роль играет как близость ионных радиусов  $\text{Ga}(3+)$  и  $\text{Fe}(3+)$  (соответственно 0,076 и 0,075 нм), так и близость рН

осаждения гидроксидов (2,0 и 1,6), поэтому можно говорить о проявлении у галлия сидерофильных свойств [18, 22].

Главными промышленными источниками галлия являются бокситы и нефелиновые руды и, в меньшей степени, сульфидно-цинковые. Около 90% первичного галлия за рубежом получают из бокситов. Общие ресурсы галлия составляют примерно 3-4- млн. т. в бокситах (при их разведанных запасах 75 млрд. т и среднем содержании галлия 20-80 частей на миллион), и примерно 7350 т в сфалерите (147 млн т. сфалерита) [19, 23]. В России запасы галлия в бокситах составляют 150 тыс. т. Бокситовые руды независимо от особенностей происхождения, плотности, структуры и окраски характеризуются постоянным и равномерным содержанием галлия, равным 0,002 – 0,006% и лишь иногда повышающимся до 0,01%. Галлий в бокситах в основном связан с различными гидратами оксидов алюминия, хотя в некоторых случаях проявляется связь с оксидами и гидроксидами железа. Основные же запасы галлия (>60%) и более 70% его добычи приурочены к апатит-нефелиновым рудам  $(\text{Na,K})[\text{AlSiO}_4]$  [18, 24].

Нефелины из всех типов магматических месторождений вызывают интерес с точки зрения извлечения галлия, содержание галлия составляет 7-400 г/т). Это могут быть либо скопления апатитово-нефелиновых руд, либо массивы нефелиновых сиенитов. Они из-за различия в составе и структуре носят разные названия, как например, хибиниты, луявриты, мариуполиты и т.п. Нефелины из апатитово-нефелиновых руд Хибинских гор содержат галлий в пределах 0,01-0,04%, нефелины из нефелиновых сиенитов – 0,001-0,01%, а в некоторых случаях и более [19]. Нефелиновые концентраты перерабатываются на Волховском, Пикалевском и Ачинском глиноземных заводах. Сульфидные руды с содержанием галлия 9 г/т добывают в Ставропольском крае и на Урале [18].

Около 7% мирового галлия получают из свинцово-цинкового сырья [17].

До 2006 г. одним из лидеров на рынке галлия являлась фирма GEO Gallium. Ее основные мощности складывались из предприятия в Stade (Германия), где

производят около 33 т галлия в год, завода в Salindres (Франция), с производством 20 т/год.

В 2012 году производство первичного галлия оценивалось в 273 тонны против 292 и 256 в 2011 и 2010г.г. соответственно. Мировое производство рафинированного галлия, включая извлечение из отходов, оценивается в 378 тонн (2011 год). Структура производства галлия в 2012 году представлена на рисунке 2.

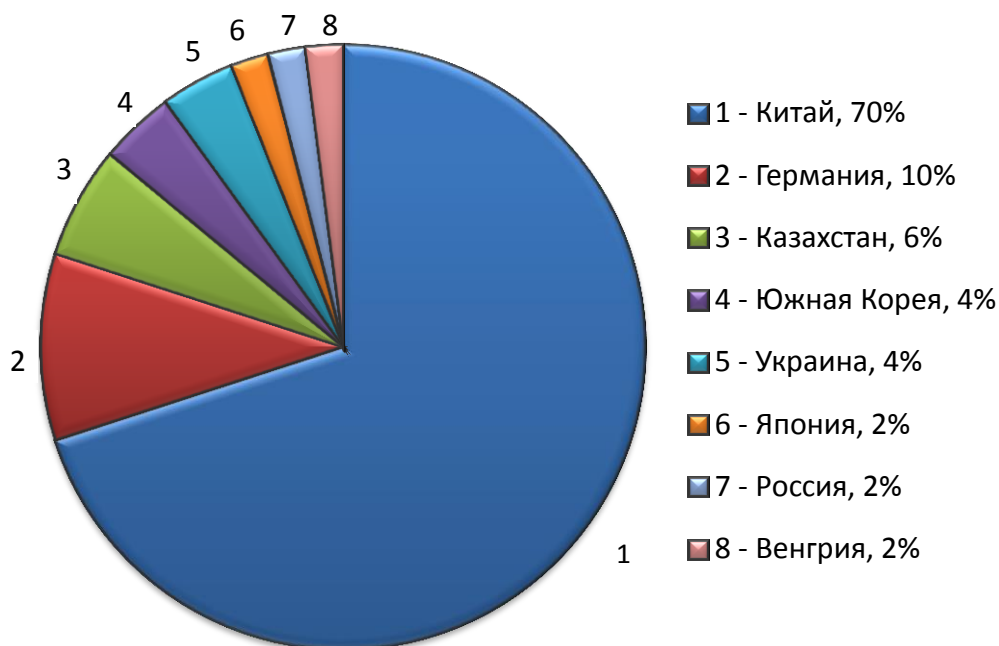


Рисунок 2 – Мировое производство галлия в 2012 году [25].

Китай (предприятия GreatwallAluminiumCo. ShandongAluminiumPlant, GuizhouAluminiumPlant – производство 141 тонны галлия в 2010 году), является ведущим производителем первичного галлия, далее следуют Германия, Казахстан (предприятие «Алюминий Казахстана» -производство 20 т/год), Украина, Южная Корея и Россия. Галлий также производится в Венгрии и Японии (DowaMining – единственный в мире производитель первичного галлия из цинковых концентратов). Основным производителем Ga 6N-7N в 2007 году являлся GEO Gallium, с мощностями в 20 т/год на заводе в Salindres, Франция, в 2010 году завод был закрыт. В Казахстане предприятие «Алюминий Казахстана» (г. Павлодар) имеет полные мощности до 20 т/год.

Английская компания Mining&ChemicalProductsLtd. японские компании SumitomoChemical и DowaMining, немецкая PPM PureMetals производят галлий чистотой до 99,99999%. Прочие производители особо чистого галлия - это, как правило, те же фирмы, которые занимаются очисткой вторичного галлия, полученного из скрапа. В США компании GalliumCompound LLC и RecaptureMetals рафинируют технический галлий и перерабатывают скрап. Галлий производится при переработке отходов в Канаде, Германии, Япония, Великобритания и США. Эксперты оценили, что 50% галлия, который потребили во всем мире в 2010 году прибыл из вторичных источников [9, 14, 26].

В России две ведущие алюминиевые группы – «Русский Алюминий» и «СУАЛ» – являются владельцами галлиевых участков при глиноземных заводах. «Русский алюминий»: Николаевский, Бокситогорский и Ачинский глиноземные комбинаты. «СУАЛ»: Каменск-Уральский металлургический завод, Пикалевский глиноземный комбинат, который является единственным промышленным производителем чистого галлия в России.

Таким образом, перспективы применения галлия в ближайшие годы благоприятны, и растущий спрос на галлий будет удовлетворяться расширением его производства как из первичного (главным образом алюминиевого), так и из вторичного сырья [27].

Ключевой задачей технологии галлия является извлечение и концентрирование. Успешным решением данной проблемы может служить введение экстракционного процесса с целью извлечения, концентрирования и очистки от примесей, сопутствующих галлию [16].

## **1.2. Поведение галлия при переработке алюминиевого сырья. Переработка нефелиновых руд**

Как было указано выше, галлий добывают попутно при переработке руд и минерального сырья алюминия, цинка, германия.

Извлечение галлия из отходов цинкового производства вследствие бедности галлием и сложности их состава сопряжено со многими трудностями и обуславливает высокую стоимость металла [18]. Поэтому, несмотря на то, что мировые запасы галлия в свинцово-цинковых рудах далеко не исчерпаны, и эти руды еще долго могут служить источником его получения, дальнейшее развитие выделения галлия в свинцово-цинковой промышленности признано малоперспективным.

Абсолютное большинство германиевых углей содержит галлий. В зависимости от способа и условий переработки углей галлий накапливается в золах, зольных уносах, смолах и надсмольных водах, из которых может быть извлечен.

Согласно [17, 28] основная технология извлечения галлия (до 90%) приурочена к переработке алюминиевых руд с целью получения глинозема. Первостепенное значение для получения алюминия, как уже отмечалось, имеют бокситовые и нефелиновые руды. При этом применяются два способа: способ Байера – для бокситов с низким содержанием кремния и спекание руды с содой или известняком.

По способу Байера руду выщелачивают под давлением в автоклавах оборотными щелочными растворами. Галлий выщелачивается вместе с алюминием и на 60-70 % переходит в алюминатный раствор, а 30-40% из-за неполного вскрытия остается в остатке выщелачивания – т.н. «красном шламе». После выделения осадка гидроксида алюминия на затравке (выкручивание или декомпозиция) щелочно-алюминатный раствор повторно направляется на стадию выщелачивания. В результате рециркуляции концентрация галлия в растворе



достигает примерно 0,15-0,25 г/л, после чего наступает равновесие между содержанием галлия в осадке гидроксида алюминия и алюминатном растворе [17, 29 – 32]. Байеровский раствор содержит (г/л):  $\text{Al}_2\text{O}_3 \div 80$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \div 160$ ,  $\text{Ga} - 0,1-0,3$ , кроме того, в нем присутствуют примеси кремния, ванадия, фосфора, гуминовых кислот и др. Отношение концентраций  $\text{Al}/\text{Ga}$  в Байеровских растворах очень велико (300-300/1) [18]. Из этих растворов галлий выделяют осаждением известковым молоком, экстракцией, электролитически либо цементацией [23].

В случае переработки нефелиновых руд способ Байера непригоден вследствие высокого содержания диоксида кремния в сырье.

Нефелин является комплексным сырьем для получения алюминия, соды, поташа, компонентов для производства цемента и попутно галлия. Поэтому технология предусматривает, прежде всего, наиболее полное и эффективное получение основных макрокомпонентов. Так как нефелин – алюмосиликат, то для его разложения требуются активные реагенты и повышенная температура. Руду спекают с известью (содой) при 200-250°C во вращающихся барабанных печах. Полученный спек выщелачивают оборотными растворами и промывками при 80°C. В щелочной раствор переходят алюминий и галлий в виде алюминатов и галлатов ( $[\text{Al}(\text{OH}_4)]^-$ ,  $[\text{Ga}(\text{OH}_4)]^-$ ), а также некоторые примеси (Fe, Si, Cr, V, Ti, Zn и др.). В твердом остатке остается  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  («серый» шлам), который после 3-4-ступенчатой противоточной промывки направляется на производство цемента.

Алюминатный раствор нагревают до температур  $>70^\circ\text{C}$ , при этом происходит осаждение кремния в виде гидратированного алюмосиликата  $\text{Na}(\text{K})[\text{AlSiO}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  («белого» шлама), который направляется на шихтовку и спекание для регенерации Al, K, Na. Маточный раствор направляют на карбонизацию, целью которой является осаждение гидроксида алюминия с минимальным содержанием примесей, пригодного для получения алюминия последующим электролизом. Карбонизация является основным процессом, при котором происходит концентрирование галлия. Процесс карбонизации заключается в понижении pH алюминатного раствора за счет насыщения его

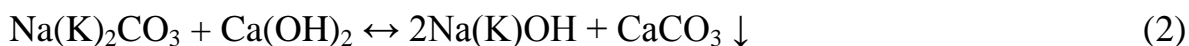
углекислым газом, в промышленности – очищенными дымовыми газами. Карбонизацию проводят в одну или две стадии. На первую стадию карбонизации поступает раствор, содержащий до 30-38 г/л  $Al_2O_3$  и 0,06-0,07 г/л  $Ga_2O_3$ . На этой стадии происходит ряд взаимодействий, суммарный результат которых можно представить реакцией:



В результате снижения pH раствора выпадает в осадок гидроксид алюминия, а раствор карбоната натрия отправляется на выщелачивание спека. [18, 33 – 35]. В процессе многократной циркуляции оборотного содового раствора в нем накапливаются щелочные металлы – калий, рубидий, цезий [17].

В осадок выделяют только 85-90% алюминия и теряется около 7% галлия; остаточная концентрация алюминия 8-7 г/л, щелочность  $Na_2O_{\text{экв}}$  7-15 г/л. Осадок после промывки обезвоживают, прокаливают и получают товарный глинозем.

Из оборотных растворов после выпарки и кристаллизации осаждают соду и поташ:



Поташный маточный раствор перерабатывают с получением галлия по схеме 1.

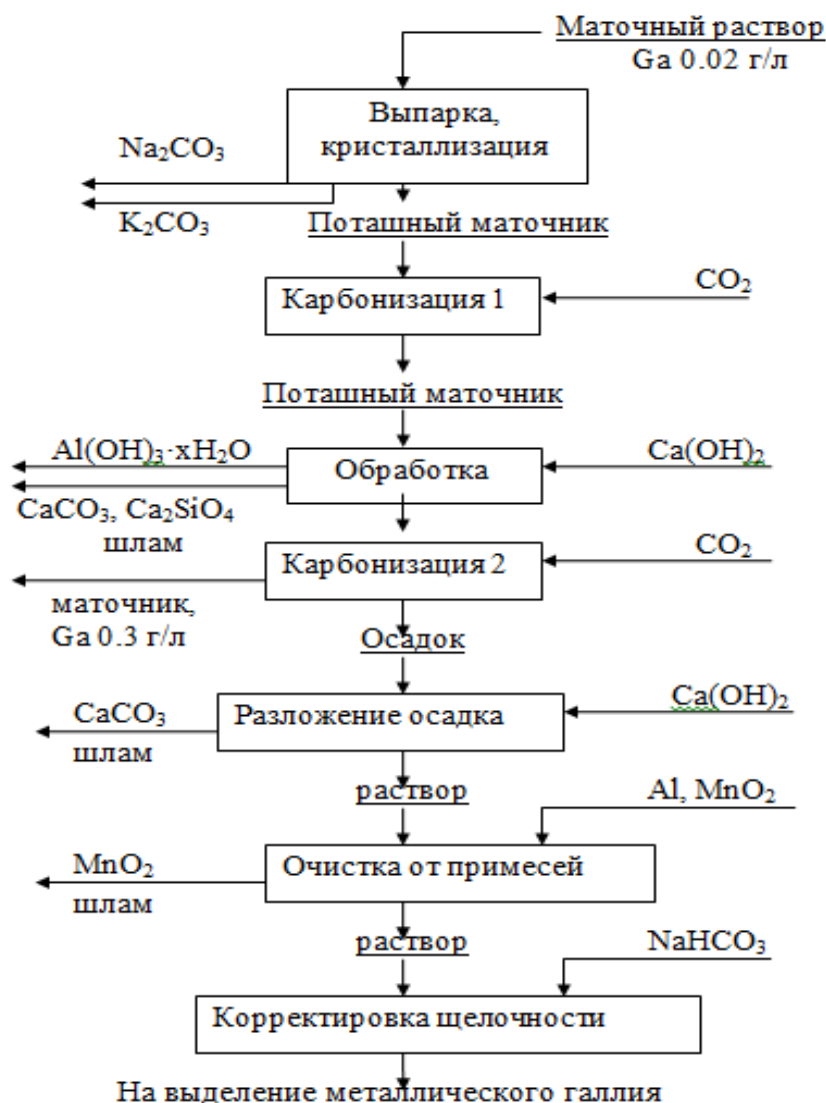


Схема 1 – Принципиальная схема извлечения галлия из маточного раствора нефелинового производства [18].

Затем маточник направляют на 2-ую карбонизацию для наиболее полного соосаждения галлия с алюминием из растворов, в которых растворимость галлия довольно велика – до 0,037 г/л  $Ga_2O_3$ .

При соотношении  $CO_2 : Na_2O > 1$ ; алюминий практически полностью осаждается, а раствор обогащается галлием в 2-3 раза [18, 33].

Преимущества известкового метода в сочетании с карбонизацией заключаются в органическом сочетании технологии извлечения галлия и основного производства глинозема. При его осуществлении получают товарные

продукты – соду и поташ, возвратные промпродукты – гидроксид алюминия, алюминатный раствор, карбонат кальция [19].

Дальнейшая переработка оборотных растворов затруднена вследствие невысокой концентрации галлия, значительной концентрации алюминия и присутствию примесей. Наличие примесей приводит к медленному выделению галлия, а иногда даже к его растворению. Для улучшения показателей процесса выделения галлия проводят очистку растворов от примесей и концентрирование галлия. Для этого применяют следующие методы:

- Очистка растворов от примесей их восстановительным осаждением;
- Осадительные методы;
- Сорбционная очистка;
- Экстракция галлия из щелочных растворов [1, 23, 32, 36 – 38].

Восстановление проводят порошком алюминия, ионами  $S^{2+}$ , другими реагентами или постоянным током тех примесей, соединения которых в низших степенях окисления плохо растворяются в щелочных растворах, например  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ,  $V^{5+} \rightarrow V^{3+}$ ,  $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ . Реакции протекают на границе раздела фаз или в растворе. Соединения ванадия, хрома и железа низшей степени окисления менее растворимы в щелочном растворе, чем соединения данных элементов в высшей степени окисления, вследствие чего снижается их содержание в растворе.

Сорбционный способ очистки применяют с использованием реагентов, нерастворимых в щелочных растворах – кальция, железа, магния, диоксида марганца, никеля. Очистка проходит довольно эффективно; так, содержание  $V_2O_5$  снижается с 250 мг/л до ~10 мг/л [18].

Вышеперечисленные способы содержат ряд недостатков: они не позволяют выделить основную макропримесь – алюминий из растворов; в случае осаждения требуется введение новых компонентов, которые, в свою очередь, становятся дополнительными примесями, кроме того, галлий – ценный компонент, будет соосаждаться, вследствие чего, будут происходить его потери.

Сорбционные методы обладают невысокой производительностью. Требуют использования подчас дорогостоящих синтетических ионообменных смол.

Таким образом, для извлечения галлия из оборотных растворов и отделения его от алюминия может быть применен высокопроизводительный процесс жидкостной экстракции, которая, согласно [39] успешно используется в технологии редких металлов.

Экстракционные методы извлечения, разделения и концентрирования имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами осаждения и фильтрации:

- Непрерывность процессов легко осуществляется в простых по конструкции аппаратах;
- Достигается высокая чистота конечных продуктов за счет высокой селективности экстрагентов или проведения многоступенчатого процесса разделения;
- Резко упрощаются технологические схемы, снижается число «оборотов», часто происходит рецикл реагентов ;
- Процесс осуществляется, как правило, при комнатной температуре и нормальном давлении; что делает его малоэнергоёмким;
- Масштабы гидрометаллургических заводов, работающих с экстракционными процессами не крупные по масштабу по сравнению с пиromеталлургическими производствами, и могут быть расположены непосредственно рядом с добычей сырья;
- Становится возможным построение современных технологических схем с полной механизацией и автоматизацией [40, 41].

### 1.3. Состояние галлия в щелочных растворах

Выбор экстракционной системы определяется состоянием ценного компонента в водных растворах. Поэтому необходимо рассмотреть данные как по состоянию и формам существования галлия в щелочных и щелочно-карбонатных растворах глиноземного производства, из которых он извлекается в промышленности, так и по гидролизу его соединений в водных растворах.

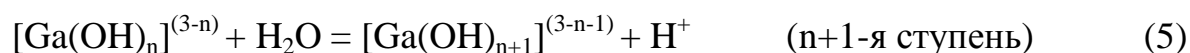
Галлий образует соединения со степенями окисления +1 и +3; в водных растворах устойчивы только соединения галлия со степенью окисления +3. Но за счет незанятых p и d орбиталей галлий может образовывать комплексные соединения с координационными числами 4 ( $sp^3$  – гибридизация), 5 ( $sp^3d$ ) и 6 ( $sp^3d^2$ ).

Ионы галлия в водных растворах подвержены гидролизу, который протекает ступенчато с последовательным образованием продуктов гидролиза и возможной их полимеризацией [33]. Данные по гидролизу галлия и алюминия представлены в работах. В разбавленных растворах образуются многоядерные комплексы  $Ga(OH)_4^-$ , в более концентрированных растворах возможно образование полиядерных гидроксокомплексов, причем порогом полимеризации считается концентрация металла  $10^{-3}M$  [33, 42].

Уравнение гидролиза галлия в общем виде можно записать (без учета гидратации) следующим образом:



Для многоядерного гидролиза:



Аналогичным образом протекает гидролиз алюминия. Гидролиз солей галлия начинается при  $pH \sim 1$  [44]. Гидролиз становится заметным при  $pH 2 - 3$ , и его степень зависит от концентрации галлия, ионной среды, ионной силы и

температуры раствора. В этом диапазоне рН преобладают мономерные и простейшие полиядерные гидроксокомплексы, и система быстро приходит в равновесие. При более высоких концентрациях галлия и более высоких значениях рН, образуются сложные полиядерные комплексы галлия и осадки, в системах нет равновесия. Из-за медленного установления равновесия и образования различных метастабильных гидроксокомплексов, как уже отмечалось, полиядерный гидролиз малоизучен [33, 45].

Гидроксид галлия,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , начинает осаждаться в зависимости от концентрации металла и температуры при рН ~ 3, полное осаждение достигается при рН 4-6,4; гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  начинает осаждаться при рН ~ 4, и полностью осаждается при рН 5-7,5 [18, 33].

Таким образом, свежевывапавшие осадки гидроксида галлия представляют собой сложные аквагидрокомплексы с большим числом молекул воды. При определенных условиях (повышенная температура, давление), а также при старении под водой гидроксид галлия  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  переходит в гидроксид оксид галлия  $\text{GaO}(\text{OH})$  [17.].

В работе [33] приведена диаграмма (рисунок 3) распределения гидроксокомплексов галлия в зависимости от рН раствора.

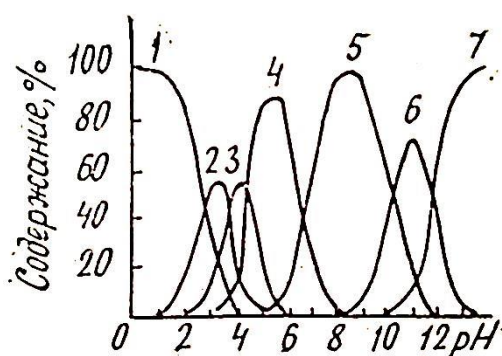


Рисунок 3 – Диаграмма распределения гидроксокомплексов галлия в зависимости от рН раствора: 1 –  $\text{Ga}^{3+}$ ; 2 –  $(\text{GaOH})^{2+}$ ; 3 –  $(\text{GaOH})_2^+$ ; 4 –  $(\text{GaOH})_3$ ; 5 –  $(\text{GaOH})_4^-$ ; 6 –  $(\text{GaOH})_5^{2-}$ ; 7 –  $(\text{GaOH})_6^{3-}$ .

Гидроксиды галлия и алюминия амфотерны и растворяются в щелочах с образованием иона  $[\text{M}(\text{OH})_4]^-$ , (M – Ga или Al), существующего в широком

диапазоне концентраций щелочи и металла, что подтверждается большим числом исследований, выполненных с помощью различных химических, физических и физико-химических методов [46, 47]. Тетрагидроксоалюминат- и тетрагидроксогаллат-ионы в водных растворах гидратированы, а их водная оболочка очень устойчива [46, 48]. Это объясняет низкую склонность  $[M(OH)_4]^-$  комплексов к димеризации и их высокую устойчивость даже в растворах с низкой концентрацией щелочи (при  $pH \sim 9,7$  для галлия и при  $pH \sim 11$  для алюминия), а также то, что в концентрированных аммиачных и содокарбонатных растворах галлий существует в виде гидроксогаллата и не образует смешанных комплексов.

При сравнении констант равновесия процессов



Видно, что для гидроксида галлия,  $Ga(OH)_3$ , сильнее выражены кислотные свойства, чем основные ( $K_k/K_{осн} \sim 5 \cdot 10^2$ ), в то время, как для алюминия наблюдается обратное (для тех же процессов:  $K_k = 4 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{осн} = 1 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_k/K_{осн} \sim 4 \cdot 10^{-2}$ ). Более выраженными кислотными свойствами тетрагидроксогаллат-иона объясняется его большая устойчивость в щелочных растворах, так при повышении кислотности щелочных растворов, осадок  $Al(OH)_3$  начинает осаждаться уже при  $pH$  11, а  $Ga(OH)_3$  из начинает выпадать при  $pH \sim 9,7$ , в то время как; кроме того, получены устойчивые растворы галлата с молярным отношением  $Na_2O$  к  $Ga_2O_3$  равным 0,2 – 0,5. Таким различием в поведении галлия и алюминия пользуются для их разделения при карбонизации содово-поташных маточников [33, 42]. В глиноземной промышленности критерием устойчивости как алюминатных, так и галлатных растворов является каустический модуль раствора ( $\alpha_{ку}$ ):

$$\alpha_{ку} = \frac{[Na_2O_{ку}, \text{ моль}]}{[Al_2O_3, \text{ моль}] + [Ga_2O_3, \text{ моль}]} \quad (8)$$

Где  $Na_2O_{ку}$  – каустическая щелочность раствора в пересчете на оксид натрия.



При значениях  $\alpha_{\text{KV}} < 1,6$  происходит самопроизвольное разложение раствора с выделением гидроксидов алюминия и галлия [29].

В карбонатных щелочных растворах гидроксид галлия растворяется довольно хорошо, причем в концентрированных растворах его растворимость выше, чем в разбавленных [17, 33].

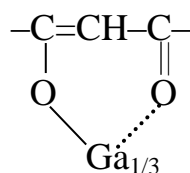
Таким образом, исходя из литературных данных можно отметить, что галлий в щелочно-карбонатных растворах глиноземного производства образует осадок  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  при  $\text{pH} = 3-8,5$ , в более щелочных растворах галлий присутствует в виде  $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$  иона. Именно из этих растворов будет происходить дальнейшее извлечение галлия методом жидкостной экстракции.

#### 1.4. Экстракция галлия

При электролитическом рафинировании алюминия галлий, как известно, концентрируется в анодных шламах, которые выщелачивают соляной или серной кислотой [48], следовательно, для его извлечения из данных кислых растворов можно применить метод жидкостной экстракции. Среди множества экстрагентов наиболее распространенными являются трибутилфосфат, триоктиламин и некоторые другие третичные амины [10, 24, 49, 50], а также оргонофосфаты, эфиры, кетоны, даже особые виды полиуретановой пены [24], полиоксиэтиленовые эфир [12], аминифенилы фосфиновых кислот [51]. Все вышперечисленные экстрагенты извлекают галлий из солянокислых сред. Довольно известен экстрагент – смесь триалкилфосфидов, - выпускаемый под маркой Суапех 923 и 925 [52]. Галлий количественно экстрагируется 0,5 М раствором Суапех 923 и 301 в толуоле из солянокислых растворов различной кислотности [2, 53]. Достоинствами экстракции из солянокислых растворов является распространенность и относительная дешевизна многих экстрагентов, однако, это не подходит для извлечения галлия из растворов глиноземного

производства, имеющих щелочную среду. Становится очевидным, что целесообразно производить экстракцию напрямую из поташных маточных растворов глиноземного производства. Анализ данных по состоянию галлия в щелочных растворах показывает возможность его извлечения из этих растворов с помощью анионообменных и хелатообразующих реагентов, составляющих отдельную группу катионообменных экстрагентов, которые являются наиболее эффективными реагентами для экстракционного извлечения галлия из щелочных и щелочно-карбонатных растворов. Хелатообразующие реагенты – органические соединения, имеющие в своем составе наряду с катионообменной группой, группу, способную координировать металл. Все хелатообразующие реагенты проявляют избирательность к катионам того или иного радиуса в зависимости от вида и взаимного расположения активных атомов [54].

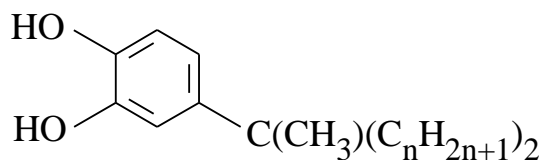
В качестве экстрагента для извлечения галлия из сильнощелочных растворов в первой половине 70-х годов были предложены  $\beta$ -дикетоны и  $\beta$ -тиодикетоны. Эти соединения содержат группу  $-\text{C}(=\text{X})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{X})-$  (X–кислород или сера), которая в щелочных растворах образует енольную форму реагента –  $\text{C}(=\text{X})-\text{CH}=\text{C}(-\text{XH})-$ . В процессе экстракции галлий реагирует с енольной формой реагента и образует комплекс:



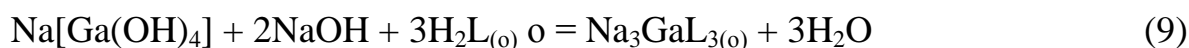
Из  $\beta$ -дикетонов и  $\beta$ -тиодикетонов для извлечения галлия можно использовать этиловый эфир ацетоуксусной кислоты, ацетилацетон, дибензоилметан, дитиобензоилметан, гексахлорацетилацетон и фторацетилацетон. Разбавители – изопропиловый и изобутиловый спирт, ксилол, метилизобутилкетон и циклогексанон. Из растворов, содержащих 100–180 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  и 0,12–0,20 г/л Ga, при соотношении  $V_{\text{в}}:V_{\text{о}}$ , равном 1:1 и 1:2 и времени контакта фаз 10 мин извлечение галлия ацетилацетоном составляет 99–100% [55 –

57]. Однако  $\beta$ -дикетоны являются аналитическими реагентами, они заметно растворимы в водной фазе и дороги.

В работах [58 – 60] была исследована экстракция галлия из щелочных растворов производными пирокатехина с формулой ( $n = 4,6,8,10,12$ ):



Извлечение галлия описывается уравнением:

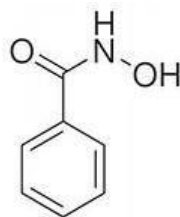


Так, при  $C_{\text{NaOH}} = 3$  моль/л и  $C_{\text{Ga}} = 0,1$  г/л степень извлечения галлия составила  $\sim 95\%$ . Причем наилучшее извлечение галлия достигается при  $n = 8$  ( $E_{\text{Ga}} \sim 95\%$  по сравнению с  $E_{\text{Ga}} \sim 50\%$  при  $n = 4$  или  $12$ ) [61].

При введении в систему, содержащую *o*-дигидроксипроизводные бензола или нафталина сульфата триалкилметиламмония (ТАМАМС) степень извлечения галлия и алюминия возрастает на 10% в среднем. А при соответствующем выборе ЧАС  $E_{\text{Al}}$  в той же системе может составлять  $\sim 100\%$  при  $E_{\text{Ga}} \sim 50\%$ . Такое различие в поведении галлия и алюминия очевидно не позволяет селективно извлекать галлий из щелочных растворов. Помимо этого, в технологии не является целесообразным частичное извлечение главной макропримеси из-за очевидные потери ценного компонента. Кроме того, экстракция данных металлов из совместных растворов не была исследована, и не было предложено экстракционной системы, селективной к галлию. Недостатками пирокатехинов также являются – легкая окисляемость воздухом при контакте с щелочными растворами [59, 60].

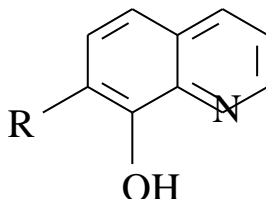
В качестве хелатообразующих реагентов могут выступать гидроксамовые кислоты - *N*-ацилгидроксиламины, *N*-гидроксиамиды карбоновых кислот общей формулы  $\text{RCONHOH}$  [62], оксимы, представителем которых является вещество кардамол [63]. Так для извлечения галлия из Байеровских растворов предложено

использовать нерастворимые в воде гидроксамовые кислоты, например, 2-этилгексил- или бензогидроксамовую кислоту:



Так, из щелочного раствора, содержащего (г/л): Ga – 0,2, Na<sub>2</sub>O – 120; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 75, при 30<sup>0</sup>C и V<sub>в</sub>:V<sub>о</sub> = 1:1 извлекает 85–90% галлия. Реэкстракцию вели 1 М HCl при V<sub>в</sub>:V<sub>о</sub> = 1:10, концентрация галлия в реэкстракте составила 1,8 г/л при степени реэкстракции 90%. Однако, дальнейшего развития работы по экстракции галлия из щелочных растворов гидроксамовыми кислотами не получили, что может быть связано с недостаточной химической устойчивостью экстрагентов.

Наиболее широкое применение для экстракции галлия из щелочных растворов нашли 7-замещенные-8-оксихинолины,



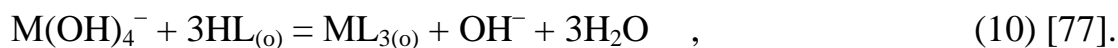
R – α-алкенил, β-алкенил или алкил

выпускаемые под марками Kelex 100 или LIX 26 [23; 64 – 75].

Реагент Kelex 100 был предложен для извлечения галлия из Байеровских растворов в конце 60-х годов компанией Ashland Chemical [76].

Реагент Kelex селективен к галлию, и D<sub>Ga</sub> в широком диапазоне концентраций NaOH (от ~ 0,01 до ~ 5–6 моль/л) высок. Например, при экстракции галлия и алюминия из индивидуальных растворов (C<sub>Ga</sub> = C<sub>Al</sub> = 0,01 моль/л, t = 30<sup>0</sup>C, V<sub>в</sub>:V<sub>о</sub> = 1:1) 0,05 М раствором Kelex в керосине без добавления каких-либо модификаторов, D<sub>Ga</sub> составил ~ 70 и ~ 3; и D<sub>Al</sub>, ~ 0,6 и ~ 0,06 при C<sub>NaOH</sub> = 0,01 и 6 М, соответственно [64, 65, 77, 78].

Экстракция галлия и алюминия из щелочных растворов реагентом Kelex 100 протекает по уравнению (10) с образованием в органической фазе комплекса ML<sub>3</sub>:



Где: M – Ga, Al.

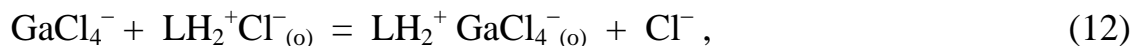
Полное отделение галлия от алюминия осуществляется на стадии реэкстракции.

Реэкстракцию галлия проводят сильными кислотами, обычно серной или соляной. Комплекс реагента Kelex с галлием прочнее комплекса с алюминием, и для реэкстракции галлия необходима более высокая концентрация минеральной кислоты. Так, при извлечении галлия из Байеровского раствора экстрагентом состава (об.%): Kelex – 8, n-деканолола – 10, разбавитель – керосин, алюминий легко реэкстрагируется 0,1–0,2 М HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D<sub>Al</sub> ~ 0,2–0,01), тогда как для реэкстракции галлия необходима концентрация данных кислот выше 1,5 М.

Уравнение реэкстракции галлия можно записать в виде:



При использовании в качестве реэкстрагента галлия 5–6 М HCl в растворе образуются комплексы GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, которые извлекаются в органическую фазу по реакции:



что делает процесс реэкстракции галлия невозможным. Алюминий в растворах HCl не образует тетрахлоороалюминат-иона [79] и, поэтому, хорошо реэкстрагируется как концентрированной, так и разбавленной HCl [65, 71, 80].

Также при извлечении из Байеровского раствора реагентом Kelex, галлий из органической фазы предложено реэкстрагировать 9 М NaOH [81]. Но щелочная реэкстракция осталась на стадии экспериментов и не была внедрена в технологию.

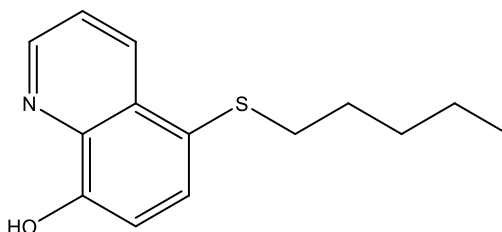
На практике для выделения галлия из Байеровских растворов были использованы оксихинолины марки LIX-26 (72% смесь ненасыщенных 7-замещенных 8-оксихинолинов, M<sub>r</sub> = 299). При экстракции галлия из Байеровского раствора, содержащего (г/л): Na – 110, Al – 25, Ga – 0,147, 5% раствором LIX 26 в

керосине с добавкой изодеканола ( $V_B:V_o = 4:1$ ),  $E_{Ga}$  составила 43%. Реэкстракцию галлия проводили 7,5, 10 и 12 М NaOH при  $V_B:V_o = 1:1$ , степень реэкстракции галлия составила 92–100% [75, 82].

Вследствие низкой константы кислотной диссоциации ( $pK_k \sim 11.n$ ), Kelex 100 практически не экстрагирует натрий до  $C_{NaOH}$  3–5 М, что позволяет использовать этот реагент для селективного извлечения галлия из Байеровских растворов, имеющих концентрацию щелочи  $\sim 3$  М [83]. Однако, основным недостатком Kelex является кислотная реэкстракция, а также разрушение экстрагента при длительном контакте с щелочными растворами (как исходными и так растворами щелочной реэкстракции), кроме того, этот реагент дорог и не выпускается в России.

В работе для извлечения галлия из щелочных растворов предложен экстрагент фенилфлуорон. Но в связи с дороговизной данного экстрагента его используют только для экстракционно-фотометрического определения галлия [79, 84].

Одним из возможных реагентов согласно работе для извлечения галлия из щелочных растворов может стать 8-хинолинол и его производные, в частности 5-амило-8-хинолинол (НЛ):



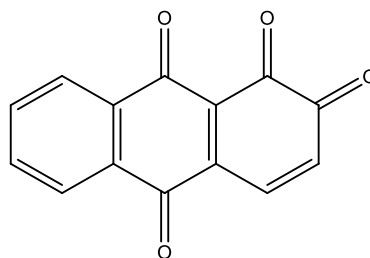
Данный экстрагент извлекает галлий из растворов в интервале pH 1,7 – 11,5.

Экстракция протекает согласно с образованием хелатного комплекса. При этом  $D_{Ga}$  в зависимости от используемого разбавителя колеблется от 0,04 (н-деканол) до 2,72 (хлороформ). Но использование хлороформа в промышленности не совсем приемлемо вследствие его высокой токсичности. Время достижения равновесия  $D_{Ga}$  при экстракции данным реагентом составляет 3 часа, что снижает эффективность промышленной реализации процесса. Для увеличения скорости

экстракции с использованием экстрагента 5-амило-8-хинолинол было предложено импрегнировать его на твердый сорбент, в качестве которого можно использовать макропористый стирол дивинилбензол.

Нанесение экстрагента на твердый сорбент, увеличивает скорость достижения равновесия в 6 раз. Коэффициент распределения галлия при  $pH=13,5$  и  $C_{HL}=0,5$  моль  $кг^{-1}$  может достигать значение, равное 350 [85]. К недостаткам данного экстрагента следует отнести сложность разделения галлия алюминия также дороговизну и малую доступность реагентов, не говоря уже о необходимой дополнительной операции импрегнации экстрагента.

В работе [86] в качестве экстрагента для извлечения галлия предложен 1,2-диоксиантрахинон ( $H_2L$ ):



Его, как и в случае 5-амило-8-хинолинола наносят на твердый сорбент – макропористый стирол дивинилбензол, в присутствии гидроксида триалкилметиламмония ( $RON$ ). При этом  $D_{Ga} \sim 0,16$  [86].

Уравнение экстракции галлия выглядит следующим образом:

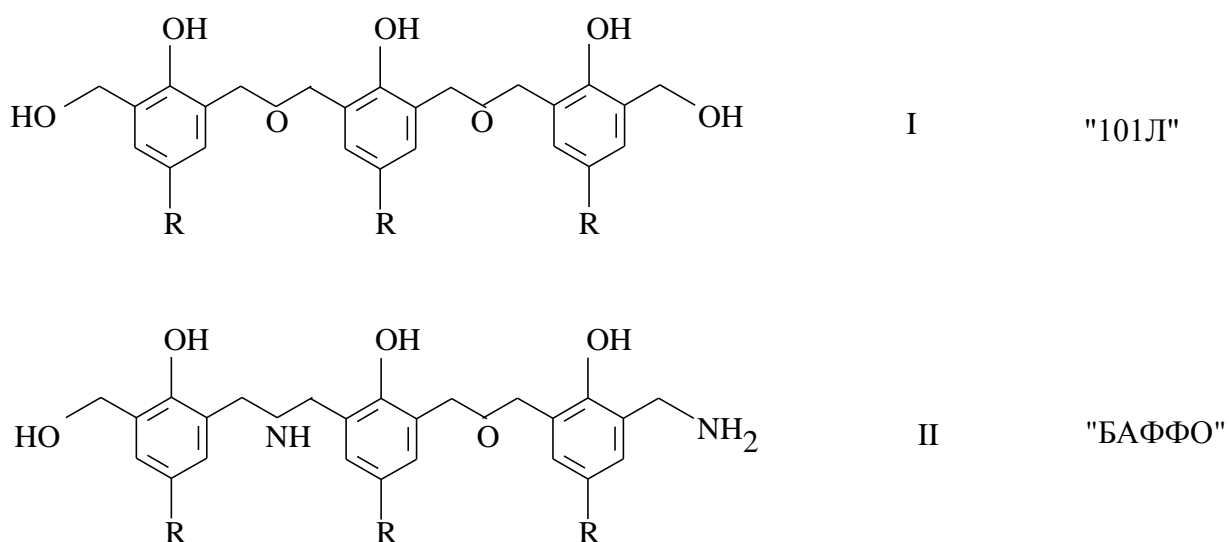


Данный реагент может быть использован для концентрирования галлия, но не полного его извлечения. Существенным недостатком импрегнированных экстрагентов является то, что они не обладают достаточной прочностью удерживания экстрагента. Т.е. по мере протекания экстракции, реэкстракции и регенерации экстрагент вымывается из пор, что приводит к снижению степени извлечения ценного компонента и емкости.

Для переработки поташных маточных растворов были опробованы сорбционные процессы. В качестве сорбента использовали 5-пальмитол-8-

гидроксихинолин иммобилизированный на неполярном адсорбенте. Сорбцию галлия проводили из щелочных растворов в интервале pH 13 – 14. Степень извлечения галлия достигает более 90%, однако при этом емкость сорбента не превышает  $57,4 \times 10^{-4}$  М на 100 грамм смолы, что чрезвычайно мало [74]. Поэтому все же для извлечения галлия из щелочных растворов перспективна экстракция.

В работах [87, 48] была изучена экстракция галлия п-третбутилфенолформальдегидными олигомерами марки "101Л" и БАФФО (техническая марка "Яррезин Б", "ЯРБ":



Данные соединения являются кислотами и в щелочных средах проявляют катионообменные свойства.

Они экстрагируют галлий из поташных растворов в диапазоне pH 5–12, коэффициент распределения галлия максимален при pH 5–9, т.е. в области существования  $Ga(OH)_3$ , при pH > 12 эти олигомеры галлий практически не извлекают ( $D_{Ga} \sim 0,0n$ ). Так, при экстракции галлия из растворов, содержащих ~ 0,3 г/л Ga и 0,5 М  $K_2CO_3$  в качестве солевого фона, 0,1 М раствором БАФФО и 101Л в толуоле,  $D_{Ga}$ , соответственно, составляет 0,480, 0,152 при pH 9,5 и 0,085, и 0,070 при pH 12,5. Извлечение тетрагаллат иона из растворов глиноземного производства происходит по уравнению (14) с образованием в органической фазе хелатных комплексов  $(RO_3)GaOH^-K^+$  за счет отщепления фенольных протонов и дополнительной координации галлия атомом азота или кислорода олигомера:





Где:  $\text{R(OH)}_3$  – 101Л или ЯРБ.

В экстрагируемом комплексе присутствуют сильно гидратированные ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые препятствует переходу комплекса в органическую фазу. Поэтому ЯРБ неэффективен для экстракции галлия без высаливателя, роль которого при извлечении из поташных маточных растворов играет  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , что должно положительно сказаться на  $D_{\text{Ga}}$ . Однако, это означает, что применять олигомер ЯРБ для раствора процессов Байера, в которых отсутствует высаливатель, невозможно.

Основным сопутствующими элементом галлия в поташных маточниках глиноземного производства является алюминий, содержание которого изменяется в диапазоне от 0,05 г/л до 50 г/л.

При  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}^{\text{исх}} > 8$  г/л оба металла экстрагируются в одинаковой степени. Это говорит о том, что при извлечении галлия из поташных маточников будет экстрагироваться алюминий, не позволяя таким образом выполнить главную цель технологической операции экстракции - разделить эти два металла.

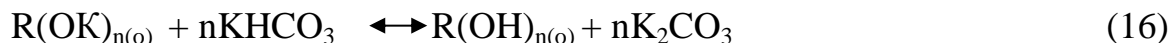
Для реэкстракции галлия были использованы растворы  $\text{NaOH}$  с концентрацией в диапазоне  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$  60-120 г/л. Уравнение реэкстракции имеет следующий вид:



Где:  $\text{R}$  – депротонированная форма ЯРБ.

В ходе экстракции и реэкстракции галлия экстрагент переходит в калиевую форму частично (в случае экстракции) или полностью (в случае реэкстракции), для перевода экстрагента в исходную протонированную форму в технологии используют процесс регенерации. Регенерацию экстрагента проводили растворами, содержащими бикарбонат калия. Такие растворы могут быть получены карбонизацией поташного маточника. В случае такой регенерации

происходит обмен калия, находящегося в органической фазе, на протоны, содержащиеся в бикарбонате:



На основе проведенных исследований авторами работы была разработана следующая технологическая схема извлечения галлия из поташных маточных растворов (схема 2).

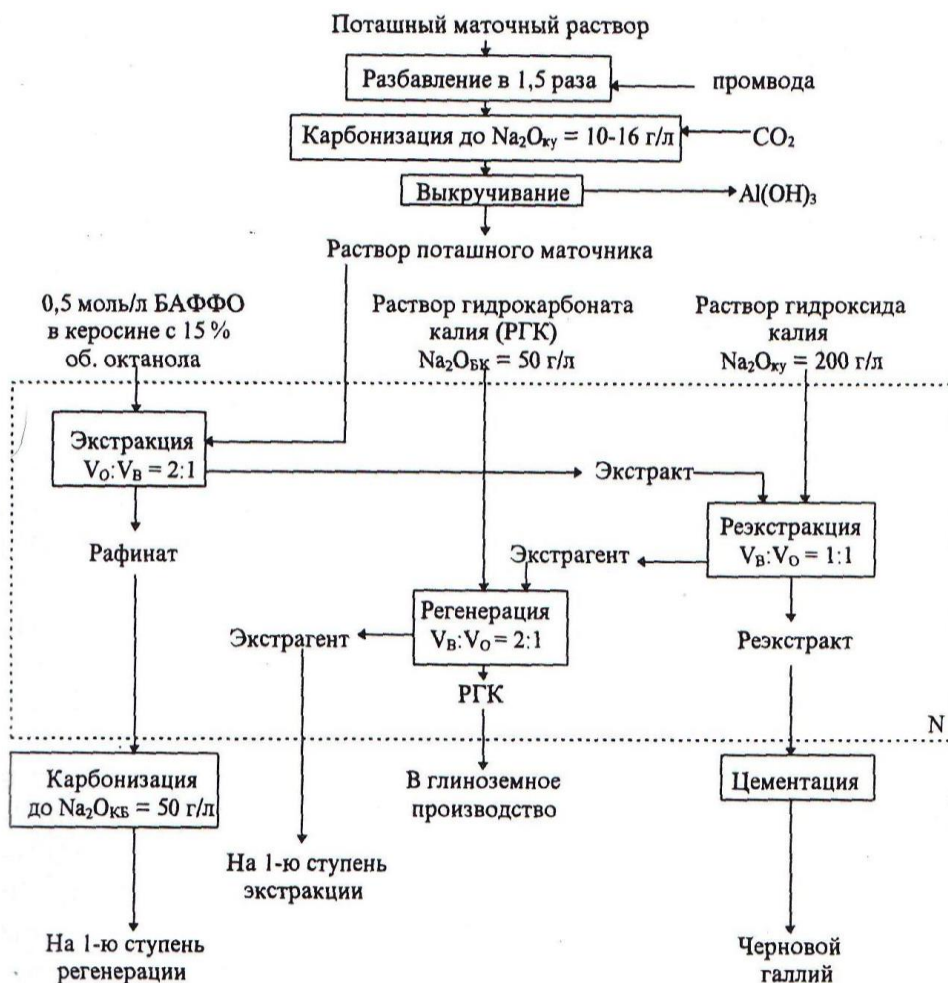


Схема 2 – Технологическая схема извлечения галлия из растворов поташного маточника [48].

Раствор поташного маточника с целью снижения вязкости разбавляют промывкой и проводят его карбонизацию до содержания каустической щелочи  $Na_2O_{кy} = 10-16$  г/л. В процессе карбонизации осаждают большую часть алюминия и некоторую часть галлия. После отделения осадка гидроксида алюминия, раствор направляют на первую ступень экстракции, где его обрабатывают 0,5 М

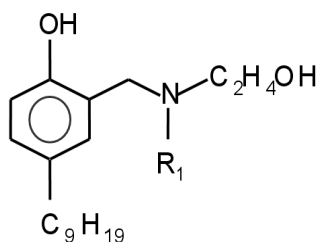
раствором олигомера ЯРБ. Полученный экстракт подвергают реэкстракции гидроксидом калия. Органическую фазу после извлечения из нее галлия и алюминия регенерируют раствором бикарбоната калия ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{бк}}=50$  г/л).

Экстракцию, реэкстракцию галлия и регенерацию экстрагента проводили трехступенчатым противотоком [48]. Стоит отметить, что полному извлечению галлия в данном процессе способствует не экстракция/реэкстракция, а главным образом, стадии регенерации экстрагента бикарбонатом калия, который поступает в дальнейшее глиноземное производство. Кроме этого в схеме практически не происходит разделения галлия и алюминия, поскольку алюминий будет соэкстрагироваться с галлием.

Авторы [87] предполагают, что наиболее эффективно олигомер ЯРБ может быть применен для извлечения галлия из поташных маточников глиноземного производства, содержащих 400-600 г/л карбоната калия. Однако следует, что ЯРБ почти не извлекает галлий из растворов при  $C_{(\text{NaOH})} > 1$  М делает его неэффективным реагентом для извлечения металла из сильнощелочных поташных маточных растворов. Степень извлечения галлия и алюминия реагентом одинакова, и разделения галлия и алюминия не происходит. Кроме того, емкость экстрагента недостаточно велика (на 0,1 моль реагента приходится 0,00148 моль (0,103 г) Ga или 0,001 моль (0,027 г) Al. При полупромышленных испытаниях ЯРБ для извлечения галлия из реальных поташных маточных растворов экстракционное равновесие не было достигнуто даже за 5 часов.

Поэтому необходимо вести дальнейшие поиски реагента для экстракционного извлечения и разделения галлия и алюминия из поташных маточных растворов глиноземного производства.

Для извлечения галлия из сильнощелочных растворов получения глинозема по схеме Байера в работе [88] был выбран экстрагент НБЭА – основной компонент смеси ВМС-40, используемой как модификатор в производстве синтетического каучука:



где R – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH для НБЭА-0; R – CH<sub>3</sub> для НБЭА-2.

При экстракции НБЭА как галлия, так и алюминия, постоянные значения коэффициентов распределения достигаются менее чем за 5–10 мин. НБЭА-0 эффективно извлекает галлий во всем изученном диапазоне концентраций NaOH  $E_{\text{Ga}}$  незначительно уменьшается с увеличением концентрации щелочи и составляет 98,2–94,1% при  $C_{\text{NaOH}} = 0,48\text{--}5,26$  моль/л NaOH, что свидетельствует о прочности комплекса галлия с НБЭА и о возможности применять этот экстрагент для выделения галлия из сильнощелочных растворов.

При исследовании влияния температуры на извлечение галлия обнаружили, что  $D_{\text{Ga}}$  уменьшается с ростом температуры, однако незначительно.

Для определения влияния алюминия на экстракцию галлия было изучено их извлечение из совместных растворов, содержащих ~ 0,3 г/л Ga и ~ 5,3 г/л Al (мольное соотношение ~ 45), при концентрации NaOH 1–5,5 М, 0,5 М раствором НБЭА в толуоле. Экспериментальные данные показали, что степень извлечения галлия из совместных растворов ниже, чем из индивидуальных, но остается высокой ( $E_{\text{Ga}} \sim 90\text{--}74$  и  $98\text{--}94\%$  при  $C_{\text{NaOH}} 0,93\text{--}5,55$  моль/л и  $0,48\text{--}5,26$  моль/л, соответственно). Степень извлечения алюминия из совместных растворов также высока (~ 80–54%), и коэффициент разделения  $\beta_{\text{Ga/Al}}$  в изученном диапазоне  $C_{\text{NaOH}}$  составляет 1,50–3,45. Низкая селективность НБЭА компенсируется его высокой емкостью: из растворов с мольным соотношением Al/Ga ~ 50 при  $C(\text{NaOH}) \sim 3$  М НБЭА извлекает ~ 80% галлия [88].

В этой же работе изучили реэкстракцию галлия и алюминия из индивидуальных экстрактов, полученных извлечением металлов из щелочных растворов и содержащих 0,342 г/л Ga и 0,574 г/л Al. Реэкстракцию вели соляной

кислотой с концентрацией  $\sim 0,5\text{--}6$  моль/л. Оказалось, что степень реэкстракции галлия максимальна при  $C_{\text{HCl}} \sim 2$  М (87 %), и при  $C_{\text{HCl}} \sim 6$  М  $R_{\text{Ga}}$  не превышает 2 %. Степень реэкстракции алюминия практически постоянна в широком диапазоне  $C_{\text{HCl}}$  (1–6 М) и составляет 80–87%. Такое различие в поведении галлия и алюминия объясняется тем, что в солянокислых растворах галлий присутствует в виде комплексного аниона  $\text{GaCl}_4^-$ , который экстрагируется НБЭА по механизму анионного обмена с образованием  $[\text{RNH}^+]\text{GaCl}_4^-$ , алюминий в водных растворах не образует тетрагидроалюминат-иона и, поэтому, не экстрагируется из растворов HCl. Следовательно, на стадии реэкстракции возможно практически полное отделение галлия от алюминия за счет использования соляной кислоты различной концентрации: сначала органическую фазу отмывают от алюминия  $\sim 6$  М HCl, а затем  $\sim 2$  М HCl реэкстрагируют галлий.

Таким образом, согласно анализу, литературных данных для экстракционного извлечения галлия из щелочных и щелочно-карбонатных растворов перспективно использование хелатообразующих реагентов, обладающих донорными атомами кислорода и/или азота. На сегодняшний день эффективными экстрагентами являются алкилзамещенные оксихинолины, выпускаемые под маркой Kelex 100. Данный реагент способен селективно извлекать галлий из растворов Байеровского глиноземного производства с концентрациями натриевой щелочи до 3–5 М. Основными недостатками Kelex 100 являются его высокая стоимость и то, что он не выпускается в России. Для экстракционного извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов эффективным реагентом является олигомер ЯРБ. Основным недостатком ЯРБ является тот факт, что при  $C(\text{NaOH}) > 1$  М происходит значительное подавление экстракции галлия вследствие конкурентной экстракции натрия, что является существенной проблемой, так поташные маточные растворы сильнощелочные.

В связи с этим для извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов необходимо выбрать реагент:

1. Имеющий донорные атомы N и O;

2.  $pK_k$  этого реагента должна составлять ~ 11–12;

3. Комплекс галлия с экстрагентом должен быть гидрофобным и образовываться без стерических затруднений [88].

Кроме того, реагент должен отвечать основным требованиям, предъявляемым ко всем экстрагентам: иметь низкую растворимость в водных растворах, быть дешевым и доступным, нетоксичным и т.д.

Таковыми экстрагентами являются НБЭА-0 и НБЭА-2 – основные компоненты смеси ВМС-40 - аминофенолов, выпускаемых НИИ завода «Синтетический каучук».

Довольно эффективное извлечение галлия из щелочных растворов Байеровского производства и отделение его от алюминия фенольными азотсодержащими реагентами, изученное в [88] НБЭА-0 и НБЭА-2 является предпосылкой для апробации данных экстрагентов для извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов глиноземного производства и отделения его от алюминия.

Таким образом, целью данной работы является разработка извлечения, концентрирования и отделения галлия от основной макропримеси – алюминия - из щелочно-карбонатных растворов глиноземного производства азотсодержащими реагентами фенольного типа НБЭА-0 и НБЭА-2.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные вещества

Список реактивов, использовавшихся в работе, приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Реактивы, использовавшиеся в работе

№	Наименование	ГОСТ, техническая характеристика
1	Алюминий металлический	"ЧДА", ТУ 6-09-3742-74
2	Аммиак водный	"ЧДА", ГОСТ 4165-68
3	Аммония ацетат	"ОСЧ 5–4", ТУ 6-09-1312-76
4	Бромтимоловый синий	"ЧДА", ГОСТ 4919,1-77
5	Бутанол-1	"ЧДА", ГОСТ 6006-78, с изм,1
6	Бутилацетат	"ХЧ", ГОСТ 22300-76
6	Галлий металлический	99,99%, ТУ 42-4-950
7	Калия карбонат	"ХЧ", ГОСТ 4221-76
8	Кислота соляная	"ХЧ", ГОСТ 3118-67
9	Кислота уксусная, ледяная	"ХЧ", ГОСТ 61-75
10	Ксиленоловый оранжевый	"ЧДА", ТУ 6-09-1509-72
11	Меди (II) сульфат	"ЧДА", ГОСТ 4165-68
12	Метиловый красный	"ЧДА", ТУ 40-09-5169-84
13	Натрия гидроксид	"ЧДА", СТ СЭВ 1438-78
14	Натрия ацетат	"Ч", ТУ 6-09-246-76
15	Натрия карбонат 10-водный	"хч", ГОСТ 84-76
16	Натрия фторид	"ОСЧ 5–3", ТУ 6-09-3322-78
17	Натрия хлорид	"ХЧ", ГОСТ 4233-66
18	н-октанол	"Ч", ТУ 6-09-3506-78
19	н-октан	"Ч" (н-Октан), ТУ 6-09-3748-74
20	1-(2-Пиридилазо)-нафтол-2 (ПАН)	"ЧДА", МРТУ 6-09-1075-64
21	Родамин - С	"ЧДА", ТУ 6-14-1028-74
22	Стандарт-титры для приготовления буферных растворов 2-го класса	ГОСТ 8135-74
23	Стандарт-титры, (трилон -Б, магния сульфат, соляная кислота)	ТУ 6-09-2540-72

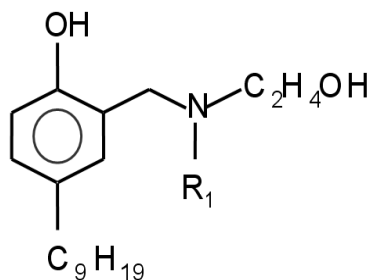
№	Наименование	ГОСТ, техническая характеристика
24	Толуол	"ЧДА", ГОСТ 1277-63
25	Трилон Б	"ХЧ", ГОСТ 10652-78
26	Фенилфлуорон	"ЧДА", ТУ6-09-05-299-88
27	Фенолфталеин	"ЧДА", ГОСТ 5850-72
28	Этанол	"ЧДА", ГОСТ 12130-81

Рабочие растворы галлия готовили растворением металлического галлия чистотой 99,999% в растворе гидроксида натрия при нагревании с использованием платинового катализатора. Рабочие растворы алюминия готовили растворением металлического алюминия марки «ЧДА» в растворе гидроксида натрия. Требуемые значения концентрации гидроксида натрия и карбоната калия устанавливали, добавляя необходимый объем концентрированного NaOH или концентрированного раствора  $K_2CO_3$ . В алюминиевой промышленности щелочность раствора, обусловленную концентрацией гидроксида натрия обозначают  $C_{ку}$ , а щелочность раствора, создаваемую карбонатом калия обозначают  $C_{карб}$ , эти сокращения будут использоваться в дальнейшем.

Для приготовления щелочных растворов использовали дистиллированную воду, прокипяченную для удаления  $CO_2$ .

Растворы трилона-Б для титрования, а также стандартные буферные растворы для рН-метрии готовили из фиксаналов.

**Экстрагент.** В качестве экстрагентов использовали: N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$ -дигидроксиэтиламин (НБЭА-0) и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta$ -гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2):



где  $R_1 - C_2H_4OH$  для НБЭА-0;

$R_1 - CH_3$  для НБЭА-2.



Воронежский НИИ завода «Синтетический каучук» выпускает аминофенолы марок ВМС-40 и ВМС-42, в которые входят НБЭА-0 и НБЭА-2 соответственно.

Некоторые свойства использованных реагентов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства НБЭА-0 и НБЭА-2 [89]

Реагент	Молекулярная масса, г/моль	Содержание азота, %	Растворимость в воде, г/л
НБЭА-0	337,51	4,15	$15,08 \cdot 10^{-3}$
НБЭА-2	307,00	4,56	$16,8 \cdot 10^{-3}$

Помимо N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$ -дигидроксиэтиламина в состав марки ВМС-40 в состав марки входит 2,6-бис-(диоксиэтиламинометил)-4-нонилфенол (до 2%).

Синтез НБЭА-0 и НБЭА-2 осуществляется по реакции Манниха – путем конденсации алкилфенола с формальдегидом в присутствии соответствующего амина, согласно следующей методике. Сначала смешивают при комнатной температуре 214 г (2 моля) диэтанолamina и 162 г (2 моля) 37%-ного формалина. Смесь выдерживают 1 час при указанной температуре и подают в нагретый до 50°C нонилфенол (220 г =1 моль) в течение 1 часа. Реакцию продолжают 3 ч на кипящей водяной бане. При замене диэтанолamina на метилэтанолamin пролучают аминофенол марки ВМС-42 в состав которого входит N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta$ -гидроксиэтилметиламин (98%) и 2,6-бис-(диметилоксиэтиламино)-4-нонилфенол (2%) [90].

Качественный состав аминофенолов подтвержден методом жидкостной хроматографии.

Растворимость НБЭА-0 и НБЭА-2 в 0,5 М NaOH составляет всего 0,0007 моль/л в нормальных условиях [91].

При выборе разбавителя учитывали, что для увеличения растворимости аминов, коими являются наши реагенты, в органическую фазу к несольватирующему разбавителю требуется вводить модификаторы (обычно

высшие спирты). Поэтому в качестве разбавителей нами были выбраны смесь октана с 20% об. добавкой н-окатнола. Дальнейшие эксперименты проводили при таком составе разбавителя, если иное не оговорено особо.

В некоторых экспериментах дополнительно проводили исследования экстракции каустической и карбонатной щелочи.

## 2.2. Методика эксперимента

**Экстракция и реэкстракция.** Экстракцию и реэкстракцию проводили в стеклянных делительных воронках путем перемешивания фаз на шейкере Heidolph PROMAX 1020, при соотношении объемов фаз  $V_o:V_v$ , равном 1:1, и температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , кроме особо оговоренных случаев. Расслаивание фаз в системе происходило обычно за 1-2 минуты. После разделения фаз водную фазу анализировали на содержание галлия и алюминия. Было установлено, что в процессе экстракции объемы водной и органической фаз не изменяются. Содержание галлия в органической фазе рассчитывали по разности их концентрации в исходном и равновесном водном растворе.

Предварительные эксперименты по определению времени достижения равновесия (времени контакта фаз) при экстракции показали, что при экстракции галлия из щелочно-карбонатных растворов как НБЭА – 0, так и НБЭА – 2 оптимальное время контакта составляет 60 минут (рисунок 4), а при экстракции алюминия - 10 минут (рисунок 5) для обоих экстрагентов. Экспериментальные данные по влиянию времени контакта фаз на экстракцию галлия и алюминия приведены в таблицах 4, 5.

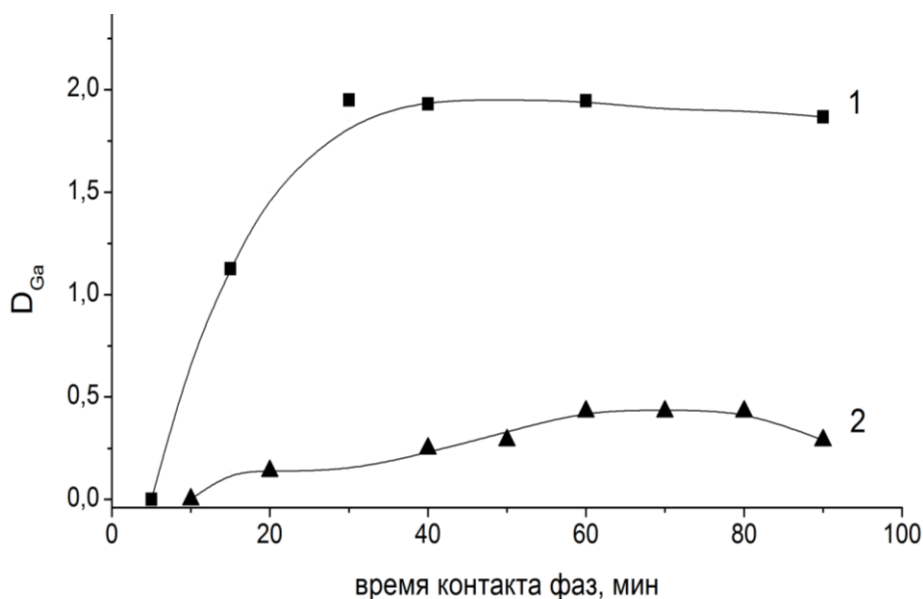


Рисунок 4 – Влияние времени контакта фаз на экстракцию галлия.  
1 – НБЭА-0; 2 – НБЭА-2.

Таблица 4 – Влияние времени контакта фаз на экстракцию галлия из индивидуальных растворов. Исходный состав растворов:  $C_{Ga}^{исх} \approx 5,50$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} \approx 1$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 2,19$  моль/л, экстрагент – 0,1 моль/л НБЭА-0;  $C_{Ga}^{исх} = 3,73$ -5,16 ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} \approx 0,73$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 2,19$  моль/л, экстрагент – 0,1 моль/л НБЭА-2.

№	время контакта фаз, мин	$X_{Ga}$ , ммоль/л	$Y_{Ga}$ , ммоль/л	$D_{Ga}$	$E_{Ga}$ , %	$X_{ку}$ , моль/л	$Y_{ку}$ , моль/л	$D_{ку}$
НБЭА-0								
1	10	3,36	2,35	0,70	41,2	0,89	0,11	0,12
2	15	2,68	3,02	1,13	53,0	0,92	0,08	0,09
3	30	1,63	3,77	1,95	66,1	0,92	0,10	0,11
4	40	1,93	3,77	1,95	66,1	0,92	0,10	0,11
5	60	1,94	3,77	1,95	66,0	0,92	0,10	0,11
6	90	1,99	3,71	1,87	65,1	0,92	0,10	0,11
НБЭА-2								
1	10	5,16	0,00	0,00	0,00	–	–	–
2	20	4,88	0,14	0,03	2,79	0,68	0,03	0,04
3	40	4,88	0,14	0,03	2,79	0,68	0,04	0,06
4	50	4,59	0,29	0,06	5,94	0,66	0,06	0,09
5	60	3,30	0,43	0,13	11,53	0,68	0,05	0,07
6	70	3,30	0,43	0,13	11,53	0,68	0,05	0,07
7	80	3,45	0,43	0,13	11,1	0,68	0,05	0,07
8	90	3,59	0,29	0,08	7,47	0,68	0,04	0,06

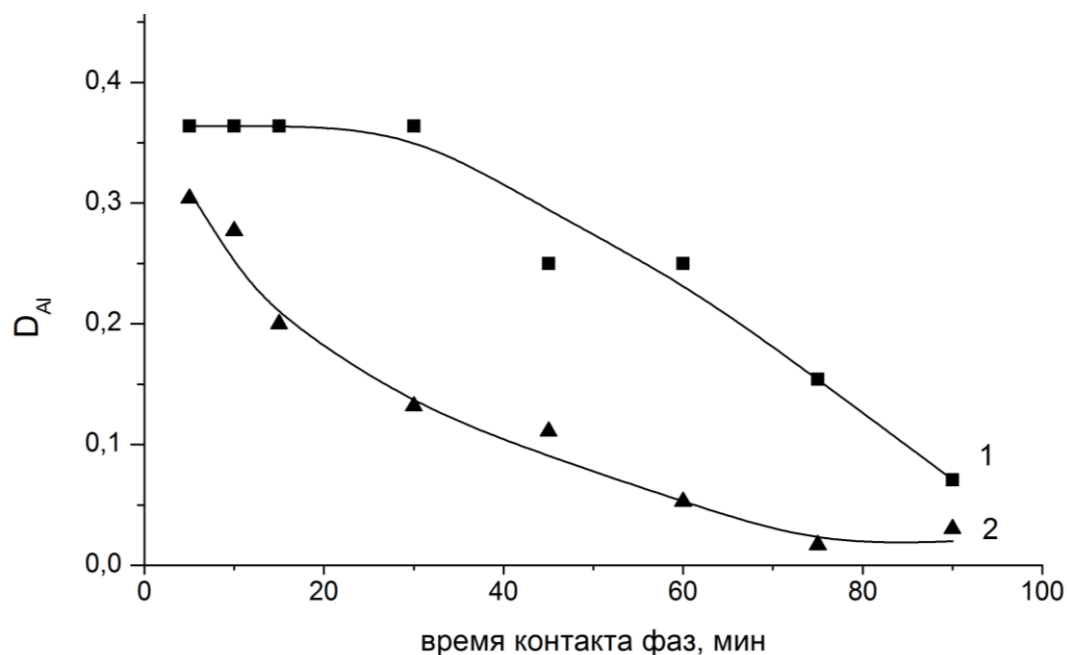


Рисунок 5 – Влияние времени контакта фаз на экстракцию алюминия.  
1 – НБЭА-0; 2 – НБЭА-2.

Таблица 5 – Влияние времени контакта фаз на экстракцию алюминия из индивидуальных растворов. Состав исходных растворов:  $C_{Al}^{исх} = 5,56$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,88$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 1,4$  моль/л, экстрагент – 0,1 моль/л НБЭА-0;  $C_{Al}^{исх} = 4,39-4,71$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,70$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 1,40$  моль/л, экстрагент – 0,1 моль/л НБЭА-2.

№	время контакта фаз, мин	$X_{Al}$ , моль/л	$Y_{Al}$ , моль/л	$D_{Al}$	$E_{Al}$ , %
НБЭА-0					
1	5	4,07	1,48	0,36	26,7
2	10	4,07	1,48	0,36	26,7
3	15	4,07	1,48	0,36	26,7
4	30	4,07	1,48	0,36	26,7
5	45	4,44	1,11	0,25	20,0
6	60	4,44	1,11	0,25	20,0
7	75	4,82	0,74	0,15	13,3
8	90	5,19	0,37	0,07	6,67
НБЭА-2					
1	5	3,47	1,04	0,30	23,3
2	10	3,43	0,96	0,28	21,7
3	15	3,70	0,74	0,20	16,7
4	30	4,00	0,52	0,13	11,7

№	время контакта фаз, мин	X <sub>Al</sub> , моль/л	Y <sub>Al</sub> , моль/л	D <sub>Al</sub>	E <sub>Al</sub> , %
5	45	4,00	0,44	0,11	10,0
6	60	4,40	0,22	0,05	5,00
7	75	4,00	0,08	0,02	1,67
8	90	4,37	0,13	0,03	2,33

Последующие эксперименты по извлечению галлия из индивидуальных растворов проводили при времени контакта фаз 60 минут, эксперименты по извлечению алюминия – при времени 10 минут, если иное не оговорено особо.

### 2.3. Методы исследования и анализа

**Определение концентрации галлия и алюминия.** Для определения концентрации галлия в водных растворах были использованы титриметрический и фотометрический методы анализа. Для определения концентрации алюминия в водных растворах был использован титриметрический метод анализа.

Для определений галлия и алюминия в индивидуальных водных растворах использовали метод комплексонометрического титрования с индикатором комплексон-Су-ЭДТА-ПАН по методикам, описанным в [79, 92]. Метод позволяет определить содержание галлия / алюминия от 10 мг в пробе и выше. Относительная ошибка метода 0,5% [93].

При концентрации галлия < 0,05 г/л, а также при определении галлия из совместных с алюминием растворов, галлий определяли спектрофотометрически на фотометре КФК-3 при длине волны 540 нм с индикатором родамином-с по методике [94]. Относительная ошибка метода 5%.

Так как изменения объемов фаз при экстракции не происходит, концентрацию металла в органической фазе рассчитывали по разнице между их исходным и конечным содержанием в водной фазе:

$$Y_M = (C_M^{\text{исх}} - X_M) * V_B / V_O, \quad \text{моль/л (г/л)} \quad (17)$$

Где:  $C_M^{\text{исх}}$  – исходная концентрация Ga/Al, моль/л (г/л);

$X_M$  – концентрация Ga/Al в рафинате, моль/л (г/л);

$Y_M$  – концентрация Ga/Al в экстракте, моль/л (г/л);

$V_v$  ( $V_o$ ) – объем водной (органической) фазы, мл.

**Измерение pH растворов.** Величину pH водных растворов в процессе эксперимента измеряли с помощью pH-метра/ионометра марки “Анион 4100” с комбинированным стеклянным электродом. Настройку прибора проводили по буферным растворам, приготовленным из стандарт-титров “Образцовых буферных растворов для pH-метрии”. Точность определения pH составляла  $\pm 0,04$  единицы.

**Определение каустической и карбонатной щелочности растворов.** Концентрацию гидроксида натрия, карбоната калия в растворе, (каустическую и карбонатную щелочность) определяли методами кислотно-основного потенциометрического титрования (индикаторы – фенолфталеин и метиловый красный) с помощью pH-метра/ионометра марки “Анион 4100” с комбинированным стеклянным электродом. В качестве титранта использовали раствор 0,1 М HCl, приготовленного с использованием фиксанала. Точность определения pH составляла  $\pm 0,04$  единицы.

В некоторых исследованиях с целью получения дополнительных параметров экспериментов проводили измерения каустической и карбонатной щелочности водных растворов до ( $C_{\text{ку}}^{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}}$ ) и после экстракции ( $X_{\text{ку}}$ ,  $X_{\text{карб}}$ ), затем рассчитывали количество каустической и карбонатной щелочи, перешедших в процессе экстракции в органическую фазу вместе с галлием и алюминием ( $Y_{\text{ку}}$ ,  $Y_{\text{карб}}$ ) по формуле (2,1). Значения  $X_{\text{ку}}$ ,  $X_{\text{карб}}$ ,  $Y_{\text{ку}}$ ,  $Y_{\text{карб}}$ , а также рассчитанные по ним значения  $D_{\text{ку}}$ ,  $D_{\text{карб}}$  приводятся в результатах экспериментов наряду с данными по извлечению галлия и алюминия.

**Определение щелочных элементов в растворах.** Содержание галлия, в растворах до и после экстракции в некоторых экспериментах проводили атомно-абсорбционным методом на спектрометре AANALYST 200 фирмы PerkinElmer с

пламенным атомизатором (ацетилен-воздух), позволяющем проводить измерения в режимах абсорбции и эмиссии на резонансных линиях 287,42 нм для калия и натрия соответственно.

Спектрометрический анализ градуировочных растворов проводили перед каждой серией испытаний.

**Определение концентрации НБЭА в органической фазе.** Определение концентрации НБЭА-0 и НБЭА-2 в его растворах в толуоле и н-октаноле проводили потенциометрическим титрованием на метра/ионометра марки “Анион 4100” с комбинированным стеклянным электродом [Денеш И. Титрование в неводных средах. – М.: Мир, 1971. – 414 с.]. Для этого аликвоту раствора НБЭА в органическом разбавителе вносят в ~ 25 мл бутилового спирта, титрование ведут 0,10 М раствором HCl в бутиловом спирте. Точка эквивалентности соответствует середине скачка на зависимости ЭДС от  $V_{HCl}$ . Концентрацию НБЭА в растворе определяют по формуле:

$$C_{НБЭА} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{al}}, \text{ моль/л}, \quad (18)$$

Где:  $C_{HCl}$  – концентрация соляной кислоты, моль/л;

$V_{HCl}$  – объем HCl, пошедший на титрование, мл;

$V_{al}$  – объем аликвоты анализируемого раствора, мл.

**Метод жидкостной хроматографии.** Анализ аминофенолов проводили на жидкостном хроматографе 1100 LC MSD фирмы Agilent Technologies (США) с колонкой HiQ 5мм. (C18) 5 мкм, 4,6×50 мм. (Peeke Scientific, США), расход элюента 3,750 мл/мин., объем пробы варьировался от 0,5мкл до 0,2 мл, детекторы: УФ-спектрофотометрический детектор (DAD), детектор по светорассеянию в паровой фазе (SEDEX LT-ELSD85 (Sedere, France) и одноквадропольный масс-селективный детектор с ионизацией при атмосферном давлении в режиме электрораспыления (ЭР, API-ES) и химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД, APCI). В качестве подвижных фаз использовали: 0,1 %

трифторуксусную кислоту в ацетонитриле/воде (5/95), 0,1 % трифторуксусную кислоту в ацетонитриле. Образцы растворяли в диметилсульфоксиде.

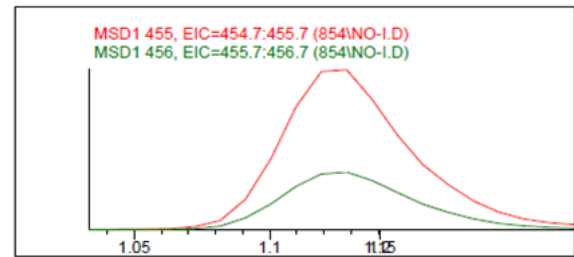
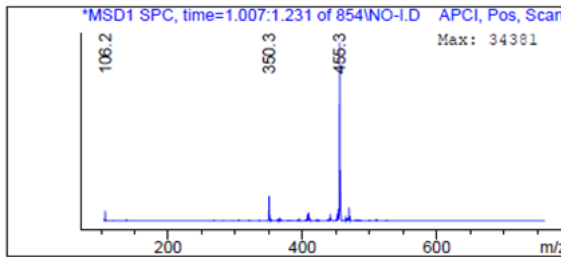
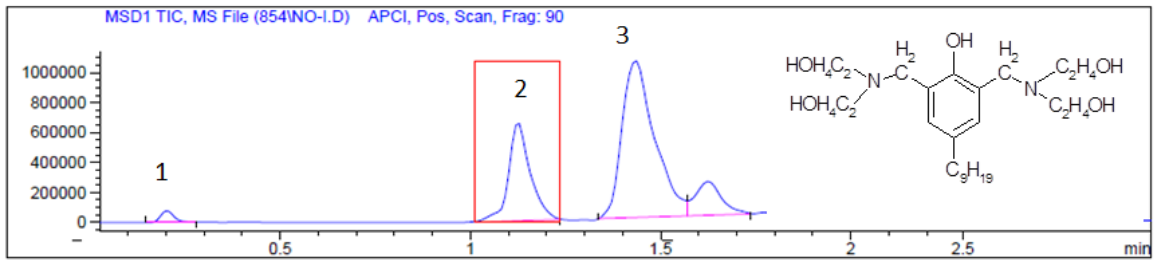
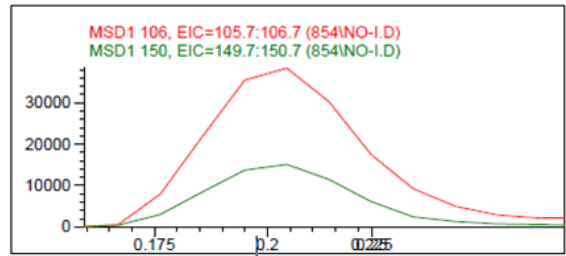
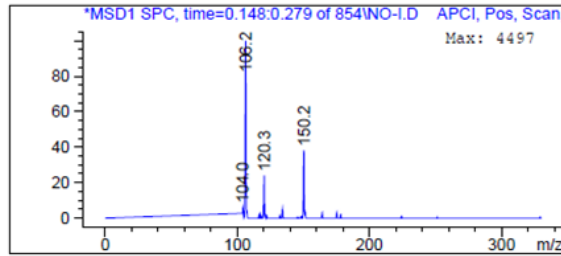
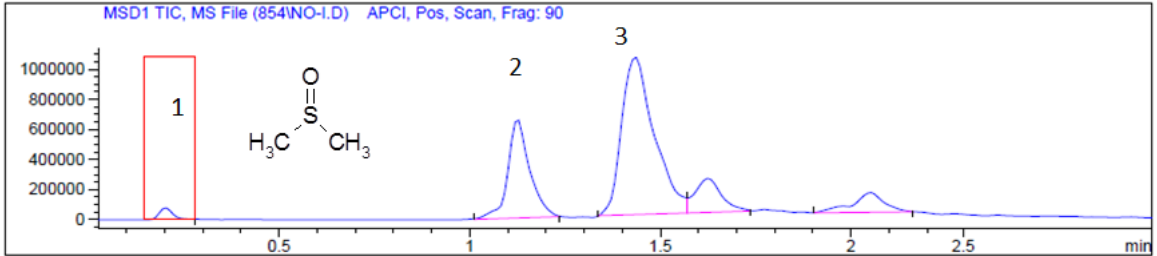
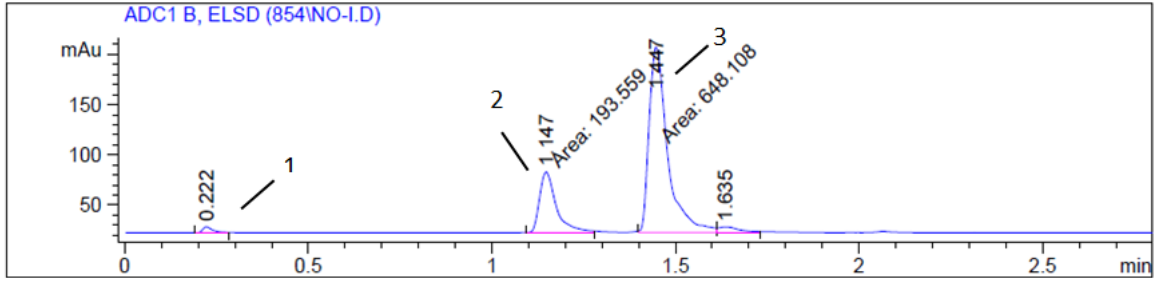
Сигнал концентрации НБЭА – 0 и НБЭА – 2 от площади пика был откалиброван по ELSD детектору. Данный вид детектирования обеспечивает сигнал, прямо пропорциональный концентрации анализируемого соединения.

Для построения калибровочного графика, были взяты навески ВМС-40 и ВМС-42, затем на роторном испарителе с бензолом (изопропанолом) была отогнана вода, которая могла оказаться в смеси. Далее из “обезвоженной” смеси на аналитических весах были взяты навески, которые растворяли в метаноле. Аликвоты растворов анализировались посредством ВЖХ-МС анализа. Пики хромтограмм обрабатывали с помощью программного продукта Agilent ChemStation. По интегрированной площади пиков проводили можно судить о соотношении компонентов присутствующих в анализируемом веществе.

Очистка экстрагента для физико-химических исследований проводилась на жидкостном хроматографе 1100 LC MSD фирмы Agilent Technologies (США) с колонкой Luna (C18) 5мкм, 75×30 мм. (Phenomenex, США), расход элюента 50 мл/мин., детекторы: УФ-спектрофотометрический детектор (DAD) и одноквадрупольный масс-селективный детектор с ионизацией при атмосферном давлении в режиме электрораспыления (ЭР, API-ES). В качестве подвижных фаз использовали: ацетатный буфер, метанол; аналитический элюент: 0,1% фторуксусная кислота в метаноле/воде (5/95).

Результаты очистки хорошо заметны при сравнении хроматографических масс-спектров исходных соединений: смеси аминофенолов марки ВМС-40 и ВМС-42, с хроматографическими масс-спектрами очищенных реагентов: НБЭА-0 и НБЭА-2. Хроматографические спектры представлены на рисунках 6-9.





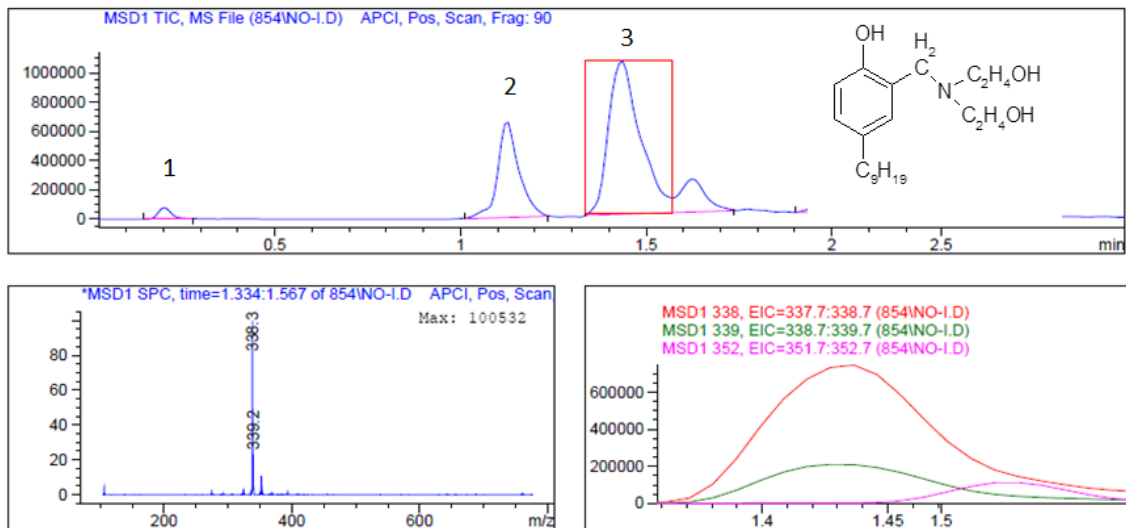


Рисунок 6 – Хроматографический спектр аминофенола марки ВМС–40  
 Обозначения на спектрах: 1–диметилсульфоксид; 2– 2,6-бис-(диоксиэтиламинометил)-4-нонилфенол; 3– N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламин

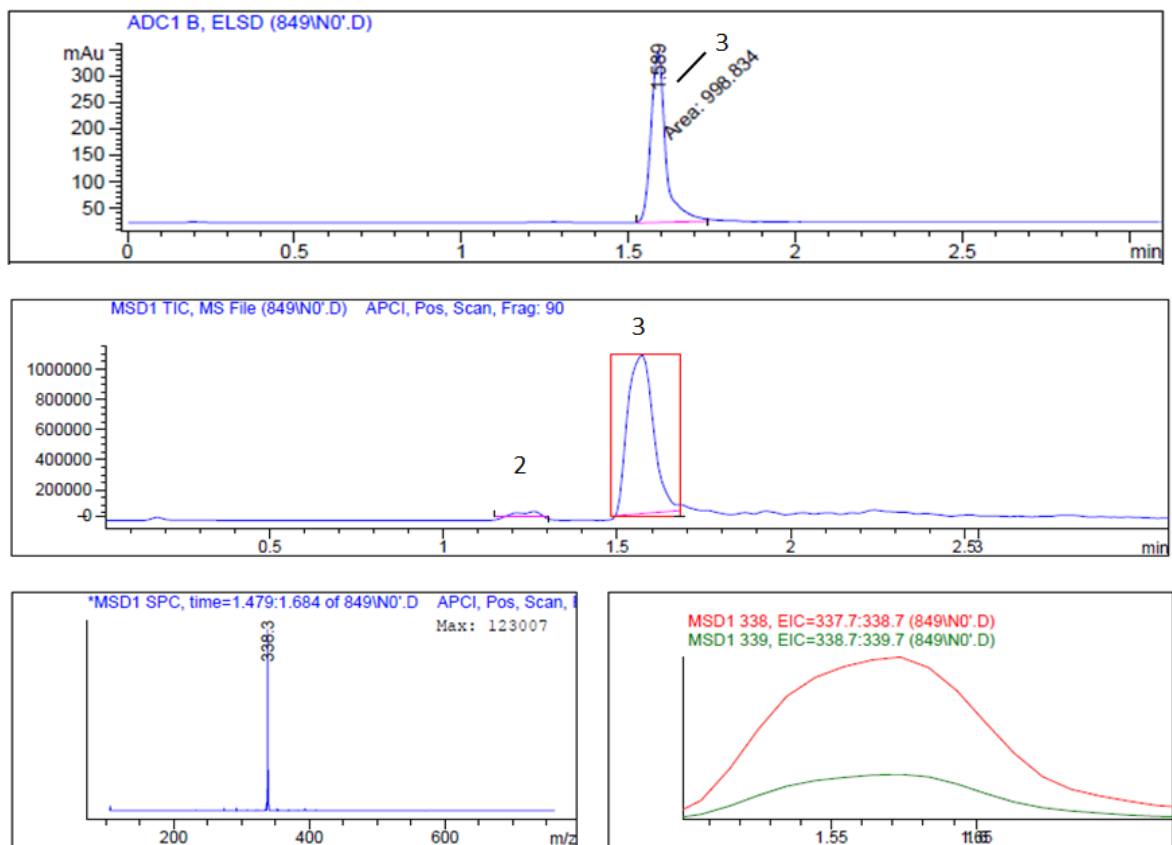


Рисунок 7 – Хроматографический спектр аминофенола марки ВМС–40 после очистки. Обозначения на спектрах: 2– 2,6-бис-(диоксиэтиламинометил)-4-нонилфенол; 3– N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламин.

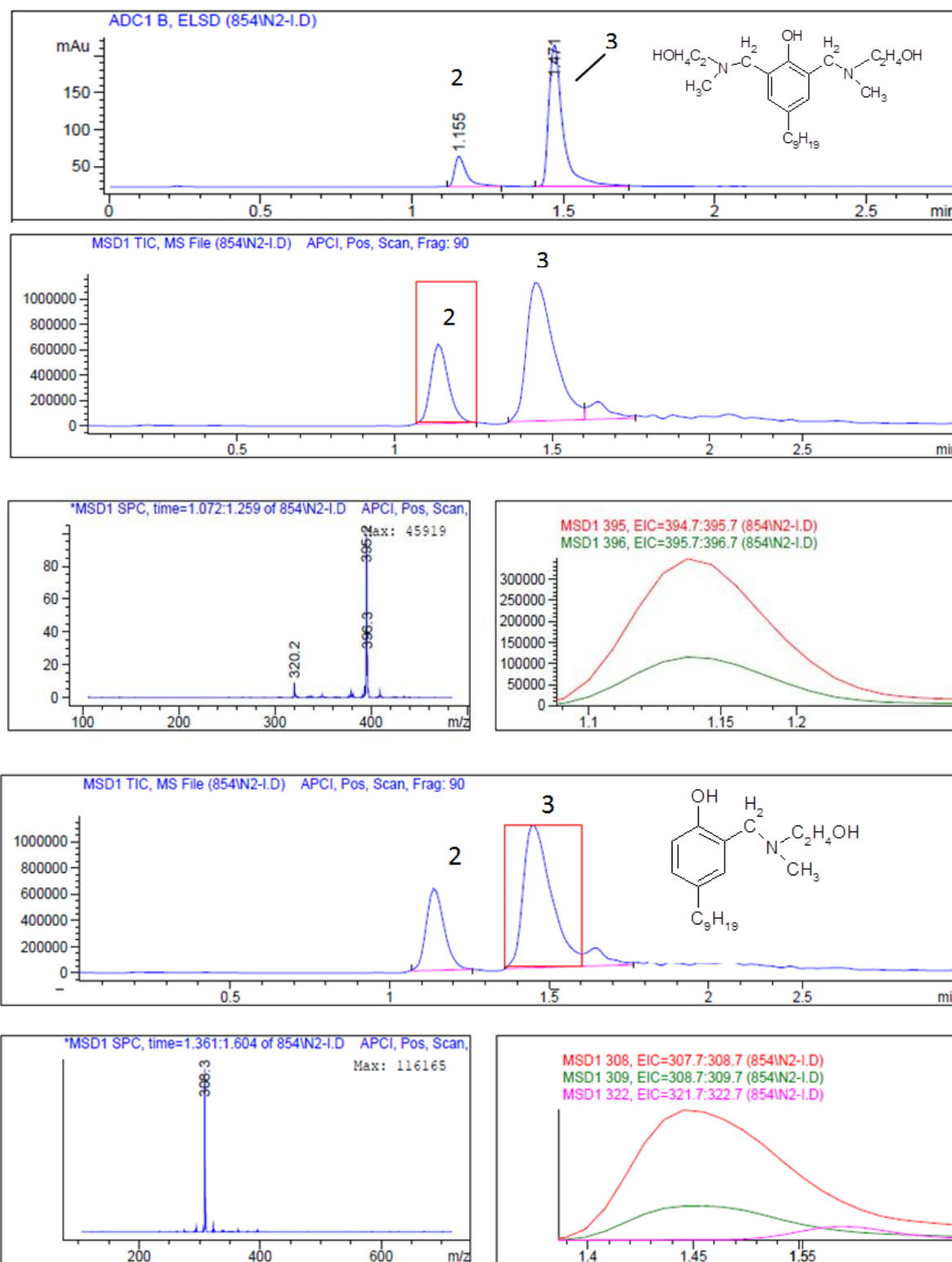


Рисунок 8 – Хроматографический спектр аминифенола марки ВМС-42  
 Обозначения на рисунках: 2– 2,6-бис-(диметилоксиэтиламино)-4-нонилфенол; 3–  
 N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиэтилметиламин

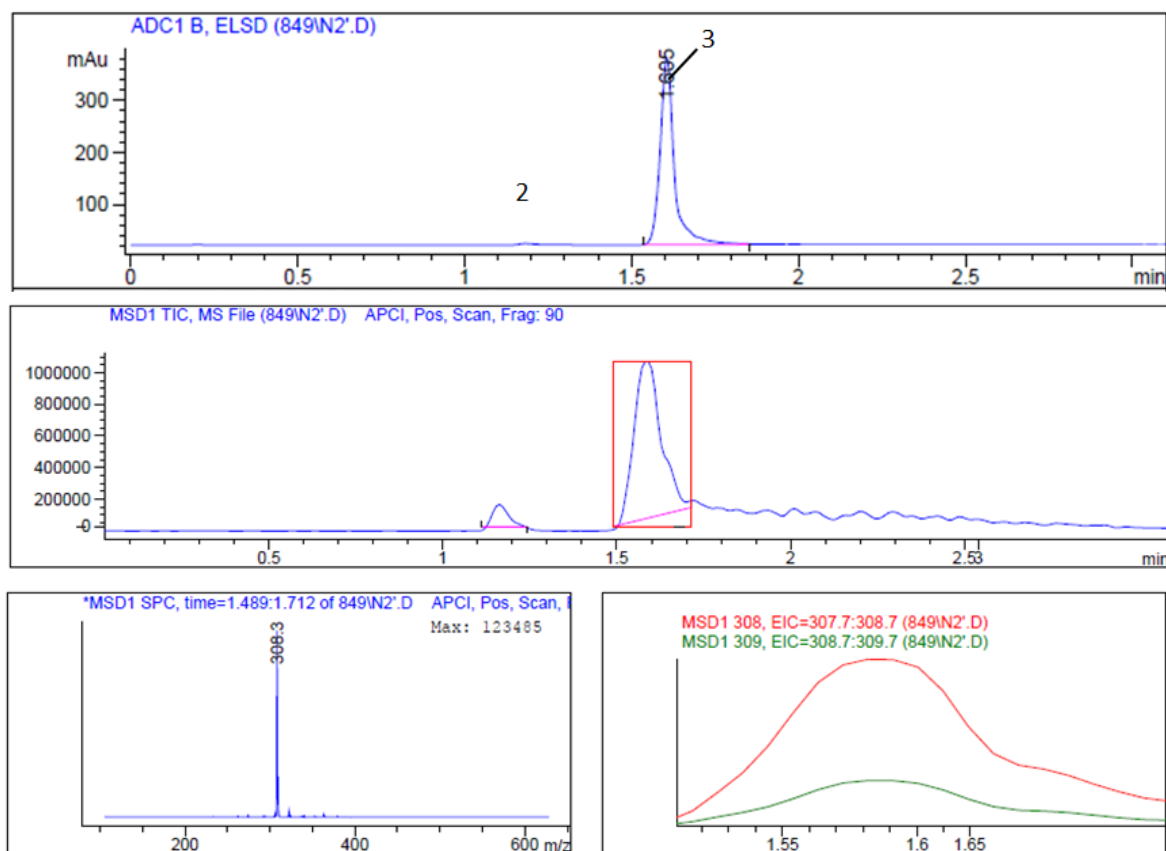


Рисунок 9 – Хроматографический спектр аминокфенола марки ВМС–42 после очистки. Обозначения на рисунках: 2– 2,6-бис-(диметилоксиэтиламино)-4-нонилфенол; 3– N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta$ -гидроксиэтилметиламин.

В экспериментальной работе будут использованы хроматографически очищенные экстрагенты. Исходя из данных хроматографических спектров можно сделать вывод, что исходная смесь ВМС-40 изначально включает в себя 77,26% НБЭА-0, 22,72% 2,6-бис-(диоксиэтиламинометил)-4-нонилфенола и 0,22% диметилсульфоксида. После хроматографической очистки ВМС-40 хроматограмма аминокфенола марки ВМС–40 представляет собой 99,88% НБЭА-0 с примесью 1,28% 2– 2,6-бис-(диоксиэтиламинометил)-4-нонилфенола. Данная смесь реагентов с названием НБЭА-0 была в дальнейшем использована в ходе проведения исследований.

Аналогичная ситуация обстоит с аминокфенолом марки ВМС-42, до хроматографической очистки ВМС-42 представляло из себя смесь следующего состава: 62,59% - N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta$ -гидроксиэтилметиламин, 24,09% - 2,6-бис-(диметилоксиэтиламино)-4-нонилфенол, 13,31% - прочие

примеси. После очистки ВМС-42 представляет собой ~99% НБЭА-2 с примесью 2,6-бис-(диметилоксиэтиламино)-4-нонилфенола.

**ИК-спектроскопия.** Инфракрасные спектры поглощения экстрагентов и экстрактов галлия и алюминия снимали в спектральной лаборатории МИТХТ на спектрометре Specord M-80 в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$  в капиллярном слое между окошками из KBr.

Образцы экстрактов галлия/алюминия с НБЭА-0 и НБЭА-2 для ИК-спектроскопии получали путем экстракции галлия и алюминия из водных растворов 0,10 М раствором НБЭА-0 и НБЭА-2 в толуоле при соотношении объемов фаз  $V_B:V_O = 1:1$ .

Из полученных экстрактов с помощью ротационного испарителя «ИР-1М2» при температуре 50°C отгоняли толуол, и полученные образцы использовали для снятия спектров.

#### **Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).**

Образцы экстрактов галлия/алюминия с НБЭА-0 и НБЭА-2 для спектроскопии ЯМР готовили аналогично процедуре приготовления образцов для ИК-спектроскопии.

ЯМР спектры записывали на спектрометре WP-400 (Bruker) для 2 – 3% - ных растворов в ДМСО-d6 при частоте 230,13 МГц.

#### **Обработка результатов экспериментов.**

В каждой серии проводимых экспериментов были исключены промахи, возникшие в ходе эксперимента. После получения экспериментальных данных были проведены как расчеты средне-арифметических значений экспериментальных величин, то есть выявлены истинные значения, так и средне-квадратичные ошибки измерений. Были найдены доверительные интервалы ( $\Delta x$ ) для каждой точки каждой конкретной зависимости ( $\Delta x$  – 5-7% от истинной величины). Экспериментальные значения, не попадающие в доверительный интервал были исключены из результатов.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ НБЭА-0 И НБЭА-2 ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

#### 3.1.1. Влияние времени контакта фаз

Для объяснения наличия плато на зависимостях коэффициента распределения галлия от времени контакта фаз (зависимости приведены на рисунке 10 и в таблице 6), были проведены исследования по выявлению образования межфазных пленок, а также конкурентной экстракции щелочных элементов.

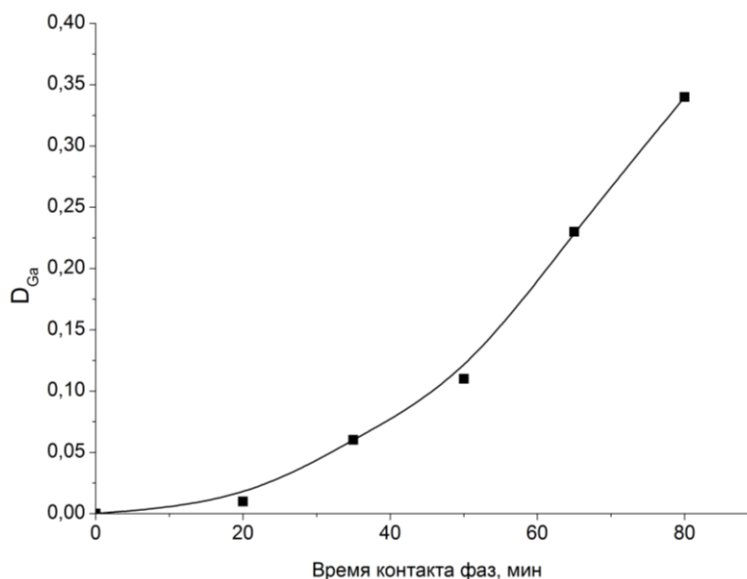


Рисунок 10 – Зависимость коэффициента распределения галлия от времени контакта фаз. Метод прерывания.

Согласно работе [87] в определенных условиях сопротивление межфазных пленок может стать доминирующим. Необходимо подчеркнуть, что галлий относится к элементам, соединения которого склонны к гидролизу, что способствует образованию и упрочнению межфазных пленок. Хелатообразующие реагенты, к которым можно отнести НБЭА-0 и НБЭА-2 также способствуют

образованию пленок. Имеющиеся в растворе и возникающие в обогащенном водой поверхностном слое органической фазы ассоциаты образуют межфазные пленки, структурные элементы которых, как можно предположить, объединяются водородными связями. Эксперименты показали, что с увеличением концентрации галлия происходит упрочнение межфазной пленки, в связи с чем уменьшается массопередача. При экстракции индикаторных количеств галлия плато на кривых не наблюдалось. Признаком образования межфазных пленок является также тот факт, что происходит падение скорости экстракции задолго до достижения равновесия, обусловленное блокировкой зоны реакции. В определенный момент в системе доминирующим процессом становится медленная диффузия комплекса галлия из пленки в органическую фазу. При уменьшении концентрации галлия в пленке меньше определенной критической величины, происходит разрушение межфазной пленки и возобновляется экстракция галлия из водного раствора.

Для подтверждения явления образования межфазных пленок был использован метод прерывания – метод экспериментального определения лимитирующей стадии реакции в ионном обмене [95]. Метод прерывания применили к экстракции галлия из щелочно-карбонатных растворов экстрагентом НБЭА-2, где на временной зависимости предварительно наблюдали 2 плато. При достижении плато (после 20 минут контакта фаз) прекращали перемешивание на 2 минуты (происходило полное разделение фаз) и затем снова возобновляли. Прекращение перемешивания фаз на 2-3 минуты прекращали каждые 15 минут, полученные результаты представлены на рисунке 10 и в таблице 6.

Таблица 6 – Влияние времени контакта фаз на экстракцию галлия. Метод прерывания. Исходный состав водной фазы:  $C_{Ga}^{исх} = 5,00$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,40$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 1,00$  моль/л. Экстрагент – 0,10 моль/л НБЭА-2.

№	Суммарное время контакта фаз, мин	$X_{Ga}$ , ммоль/л	$Y_{Ga}$ , ммоль/л	$D_{Ga}$
1	20	4,95	0,05	0,01
2	35	4,16	0,25	0,06
3	50	2,72	0,30	0,11
4	65	4,00	0,90	0,23
5	80	3,73	1,27	0,34

Из полученной экспериментальной зависимости видно, что при прерывном режиме перемешивания фаз, плато сглаживаются. Предположительно, это обусловлено разрушением межфазных пленок и обновлением поверхности реакции.

Исходя из временных зависимостей для алюминия (рисунок 5, таблица 5), явления образования межфазных пленок в данной экстракционной системе не происходит.

### 3.1.2. Влияние состава разбавителя

Для изучения влияния природы разбавителя на экстракцию галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов выбрали смесь н-октана и н-октанола с различным содержанием последнего и толуол (рисунок 11, таблицы 7, 8).

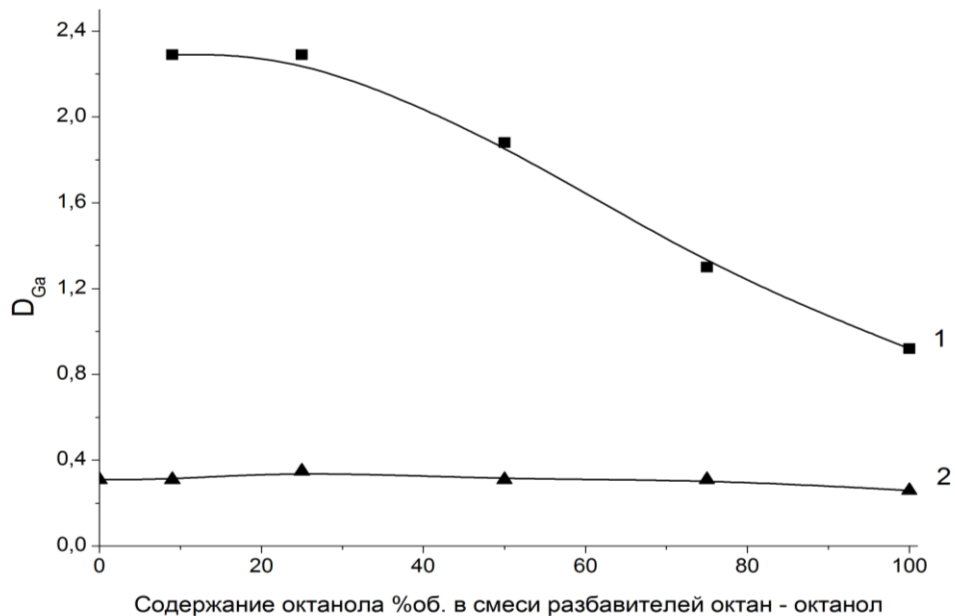


Рисунок 11 – Зависимость коэффициента распределения галлия от состава разбавителя. Экстрагенты 1 - 0,1М НБЭА-0; 2 - 0,1М НБЭА-2.



Таблица 7 – Влияние состава разбавителя на экстракцию галлия НБЭА-0.

Состав исходных растворов:  $C_{Ga}^{исх} = 4,60$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,70$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 2,19$  моль/л, экстрагент – 0,1 М НБЭА-0

№	Содержание октанола в разбавителе, % об.	$X_{Ga}$ , ммоль/л	$Y_{Ga}$ , ммоль/л	$D_{Ga}$	$E_{Ga}$ , %	$X_{ку}$ , моль/л	$Y_{ку}$ , моль/л	$D_{ку}$
1	10	1,40	3,20	2,29	69,6	0,54	0,16	0,30
2	25	1,40	3,20	2,29	69,6	0,55	0,15	0,27
3	50	1,60	3,00	1,88	65,2	0,57	0,13	0,23
4	75	2,00	2,60	1,30	56,5	0,57	0,13	0,23
5	100	2,40	2,20	0,92	47,8	0,58	0,12	0,21
6	толуол	1,90	2,70	1,42	58,7	0,44	0,26	0,59

Таблица 8 – Влияние состава разбавителя на экстракцию галлия НБЭА-2.

Состав исходных растворов:  $C_{Ga}^{исх} = 4,59$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,70$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 1,83$  моль/л, экстрагент - 0,1 М НБЭА-2.

№	Содержание октанола в разбавителе, % об.	$X_{Ga}$ , ммоль/л	$Y_{Ga}$ , ммоль/л	$D_{Ga}$	$E_{Ga}$ , %	$X_{ку}$ , моль/л	$Y_{ку}$ , моль/л	$D_{ку}$	$X_{карб}$ , моль/л	$Y_{карб}$ , моль/л	$D_{карб}$
1	0	3,49	1,10	0,31	23,8	–	–	–	–	–	–
2	10	3,49	1,10	0,31	23,8	0,54	0,16	0,30	1,81	0,02	0,01
3	25	3,40	1,19	0,35	25,8	0,54	0,16	0,30	1,17	0,66	0,56
4	50	3,49	1,10	0,31	23,8	0,57	0,13	0,23	1,69	0,14	0,08
5	75	3,49	1,10	0,31	23,8	0,57	0,13	0,23	1,20	0,62	0,51
6	100	3,64	0,95	0,26	20,6	0,58	0,12	0,21	1,16	0,66	0,57
7	толуол	3,28	1,31	0,40	28,6	0,44	0,26	0,59	1,15	0,67	0,58

Согласно данным, полученным в ходе экспериментов в случае экстракции реагентом НБЭА-0 значения  $D_{Ga}$  уменьшается с 2,29 до 0,92 при увеличении содержания н-октанола в смеси разбавителей. Когда экстрагентом выступал НБЭА-2 значительных изменений в извлечении галлия не наблюдали при различном содержании н-октанола в разбавителе: значения  $D_{Ga}$  почти всегда равны 0,31, и лишь при 90%-ном содержании октанола падает до 0,26. Такое уменьшение  $D_{Ga}$  вызвано блокированием гидроксильных групп экстрагента гидроксильными группами н-октанола, которое можно объяснить образованием водородных связей между активными группами экстрагента и разбавителя. Это

приводит к падению способности образования экстракта в зоне реакции, вследствие чего извлечение галлия несколько подавляется. При использовании чистого октана в качестве разбавителя без добавок н-октанола при экстракции галлия в случае обоих экстрагентов расслаивание фаз в системах происходило крайне медленно.

В случае экстракции алюминия при исследовании влияния разбавителей полученные зависимости проявляют обратную тенденцию, чем аналогичные зависимости, полученные при изучении экстракции галлия (рисунки 12, 13 и таблицы 9, 10). В случае использования НБЭА-0  $D_{Al}$  увеличивается от 0,5 до 2,0 с ростом содержания октанола в смеси разбавителей октан – октанол. А для НБЭА-2, значения  $D_{Al}$  увеличивались от 0,23 до 1,29.

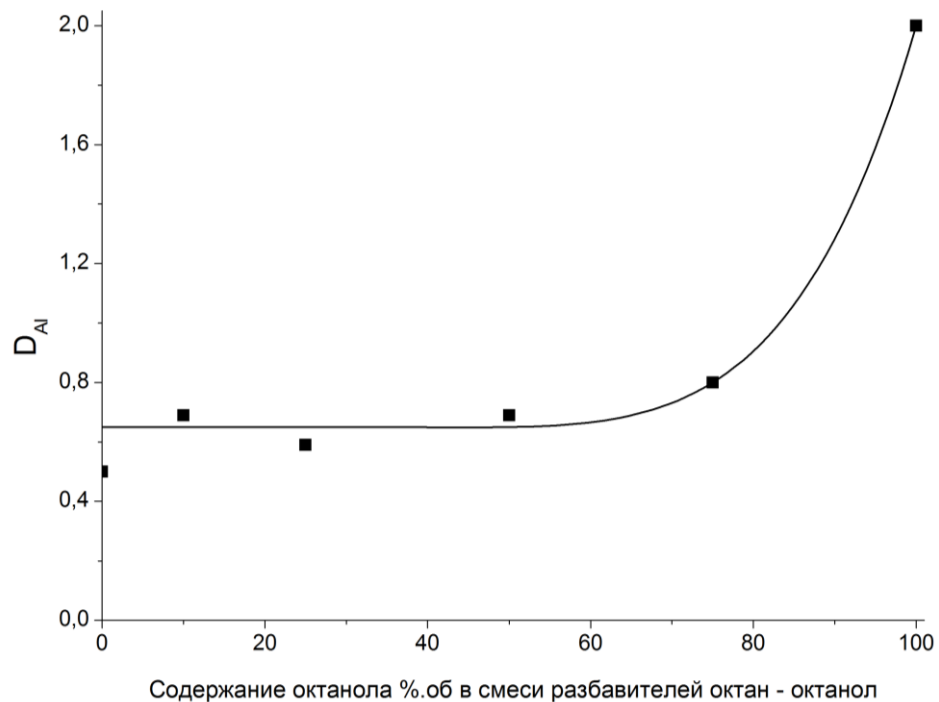


Рисунок 12 – Зависимость коэффициента распределения алюминия от состава разбавителя при экстракции 0,1 М НБЭА-0.

Таблица 9 – Влияние состава разбавителя на экстракцию алюминия НБЭА-0.  
 Состав исходных растворов:  $C_{Al}^{исх} = 5,00$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 1,00$  моль/л,  $C_{карб} = 1,51$  моль/л. Экстрагент - 0,1 М НБЭА-0.

№	Содержание октанола в разбавителе, % об.	$X_{Al}$ , ммоль/л	$Y_{Al}$ , ммоль/л	$D_{Al}$	$E_{Al}$ , %	$X_{ку}$ , моль/л	$Y_{ку}$ , моль/л	$D_{ку}$	$X_{карб}$ , моль/л	$Y_{карб}$ , моль/л	$D_{карб}$
1	0	3,33	1,67	0,50	33,3	0,9	0,1	0,11	1,31	0,20	0,15
2	10	2,96	2,04	0,69	40,7	0,9	0,1	0,11	1,31	0,20	0,15
3	25	3,14	1,85	0,59	37,0	0,8	0,2	0,25	1,21	0,30	0,25
4	50	2,95	2,04	0,69	40,7	0,9	0,1	0,11	1,31	0,20	0,15
5	75	2,81	2,22	0,80	44,4	0,8	0,2	0,25	1,31	0,20	0,15
6	100	1,67	3,34	2,00	66,7	0,9	0,1	0,11	1,31	0,20	0,15
7	толуол	1,30	3,71	2,86	74,1	0,8	2,1	0,25	1,46	0,05	0,04

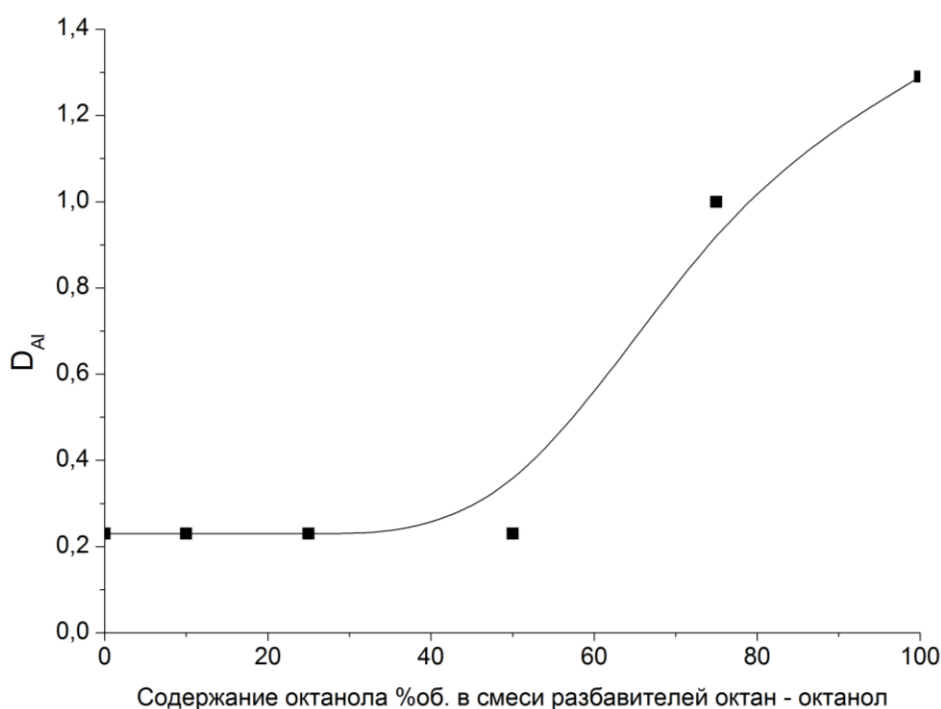


Рисунок 13 – Зависимость коэффициента распределения алюминия от состава разбавителя при экстракции 0,1 М НБЭА-2.

Таблица 10 – Влияние состава разбавителя на экстракцию алюминия 0,1 М НБЭА-2. Состав исходных растворов:  $C_{Al}^{исх} = 5,93$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 1,00$  моль/л,  $C_{карб} = 1,51$  моль/л.

№	Содержание октанола в разбавителе, % об.	$X_{Al}$ , ммоль/л	$Y_{Al}$ , ммоль/л	$D_{Al}$	$E_{Al}$ , %
1	0	4,81	1,11	0,23	18,8
2	10	4,81	1,11	0,23	18,8
3	25	4,81	1,11	0,23	18,8
4	50	4,81	1,11	0,23	18,8
5	75	2,96	2,96	1,00	50,0
6	100	2,59	3,33	1,29	56,3
7	толуол	1,48	4,44	3,00	75,0

При использовании толуола в качестве разбавителя экстрагентов были получены следующие данные:  $D_{Ga} = 2,02$ ,  $D_{Al} = 2,90$  при использовании в качестве экстрагента НБЭА-0, и также  $D_{Ga} = 0,40$ ,  $D_{Al} = 2,00$  - НБЭА-2.

Учитывая относительную токсичность толуола, а также тот факт, что в промышленности традиционным разбавителем многих экстрагентов является технический керосин, мы рекомендуем использовать в качестве разбавителей н-октан с 25% об. добавкой н-октанола.

### 3.1.3. Влияние концентрации экстрагента

Для определения влияния концентрации экстрагента на извлечение галлия и алюминия исследовали экстракцию металлов из индивидуальных растворов реагентами НБЭА-0 и НБЭА-2 с концентрациями в диапазоне 0,10 – 0,90 моль/л для галлия и 0,05 – 0,35 моль/л для алюминия (рисунки 14, 15 и таблицы 11, 12).

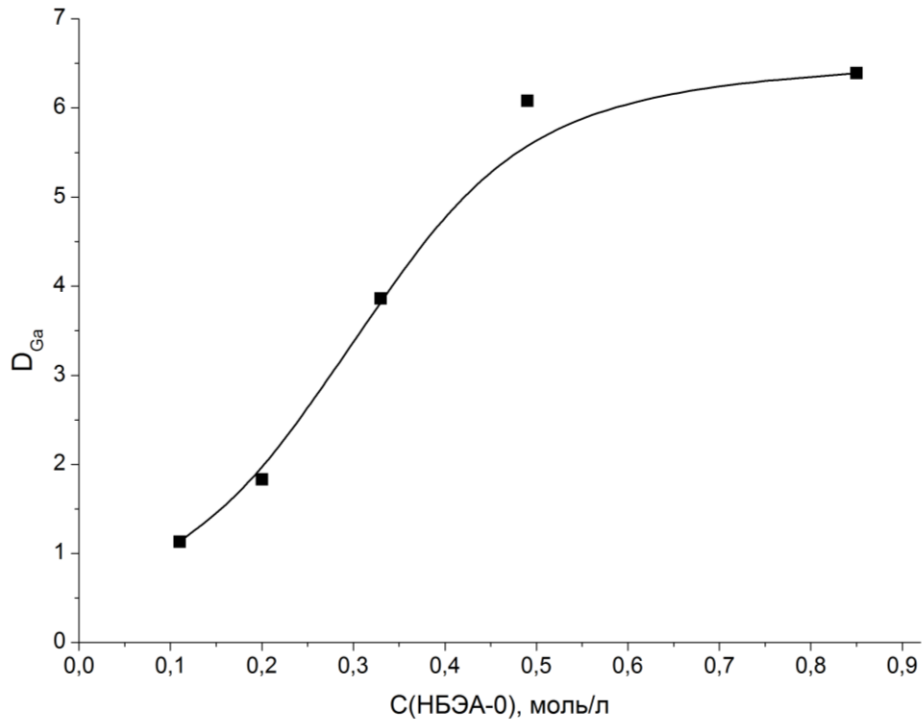


Рисунок 14 – Влияние концентрации НБЭА-0 на коэффициент распределения галлия.

Таблица 11 – Влияние концентрации НБЭА-0 на экстракцию галлия.

$C_{Ga}^{исх} = 3,40$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,77$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 1,57$  моль/л.

№	$C_{NBЭА-0}$ , моль/л	$X_{Ga}$ , ммоль/л	$Y_{Ga}$ , ммоль/л	$D_{Ga}$	$E_{Ga}$ , %	$X_{ку}$ , моль/л	$Y_{ку}$ , моль/л	$D_{ку}$
1	0,11	1,60	1,81	1,13	53,1	0,54	0,23	0,43
2	0,20	1,20	2,20	1,83	64,7	0,47	0,30	0,64
3	0,33	0,70	2,70	3,86	79,4	0,40	0,37	0,93
4	0,49	0,48	2,92	6,08	85,9	0,30	0,47	1,57
5	0,85	0,46	2,94	6,39	86,5	0,30	0,47	1,57

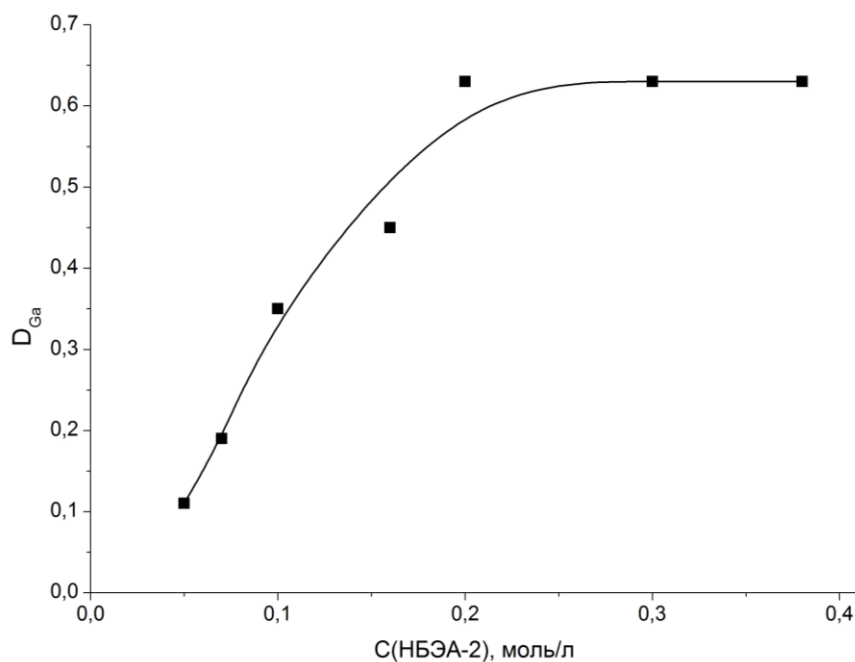


Рисунок 15 – Влияние концентрации НБЭА-2 на коэффициент распределения галлия.

Таблица 12 – Влияние концентрации НБЭА-2 на экстракцию галлия.  
 $C_{Ga}^{исх} = 4,45$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,80$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 1,86$  моль/л.

№	$C_{НБЭА-2}$ , ммоль/л	$X_{Ga}$ , ммоль/л	$Y_{Ga}$ , ммоль/л	$D_{Ga}$	$E_{Ga}$ , %	$X_{ку}$ , моль/л	$Y_{ку}$ , моль/л	$D_{ку}$	$X_{карб}$ , моль/л	$Y_{карб}$ , моль/л	$D_{карб}$
1	0,05	4,02	0,43	0,11	9,68	0,71	0,09	0,13	1,85	0,01	0,01
2	0,07	3,73	0,72	0,19	16,1	0,60	0,20	0,33	1,58	0,28	0,18
3	0,10	3,30	1,15	0,35	25,8	0,74	0,06	0,08	1,69	0,18	0,10
4	0,16	3,16	1,43	0,45	31,3	0,59	0,22	0,37	1,49	0,37	0,25
5	0,20	2,73	1,72	0,63	38,7	0,80	0,00	–	2,10	–	–
6	0,30	2,73	1,72	0,63	38,7	0,80	0,00	–	1,89	–	–
7	0,38	2,73	1,72	0,63	38,7	0,70	0,10	0,14	1,79	0,07	0,04

Из полученных данных видно, что наиболее эффективными концентрациями реагента для извлечения галлия являются 0,89 моль/л для НБЭА-0 и 0,30 моль/л для НБЭА-2, то есть, наблюдается прямая зависимость между концентрацией реагента и значениями  $D_{Ga}$ .

Согласно рисункам 16, 17 и таблицам 13, 14 для алюминия также оптимальными концентрациями экстрагентов являются максимальные из выбранного диапазона концентрации (0,35 моль/л) для обоих экстрагентов.

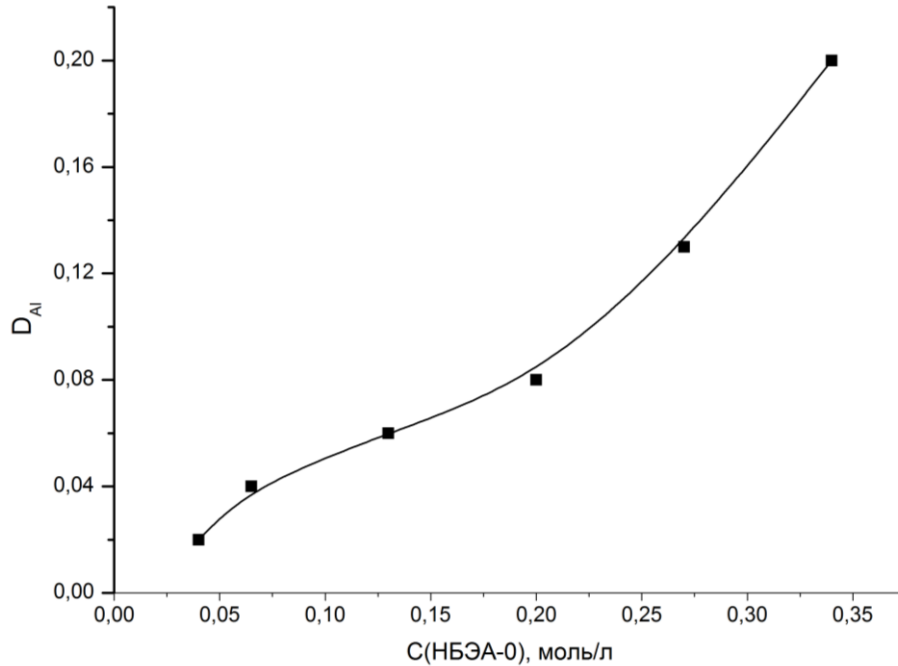


Рисунок 16 – Влияние концентрации НБЭА-0 на коэффициент распределения алюминия.  $C_{Al} = 9,63$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 1,10$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 1,81$  моль/л.

Таблица 13 – Влияние концентрации НБЭА-0 на экстракцию алюминия.  $C_{Al} = 9,63$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 1,10$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 1,81$  моль/л.

№	С <sub>НБЭА-0</sub> , моль/л	X <sub>Al</sub> , ммоль/л	Y <sub>Al</sub> , ммоль/л	D <sub>Al</sub>	E <sub>Al</sub> %	X <sub>ку</sub> , моль/л	Y <sub>ку</sub> , моль/л	D <sub>ку</sub>	X <sub>карб</sub> , моль/л	Y <sub>карб</sub> , моль/л	D <sub>карб</sub>
1	0,04	9,44	0,19	0,02	1,92	1,00	0,10	0,10	1,77	0,04	0,02
2	0,07	9,26	0,37	0,04	3,85	1,00	0,10	0,10	1,61	0,20	0,12
3	0,13	9,07	0,56	0,06	5,77	1,00	0,10	0,10	1,77	0,04	0,02
4	0,20	8,89	0,74	0,08	7,69	1,05	0,05	0,05	1,66	0,15	0,09
5	0,27	8,52	1,11	0,13	11,5	1,00	0,10	0,10	1,72	0,09	0,06
6	0,34	8,00	1,63	0,20	16,9	0,95	0,15	0,16	1,61	0,20	0,12

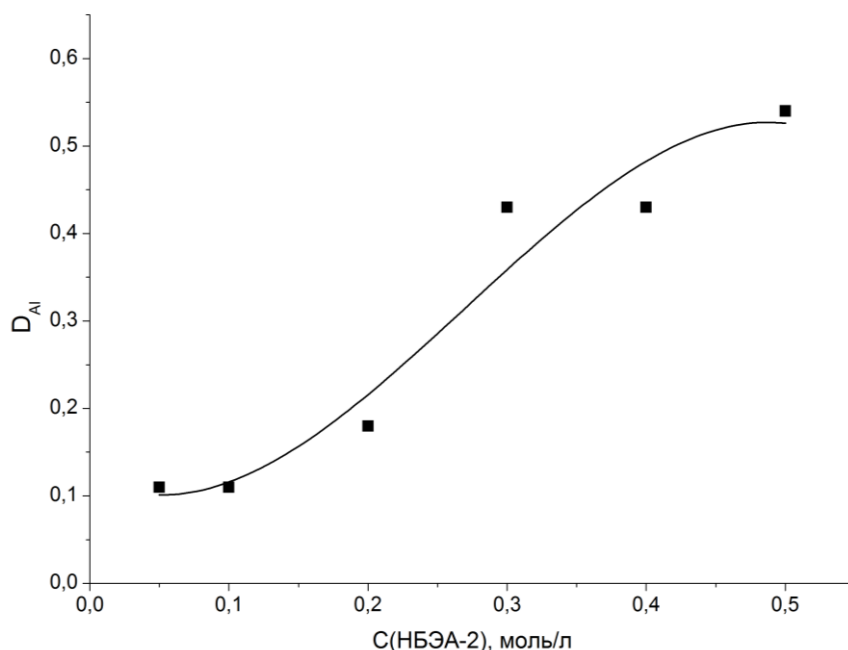


Рисунок 17 – Влияние концентрации НБЭА-2 на коэффициент распределения алюминия.  $C_{Al} = 7,41$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 1,10$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 1,80$  моль/л.

Таблица 14 – Влияние концентрации НБЭА-2 на экстракцию алюминия.  $C_{Al} = 7,41$  ммоль/л,  $1,10$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 1,80$  моль/л.

№	$C_{НБЭА-2}$ , моль/л	$X_{Al}$ , ммоль/л	$Y_{Al}$ , ммоль/л	$D_{Al}$	$E_{Al}$ , %
1	0,05	6,67	0,74	0,11	10,0
2	0,10	6,67	0,74	0,11	10,0
3	0,20	6,30	1,11	0,18	15,0
4	0,30	5,19	2,22	0,43	30,0
5	0,40	5,19	2,22	0,43	30,0
6	0,50	4,81	2,59	0,54	35,0

Стоит отметить, более высокие значения  $D_{Ga}$  ( $E_{Ga}$ ) для НБЭА-0 по сравнению с НБЭА-2. Возможно это связано с различием в строении экстрагентов. Оба реагента являются хелатообразующими: в комплексообразовании, как правило, принимает участие гидроксильная группа фенола, а также атом азота, обеспечивающий дополнительную координацию. Было бы логичным предсказать взаимное влияние ароматического ядра и аминогруппы друг на друга, а именно проявление положительного мезомерного эффекта (+M) атома азота, уменьшающего кислотные свойства гидроксила за счет



повышения электронной плотности бензольного кольца. Однако данный эффект нивелируется стоящей между ними метиленовой группой [96]. Таким образом, гидроксильные группы фенола в обоих экстрагентах скорее всего обладают одинаковой электронной плотностью. В свою очередь, электронная плотность на атоме азота обуславливается влиянием двух гидроксоэтильных групп в молекуле НБЭА-0. В случае же НБЭА-2 влияют как гидроксоэтильная, так и метильная группы, но последняя, в свою очередь, оказывает положительный индуктивный эффект (+I) на атом азота, повышая его электроотрицательность. По всей видимости, атом азота в молекуле НБЭА-2 будет обладать большей электроотрицательностью, чем в молекуле НБЭА-0. Поскольку изучаемые металлы в поташных маточных растворах присутствует в виде тетрагаллат/тетраалюминат ионов, то атом азота в молекуле НБЭА-0 будет сильнее координировать анион металла, чем азот реагента НБЭА-2. Отсюда реагент НБЭА-0 должен проявлять несколько лучшую экстракционную способность, что и наблюдали в эксперименте.

#### **3.1.4. Влияние концентрации каустической щелочи**

Важным фактором, влияющим на процесс экстракции галлия и алюминия является концентрация каустической щелочи в исходном водном растворе. Ведь в зависимости от щелочности водной фазы будут меняться формы существования металлов в растворе, что непосредственно повлияет на их извлечение. При исследовании зависимости экстракции галлия 0,1 М растворами НБЭА-0 и НБЭА-2 исходная концентрация галлия составила 5,20 ммоль/л и 4,45 ммоль/л соответственно. Концентрация каустической щелочности изменялась в диапазоне 0,50 – 4,00 моль/л, а начальное содержание карбоната калия в водных растворах равно 2,32 ммоль/л. Экспериментальные данные представлены на рисунках 18, 19 и в таблицах 15, 16.

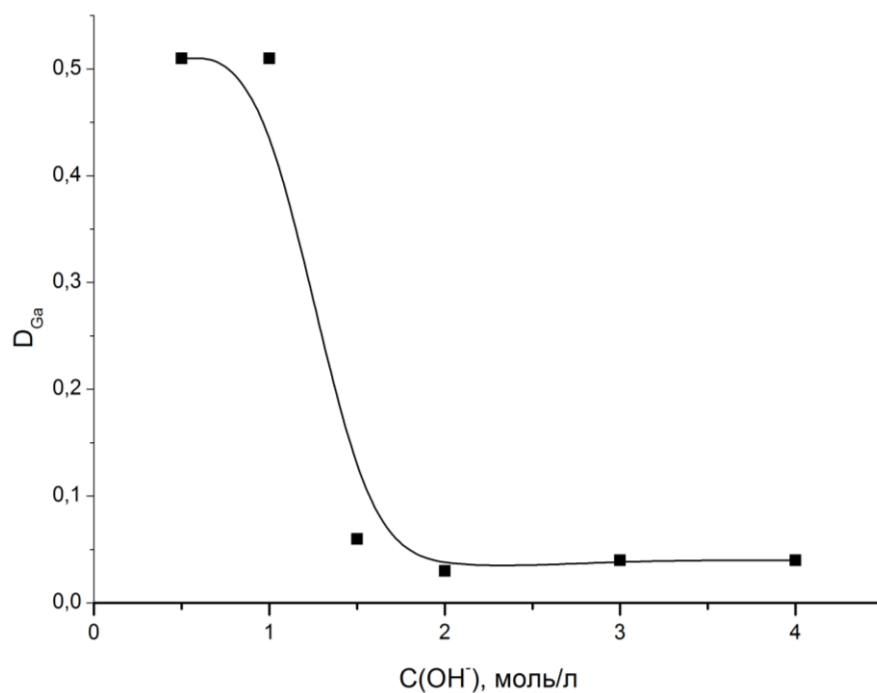


Рисунок 18 – Зависимость коэффициента распределения галлия от исходного содержания каустической щелочи в водной фазе при экстракции 0,1 М НБЭА-0.

Таблица 15 – Влияние исходного содержания каустической щелочи в водной фазе на извлечение галлия при экстракции - 0,1 М НБЭА-0.  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 5,20$  ммоль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 2,32$  моль/л.

№	$C_{\text{ку}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$X_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$Y_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$D_{\text{Ga}}$	$E_{\text{Ga}}$ , %	$X_{\text{ку}}$ , моль/л	$Y_{\text{ку}}$ , моль/л	$D_{\text{ку}}$
1	0,50	3,44	1,75	0,51	33,8	0,65	0,07	0,11
2	1,00	3,45	1,75	0,51	33,7	0,85	0,15	0,18
3	1,50	4,89	0,30	0,06	5,71	1,20	0,76	0,63
4	2,00	5,04	0,15	0,03	2,90	1,45	0,97	0,67
5	3,00	5,00	0,20	0,04	3,85	2,05	1,40	0,68
6	4,00	5,70	0,20	0,04	3,39	2,70	1,45	0,54

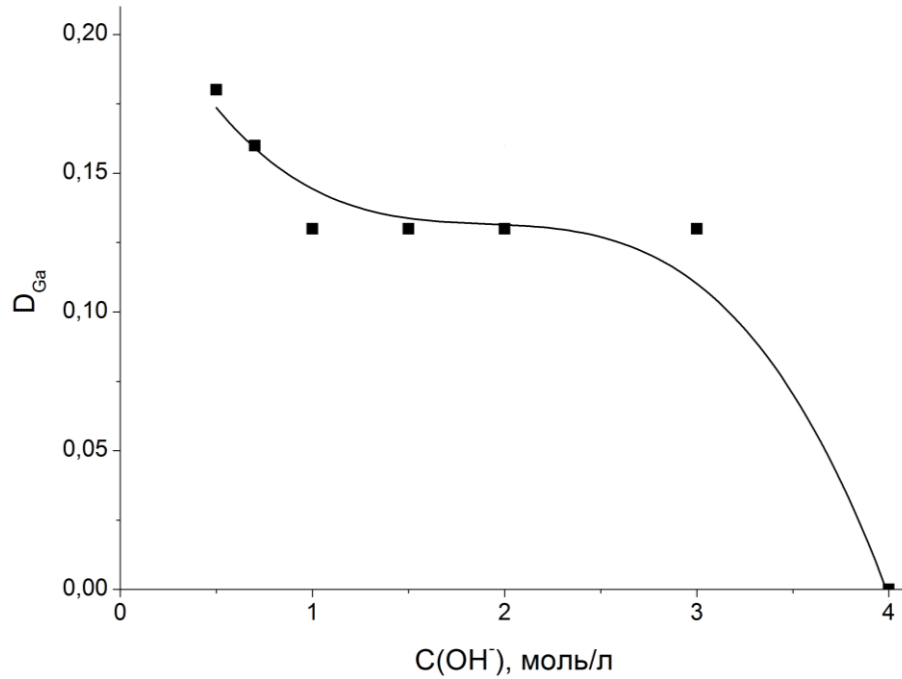


Рисунок 19 – Зависимость коэффициента распределения галлия от исходного содержания каустической щелочи в водной фазе при экстракции 0,1 М НБЭА-2.

Таблица 16 – Влияние исходного содержания каустической щелочи в водной фазе на извлечение галлия при экстракции - 0,1 М НБЭА-2.  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 4,45$  ммоль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 2,32$  моль/л.

№	$C_{\text{ку}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$X_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$Y_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$D_{\text{Ga}}$	$E_{\text{Ga}}$ , %	$X_{\text{ку}}$ , моль/л	$Y_{\text{ку}}$ , моль/л	$D_{\text{ку}}$	$X_{\text{карб}}$ , моль/л	$Y_{\text{карб}}$ , ммоль/л	$D_{\text{карб}}$
1	0,5	3,16	0,57	0,18	15,4	—	—	—	1,85	0,47	0,26
2	0,7	3,23	0,50	0,16	13,5	0,61	0,03	0,08	1,37	0,95	0,69
3	1,0	3,30	0,43	0,13	11,5	0,39	0,09	0,27	—	—	—
4	1,5	3,30	0,43	0,13	11,5	—	—	—	—	—	—
5	2,0	3,30	0,43	0,13	11,5	0,37	0,05	0,14	2,26	0,07	0,03
6	3,0	3,30	0,43	0,13	11,5	0,33	0,09	0,27	2,14	0,18	0,09
7	4,0	3,73	0,00	0,00	0,00	0,35	0,07	0,20	2,15	0,18	0,08

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что НБЭА-0 эффективнее НБЭА-2 для экстракции галлия при исходной концентрации щелочи до 1М. При дальнейшем повышении щелочности раствора происходит уменьшение извлечения галлия с 15,4 % до 0,00 %.

При изучении влияния каустической щелочности водной фазы на извлечение алюминия в качестве экстрагентов использовали 0,10 М растворы

НБЭА-0 и НБЭА-2. Экстракцию алюминия проводили из растворов, содержащих  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,50-4,00$  моль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 2,19$  моль/л и  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} = 2,96-4,80$  моль/л. Зависимость  $D_{\text{Al}}$  от исходной концентрации каустической щелочи водной фазы показана на рисунках 20, 21 и в таблицах 17, 18.

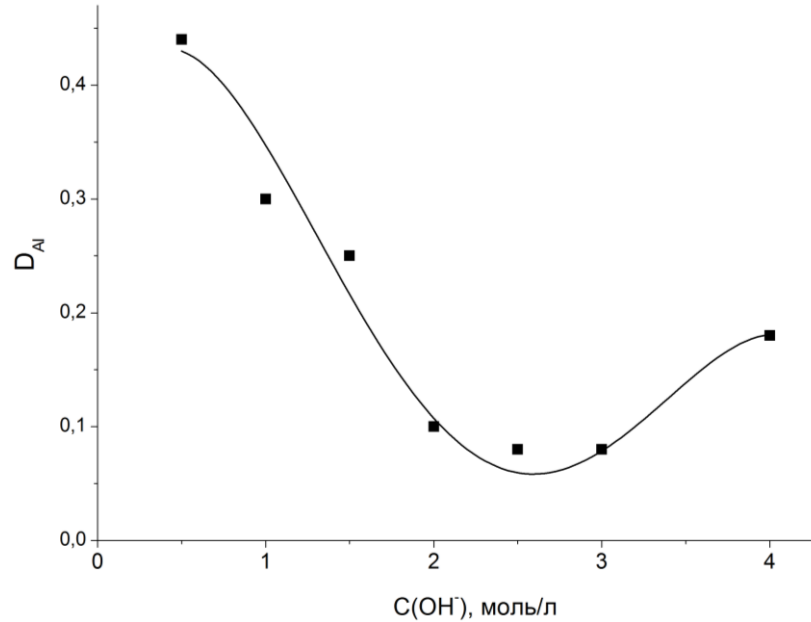


Рисунок 20 – Зависимость коэффициента распределения алюминия от исходного содержания каустической щелочи в водной фазе при экстракции 0,1 М НБЭА-0.

Таблица 17 – Влияние исходного содержания каустической щелочи в водной фазе на извлечение алюминия при экстракции - 0,1 М НБЭА-0.  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} = 4,81$  ммоль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 2,19$  моль/л.

№	$C_{\text{ку}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$X_{\text{Al}}$ , ммоль/л	$Y_{\text{Al}}$ , ммоль/л	$D_{\text{Al}}$	$E_{\text{Al}} \%$	$X_{\text{ку}}$ , моль/л	$Y_{\text{ку}}$ , моль/л	$D_{\text{ку}}$	$X_{\text{карб}}$ , моль/л	$Y_{\text{карб}}$ , моль/л	$D_{\text{карб}}$
1	0,5	3,33	1,48	0,44	30,8	1,45	0,05	0,03	2,12	0,10	0,05
2	1,0	3,70	1,11	0,30	23,1	1,35	0,1	0,07	2,07	0,10	0,05
3	1,5	3,85	0,96	0,25	23,1	1,55	0,1	0,06	2,26	0,05	0,02
4	2,0	4,37	0,44	0,10	3,85	1,55	0,35	0,23	2,31	0,05	0,02
5	2,5	4,44	0,37	0,08	7,69	–	–	–	2,36	0,10	0,04
6	3,0	4,44	0,37	0,08	7,69	3,10	0,1	0,03	2,31	0,15	0,07
7	4,0	4,07	0,74	0,18	15,4	3,75	0,05	0,01	2,12	0,10	0,05

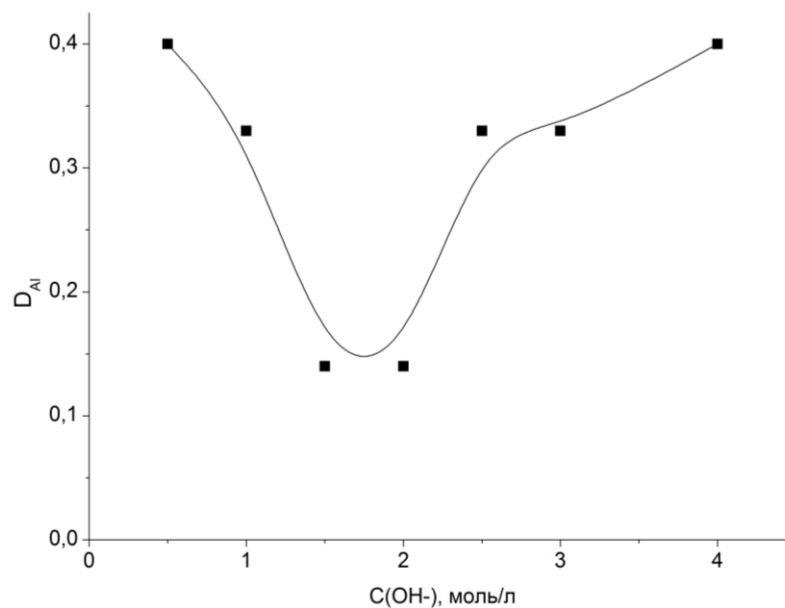


Рисунок 21 – Зависимость коэффициента распределения алюминия от исходного содержания каустической щелочи в водной фазе при экстракции 0,1 М НБЭА-2.  $C_{Al}^{исх} = 5,92$  ммоль/л,  $C_{карб}^{исх} = 2,19$  моль/л.

Таблица 18 – Влияние исходного содержания каустической щелочи в водной фазе на извлечение алюминия при экстракции 0,1 М НБЭА-2.  $C_{Al}^{исх} = 5,92$  ммоль/л,  $C_{карб}^{исх} = 2,19$  моль/л.

№	$C_{ку}^{исх}$ , М	$X_{Al}$ , ммоль/л	$Y_{Al}$ , ммоль/л	$D_{Al}$	$E_{Al}$ %
1	0,5	4,25	1,70	0,40	28,8
2	1,0	4,84	1,48	0,33	25,0
3	1,5	5,29	0,74	0,14	12,5
4	2,0	5,29	0,74	0,14	12,5
5	2,5	4,84	1,48	0,33	25,0
6	3,0	4,84	1,48	0,33	25,0
7	4,0	4,25	1,70	0,40	28,8

Как видно из экспериментальных данных, зависимости носят аналогичный характер. Оба экстрагента извлекает алюминий в широком диапазоне концентраций каустической щелочи, максимальные значения  $E_{Al}$  составляют ~28-30 %. Максимальные значения  $D_{Al}$  соответствуют 0,5 моль/л и 4,0 моль/л NaOH для обоих экстрагентов.

### 3.1.5. Влияние концентрации карбоната калия

Состав водных растворов определяет не только концентрация каустической щелочи, но и концентрация карбонатной. Известно, что поташные маточные растворы могут содержать до 500 г/л карбоната калия. Нами было определено его влияние на извлечение галлия и алюминия из индивидуальных растворов.

Экстракцию галлия проводили 0,1 М растворами экстрагентов из водных растворов следующего состава:  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 4,70$  ммоль/л в случае экстракции НБЭА-0 исходная концентрация каустической щелочи водных растворов колебалась от 1,18-1,62 моль/л, и  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 5,61$  ммоль/л в случае НБЭА-2, а исходная концентрация каустической щелочи была равна 1,44-1,82 моль/л., исходная концентрация карбоната калия изменялась в диапазоне 0,00 – 3,22 моль/л. Результаты эксперимента представлены на рисунках 22, 23 и в таблицах 19, 20.

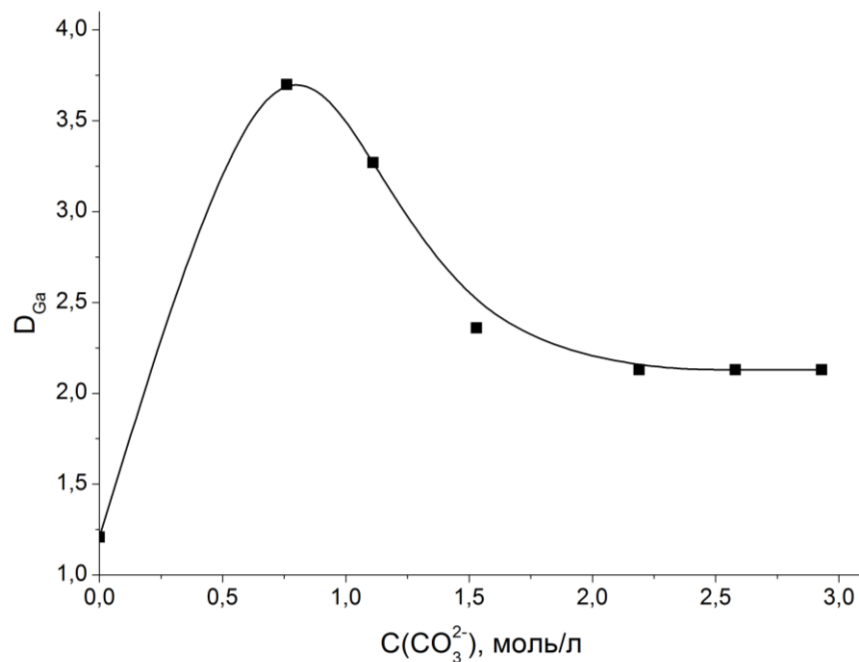


Рисунок 22 – Зависимость коэффициента распределения галлия от исходной концентрации карбоната калия в водной фазе при экстракции 0,1 М НБЭА-0.

Таблица 19 – Влияние исходного содержания карбоната калия в водной фазе на экстракцию галлия 0,1 М НБЭА-0.  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 4,70$  ммоль/л,  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 1,18-1,62$  моль/л.

№	$C_{\text{карб}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$X_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$Y_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$D_{\text{Ga}}$	$E_{\text{Ga}}$ , %	$X_{\text{ку}}$ , моль/л	$Y_{\text{ку}}$ , моль/л	$D_{\text{ку}}$
1	0,00	2,13	2,58	1,21	54,8	1,20	0,20	0,17
2	0,76	1,00	3,70	3,70	78,7	1,32	0,30	0,23
3	1,11	1,10	3,60	3,27	76,6	1,18	0,20	0,16
4	1,53	1,40	3,30	2,36	70,2	–	–	–
5	2,19	1,50	3,20	2,13	68,1	1,18	0,00	–
6	2,58	1,50	3,20	2,13	68,1	1,50	0,00	–
7	2,93	1,50	3,20	2,13	68,1	–	–	–

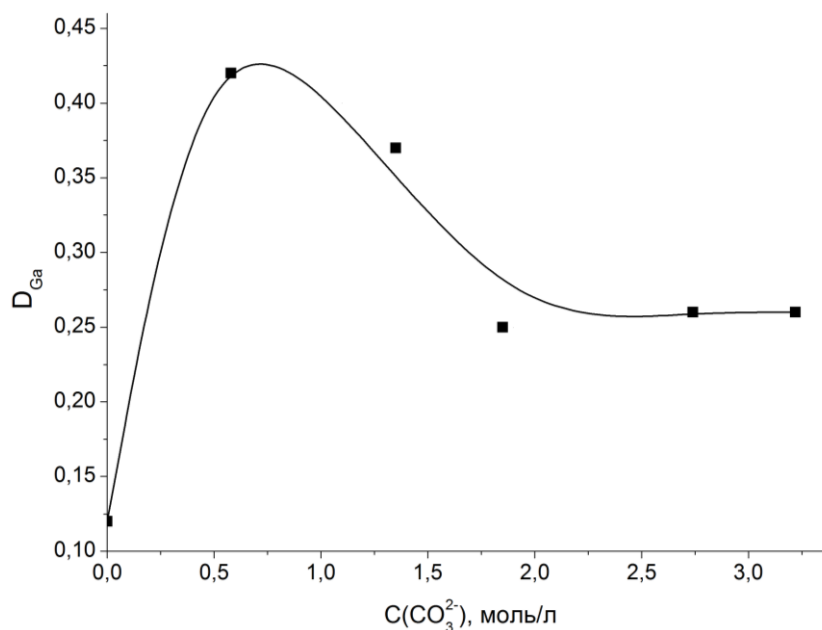


Рисунок 23 – Зависимость коэффициента распределения галлия от исходной концентрации карбоната калия в водной фазе при экстракции 0,1 М НБЭА-2.

Таблица 20 – Влияние исходного содержания карбоната калия в водной фазе на экстракцию галлия 0,1 М НБЭА-2.  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 5,61$  ммоль/л,  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 1,44-1,82$  моль/л.

№	$C_{\text{карб}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$X_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$Y_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$D_{\text{Ga}}$	$E_{\text{Ga}}$ , %	$X_{\text{ку}}$ , моль/л	$Y_{\text{ку}}$ , моль/л	$D_{\text{ку}}$
1	0,00	5,01	0,60	0,12	10,7	0,78	0,70	0,90
2	0,58	3,94	1,66	0,42	29,6	1,09	0,44	0,40
3	1,35	4,10	1,52	0,37	27,0	1,21	0,20	0,17
4	1,85	4,48	1,13	0,25	20,2	1,35	–	–
5	2,74	4,45	1,16	0,26	20,7	1,42	–	–
6	3,22	4,44	1,16	0,26	20,6	1,82	–	–

При экстракции галлия максимальное значение  $D_{\text{Ga}} = 3,7$  в случае экстракции НБЭА-0 и  $D_{\text{Ga}} = 0,42$  в случае НБЭА-2 соответствуют концентрациям карбоната калия 0,58-0,76 моль/л, что соотносится с его средним содержанием в поташных маточных растворах.

В случае экстракции алюминия экстракцию проводили также растворами НБЭА-0 и НБЭА-2 с концентрацией 0,1 моль/л (рисунки 24, 25, таблицы 21, 22). Содержание алюминия в исходных растворах составляло 11,7 ммоль/л при экстракции НБЭА-0 и 5,18 – 7,77 ммоль/л при экстракции НБЭА-2, исходное содержание каустической щелочи варьировалось в диапазоне 1,3-1,8 моль/л при экстракции НБЭА-0, при экстракции НБЭА-2  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,9-1,1$  моль/л в водной фазе. Исходная концентрация карбоната калия изменялась в диапазоне 0,36 – 3,73 моль/л.

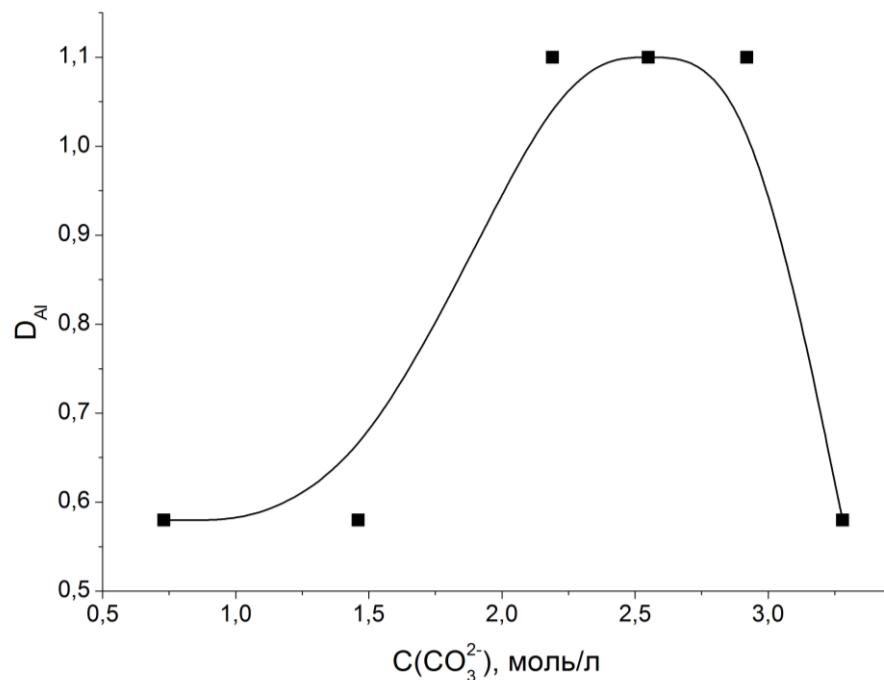


Рисунок 24 – Зависимость коэффициента распределения алюминия от исходной концентрации карбоната калия в водной фазе при экстракции 0,1 М НБЭА-0.



Таблица 21 – Влияние исходного содержания карбоната калия в водной фазе на экстракцию алюминия 0,1 М НБЭА-0.  $C_{Al}^{исх} = 5,85$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 1,3-1,8$  моль/л.

№	$C_{карб}^{исх}$ , ммоль/л	$X_{Al}$ , ммоль/л	$Y_{Al}$ , ммоль/л	$D_{Al}$	$E_{Al}$ , %	$X_{ку}$ , ммоль/л	$Y_{ку}$ , ммоль/л	$D_{ку}$
1	0,73	3,67	2,13	0,58	36,5	–	–	–
2	1,46	3,67	2,13	0,58	36,5	1,25	0,05	0,04
3	2,19	2,77	3,05	1,10	52,4	1,25	0,05	0,04
4	2,55	2,77	3,05	1,10	52,4	1,25	0,05	0,04
5	2,92	2,77	3,05	1,10	52,4	1,20	0,05	0,04
6	3,28	3,67	2,13	0,58	36,5	1,35	0,10	0,07
7	3,73	3,67	2,13	0,58	36,5	1,75	0,05	0,1

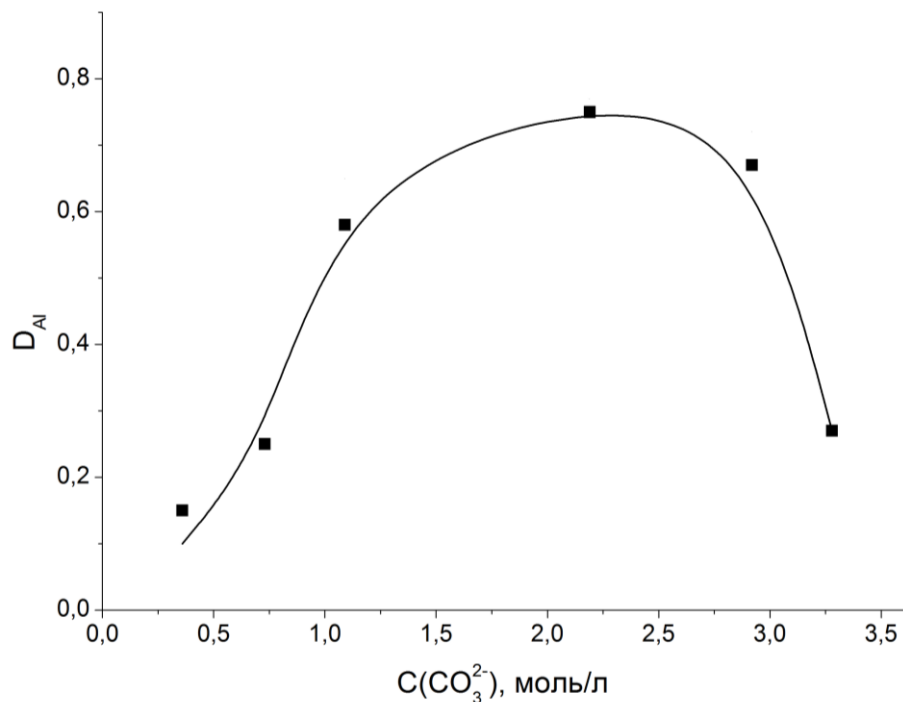


Рисунок 25 – Зависимость коэффициента распределения алюминия от исходной концентрации карбоната калия в водной фазе при экстракции 0,1 М НБЭА-2.

Таблица 22 – Влияние исходного содержания карбоната калия в водной фазе на экстракцию алюминия 0,1 М НБЭА-2.  $C_{Al}^{исх} = 5,55-7,77$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,9-1,1$  моль/л.

№	$C_{карб}^{исх}$ , моль/л	$X_{Al}$ , ммоль/л	$Y_{Al}$ , ммоль/л	$D_{Al}$	$E_{Al}$ , %	$X_{ку}$ , моль/л	$Y_{ку}$ , моль/л	$D_{ку}$
1	0,36	4,81	0,74	0,15	13,3	0,97	0,09	0,09
2	0,73	4,44	1,11	0,25	20,0	0,87	0,08	0,09
3	1,09	4,44	2,59	0,58	36,8	0,91	0,09	0,10
4	2,19	4,44	3,33	0,75	42,9	0,99	0,11	0,11
5	2,92	3,33	2,22	0,67	40,0	0,78	0,12	0,15
6	3,28	4,07	1,11	0,27	21,4	0,90	0,10	0,11

Зависимости коэффициента распределения алюминия от содержания карбоната калия в водном растворе имеют характер, схожий с подобными зависимостями для галлия. Однако максимальное извлечение алюминия происходит при концентрации карбоната калия ~2-3 М, в то время как для галлия это значения не превышает 1 М. На это различие стоит обратить внимание при подборе условий извлечения металлов и их разделения из совместных щелочно-карбонатных растворов.

### 3.1.6. Определение соотношения галлий:экстрагент в экстракте методом сдвига равновесия

Для определения состава экстрагируемого комплекса использовали 2 взаимоподтверждающих метода: метод изомолярных серий и метод сдвига равновесия. По методу сдвига равновесия, для определения соотношения металл : реагент в экстрагируемом комплексе исследовали зависимость логарифма коэффициента распределения металла от логарифма равновесной концентрации экстрагента при постоянстве всех других параметров экстракционной системы (уравнение 19). Угловым коэффициентом прямой (в 19 обозначен В) будет равен искомому соотношению реагент:металл.

$$\lg DM = A + B \lg [S], \quad (19)$$

Где:  $A$  – постоянная;  $[S]$  – равновесная концентрация экстрагента [97].

Была изучена экстракция галлия из раствора, содержащего 3,44 ммоль/л  $Ga$ , 0,7 моль/л каустической щелочи и 2,19 моль/л карбонатной, 0,10 – 0,90 М растворами НБЭА-0. В случае использования в качестве экстрагента НБЭА-2 - в диапазоне концентраций 0,05–0,40 М при следующем составе водной фазы:  $C_{Ga}^{исх} = 3,72$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,70$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 2,30$  моль/л. Результаты эксперимента в виде зависимости  $\lg D_{Ga}$  от  $\lg C_{НБЭА}$  приведены в таблицах 23, 24, а также. рисунках 26, 27.

Таблица 23 – Определение соотношений  $Ga : НБЭА-0$  в экстрагируемом комплексе методом сдвига равновесия.  $C_{Ga}^{исх} = 3,44$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,70$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 2,19$  моль/л.

№	$C_{НБЭА-0}$ , моль/л	$[C_{НБЭА-0}]$ , моль/л	$\lg[C_{НБЭА-0}]$	$X_{Ga}$ , ммоль/л	$Y_{Ga}$ , ммоль/л	$D_{Ga}$	$\lg D_{Ga}$
1	0,11	0,11	-0,97	1,60	1,80	1,13	0,05
2	0,20	0,20	-0,70	1,20	2,20	1,83	0,26
3	0,33	0,32	-0,48	0,70	2,70	3,86	0,59
4	0,49	0,48	-0,31	0,50	2,90	6,08	0,78
5	0,85	0,85	-0,07	0,40	3,07	7,68	0,89
6	0,89	0,87	-0,05	0,28	3,14	11,2	1,05

Таблица 24 – Определение соотношений  $Ga : НБЭА-2$  в экстрагируемом комплексе методом сдвига равновесия.  $C_{Ga}^{исх} = 4,45$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,70$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 2,30$  моль/л.

№	$C_{НБЭА-2}$ , моль/л	$[C_{НБЭА-2}]$ , моль/л	$\lg[C_{НБЭА-2}]$	$X_{Ga}$ , ммоль/л	$Y_{Ga}$ , ммоль/л	$D_{Ga}$	$\lg D_{Ga}$
1	0,05	0,05	-1,31	3,90	0,55	0,14	-0,87
2	0,07	0,07	-1,16	3,73	0,72	0,19	-0,72
3	0,10	0,10	-1,01	3,30	1,15	0,35	-0,46
4	0,16	0,15	-0,80	3,16	1,29	0,41	-0,39
5	0,20	0,18	-0,71	2,91	1,54	0,53	-0,28
6	0,30	0,30	-0,53	2,70	1,75	0,65	-0,19
7	0,38	0,34	-0,42	2,54	1,83	0,75	-0,12

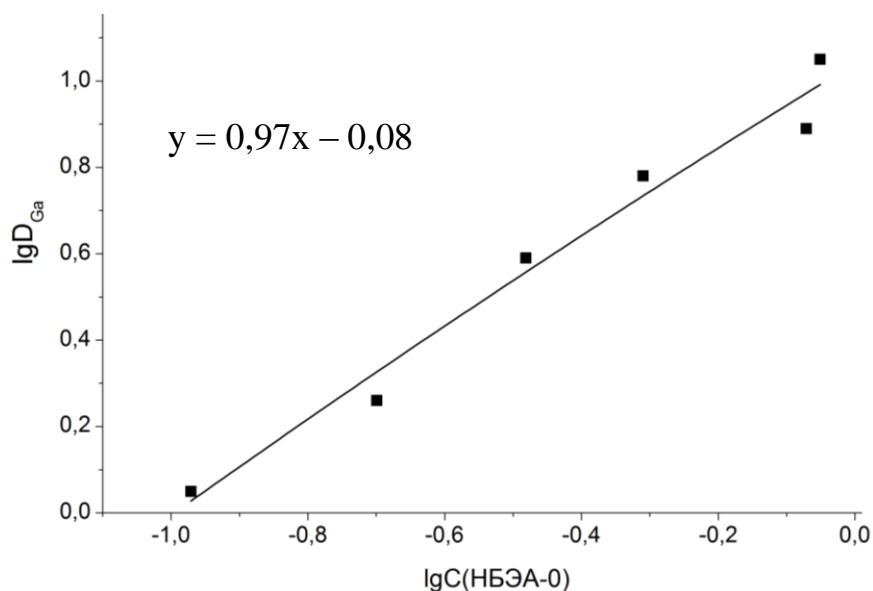


Рисунок 26 – Определение соотношений Ga : НБЭА-0 в экстрагируемом комплексе методом сдвига равновесия.

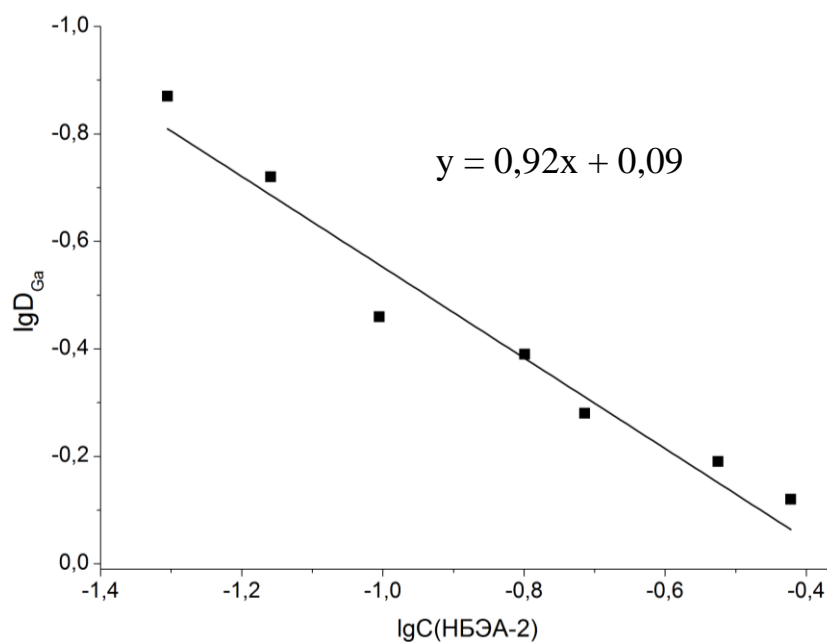


Рисунок 27 – Определение соотношений Ga : НБЭА-2 в экстрагируемом комплексе методом сдвига равновесия.

Полученные зависимости прямолинейны во всем изученном интервале концентраций экстрагентов, ее тангенс угла наклона составляет 0,97 и 0,92, т.е. соотношение галлий : экстрагент (НБЭА-0/НБЭА-2) в экстрагируемом комплексе равно 1:1.

### 3.1.7. Определение соотношения галлий:экстрагент в экстракте методом изомолярных серий

Соотношения Ga : экстрагент (НБЭА-0/ НБЭА-2), полученные по методу сдвига равновесия, были подтверждены методом изомолярных серий, который заключается в исследовании экстракционной зависимости (а именно показателя - коэффициента распределения галлия) для нескольких систем, в которых меняется мольное соотношение двух компонентов (экстрагента и галлия), но с постоянной суммарной концентрацией обоих. По максимуму на полученной зависимости можно определить мольное соотношение реагентов друг к другу.

В случае взаимодействия Ga и НБЭА-0 полученная зависимость (рисунок 28, таблица 25) свидетельствует о том, что максимальное значение  $D_{Ga} = 0,32$  соответствует молярному соотношению Ga : НБЭА-0 равному 1:1.

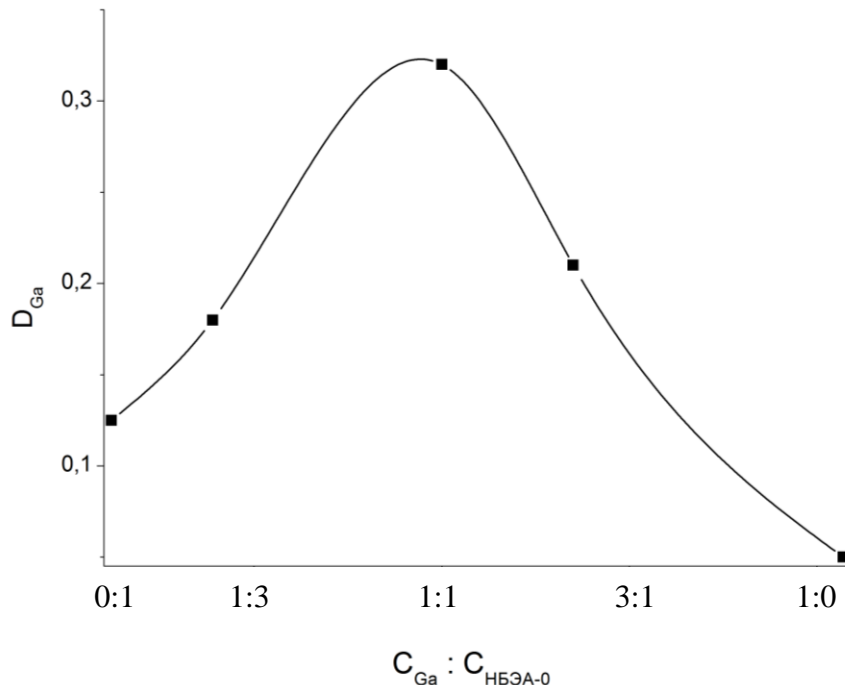


Рисунок 28 – Определение соотношений Ga : НБЭА-0 в экстрагируемом комплексе методом изомолярных серий.

Таблица 25 – Определение соотношения Ga : НБЭА-0 в экстрагируемом комплексе методом изомолярных серий.  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,7$  моль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 1,10$  моль/л.

№	$C_{\text{Ga}}^{\text{исх}}$ , ммоль/л	$C_{\text{НБЭА-0}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$X_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$Y_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$D_{\text{Ga}}$
1	9,00	78,0	8,00	1,00	0,125
2	26,0	67,0	22,0	4,00	0,18
3	41,0	53,0	31,0	10,0	0,32
4	46,0	34,0	38,0	8,00	0,21
5	56,0	27,0	53,0	3,00	0,05

Зависимость, отражающая взаимодействие Ga и НБЭА-2 (рисунок 29, таблица 26), имеет максимум, соответствующий  $D_{\text{Ga}} = 0,16$ , который приходится на молярное соотношение Ga:НБЭА-2 равное 1:1, как и в случае с НБЭА-0.

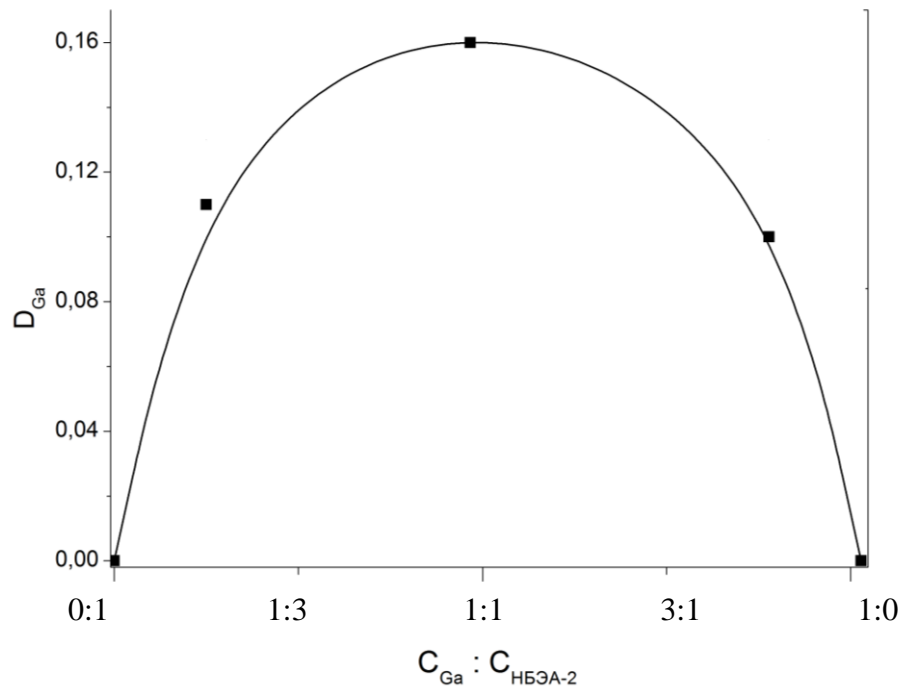


Рисунок 29 – Определение соотношения Ga : НБЭА-2 в экстрагируемом комплексе методом изомолярных серий.

Таблица 26 – Определение соотношения Ga : НБЭА-2 в экстрагируемом комплексе методом изомолярных серий.  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,70$  моль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 1,10$  моль/л.

№	$C_{\text{Ga}}^{\text{исх}}$ , ммоль/л	$C_{\text{НБЭА-2}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$X_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$Y_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$D_{\text{Ga}}$
1	3,00	8,00	3,00	0,00	0,11
2	6,00	5,00	5,00	1,00	0,16
3	8,00	3,00	7,00	1,00	0,10

Полученные методом сдвига равновесия и методом изомолярных серий соотношения Ga : экстрагент в экстрагируемых комплексах были подтверждены также методом насыщения.

0,1 М раствор НБЭА-0 в толуоле насыщали последовательным контактированием с водным раствором, содержащим:  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 4,30$  ммоль/л,  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,87$  моль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 2,19$  моль/л. Насыщение 0,1 М раствора НБЭА-2 в толуоле проводили последовательным контактированием с водным раствором, содержащим 48,48 ммоль/л галлия и 0,87 моль/л каустической щелочи и 2,19 моль/л – карбонатной.

Емкость экстрагентов в обоих случаях составила 0,08 моль галлия на 0,1 моль реагента, т.е. соотношение Ga : НБЭА-0/НБЭА-2 в экстрагируемом комплексе составило 1:1.

### **3.1.8. Определение соотношения алюминий:экстрагент в экстракте методом сдвига равновесия**

Для установления соотношения Al : НБЭА-0 и алюминий : НБЭА-2 в экстрагируемых комплексах была изучена экстракция алюминия из растворов, содержащих 9,48-9,81 ммоль/л Al и 6,92-7,08 ммоль/л Al, 0,04–0,34 М растворами НБЭА-0 и 0,05–0,50 М растворами НБЭА-2 соответственно. Водные растворы помимо алюминия содержали  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,80$  моль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 2,19$  ммоль/л. Результаты экспериментов в виде зависимостей  $\lg D_{\text{Al}}$  от  $\lg C_{\text{НБЭА-0/ НБЭА-2}}$  приведены в таблицах 27, 28 и на рисунках 30, 31.

Таблица 27 – Определение соотношений Al : НБЭА-0 в экстрагируемом комплексе методом сдвига равновесия.  $C_{Al}^{исх} = 9,48-9,81$  ммоль/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,80$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 2,19$  моль/л.

№	$C_{НБЭА-0}$ , моль/л	$[C_{НБЭА-0}]$ , моль/л	$lg[C_{НБЭА-0}]$	$X_{Al}$ , ммоль/л	$Y_{Al}$ , ммоль/л	$D_{Al}$	$lgD_{Al}$
1	0,04	0,04	-1,46	9,44	0,37	0,04	-1,71
2	0,07	0,06	-1,26	9,26	0,37	0,04	-1,40
3	0,13	0,12	-0,94	9,07	0,74	0,08	-1,21
4	0,20	0,18	-0,74	8,89	0,74	0,08	-1,08
5	0,27	0,24	-0,62	8,52	1,11	0,13	-0,88
6	0,34	0,30	-0,53	8,00	1,48	0,19	-0,69

Таблица 28 – Определение соотношений Al : НБЭА-2 в экстрагируемом комплексе методом сдвига равновесия.  $C_{ку}^{исх} = 0,80$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 2,19$  моль/л.

№	$C_{Al}^{исх}$ , моль/л	$C_{НБЭА-0}^{исх}$ , моль/л	$X_{Al}$ , моль/л	$Y_{Al}$ , моль/л	$D_{Al}$
1	0,10	0,30	0,03	0,07	2,77
2	0,20	0,20	0,03	0,17	5,66
3	0,30	0,10	0,07	0,24	3,62

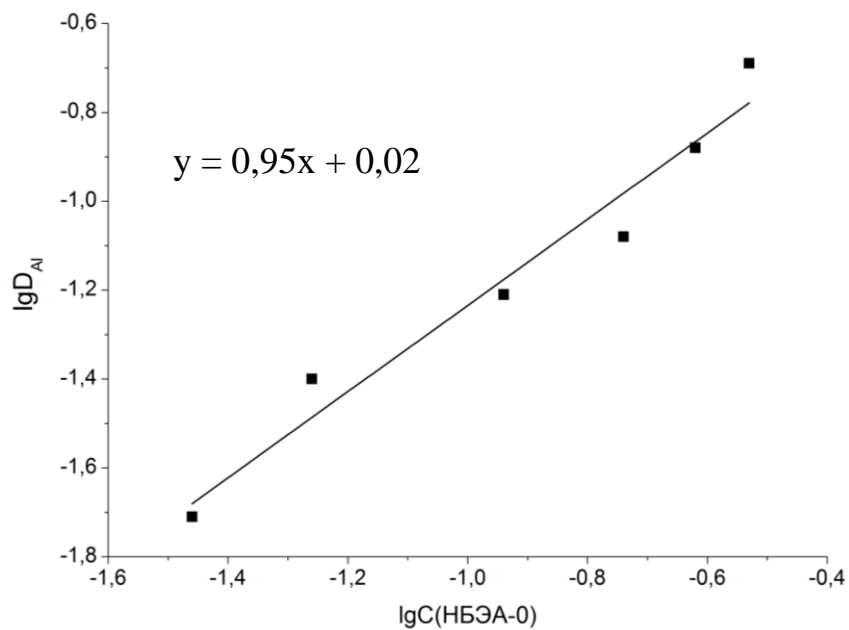


Рисунок 30 – Определение соотношений Al : НБЭА-0 в экстрагируемом комплексе методом сдвига равновесия.



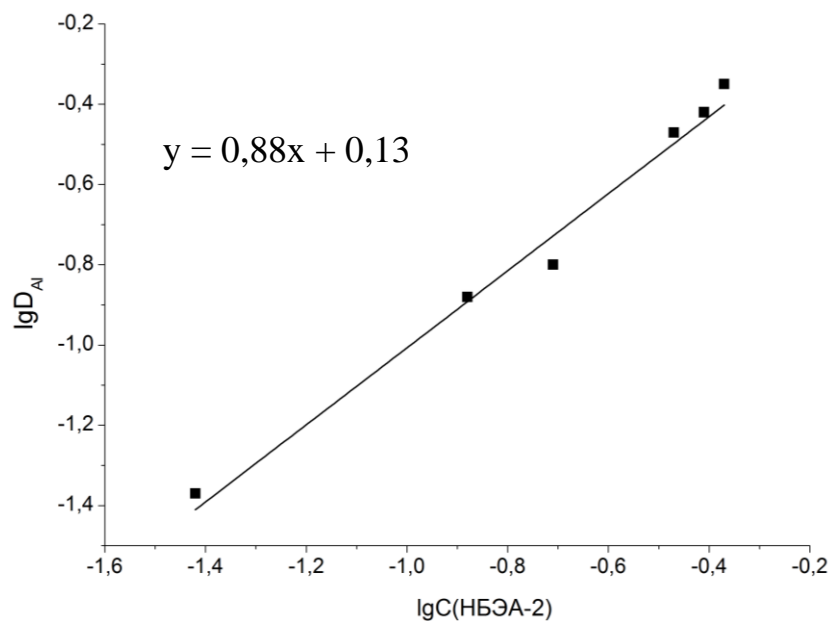


Рисунок 31 – Определение соотношений Al : НБЭА-2 в экстрагируемом комплексе методом сдвига равновесия.

Зависимости прямолинейны во всем изученном интервале концентраций экстрагентов, их тангенс угла наклона составляет 0,95 при экстракции НБЭА-0 и 0,88 - при НБЭА-2, т.е. соотношение Al : НБЭА-0/НБЭА-2 в экстрагируемых комплексах можно считать равным 1:1.

### 3.1.9. Определение соотношения алюминий:экстрагент в экстракте методом изомолярных серий

Соотношение Al : НБЭА-0/ НБЭА-2, полученное по методу сдвига равновесия, было подтверждено методом изомолярных серий.

Из представленных зависимостей (рисунки 32, 33, таблицы 29, 30) видно, что максимальное значение  $D_{\text{Al}}$  приходится на молярное соотношение Al : НБЭА-0/ НБЭА-2 равное 1:1.

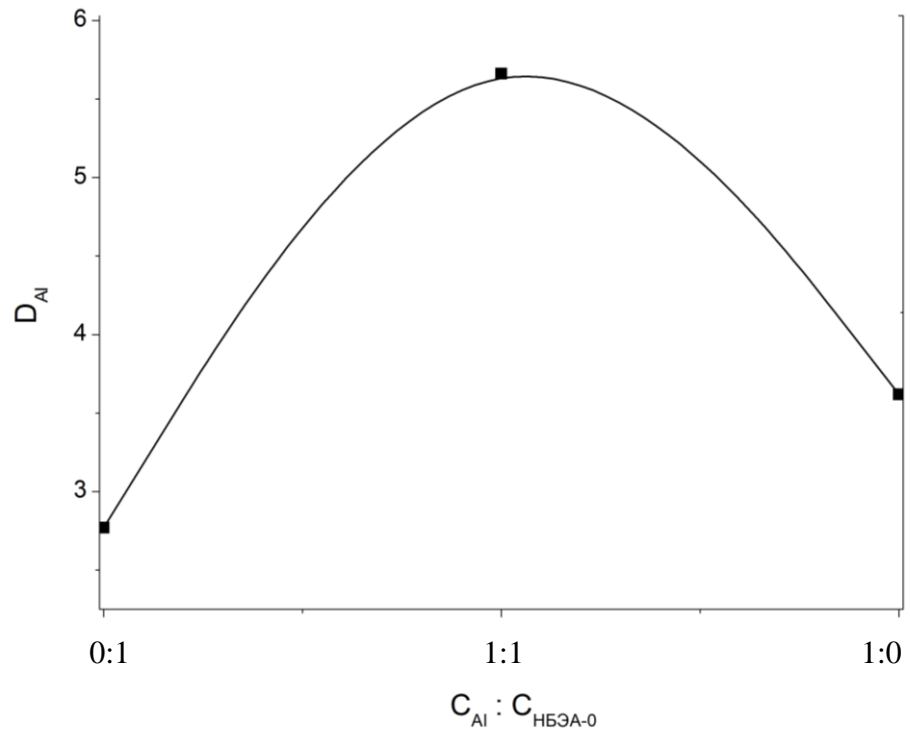


Рисунок 32 – Определение соотношений Al : NBЭА-0 в экстрагируемом комплексе методом изомолярных серий.

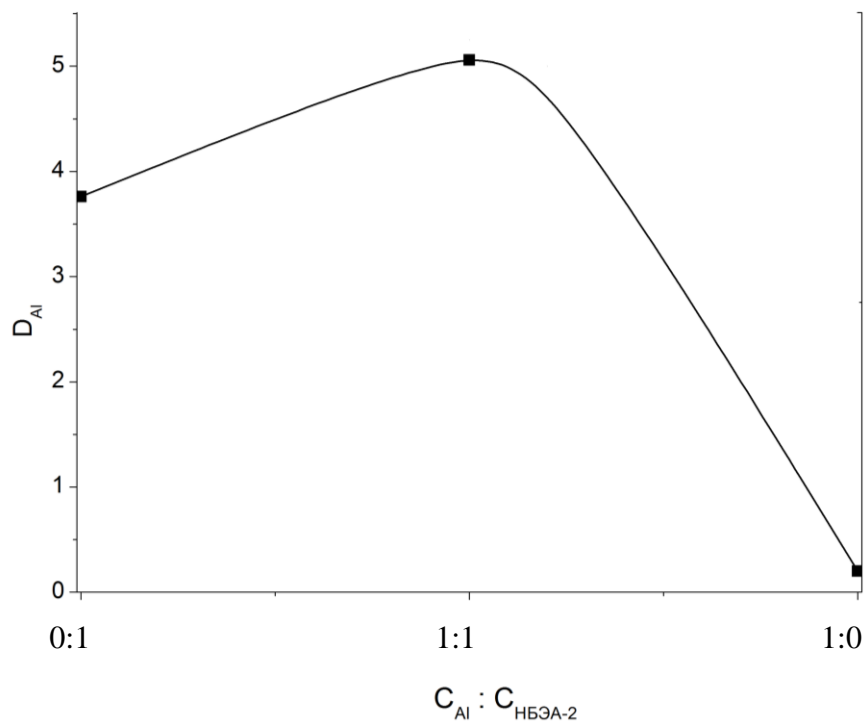


Рисунок 33 – Определение соотношений Al : NBЭА-2 в экстрагируемом комплексе методом изомолярных серий.

Таблица 29 – Определение соотношений Al : НБЭА-0 в экстрагируемом комплексе методом изомолярных серий.  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,80$  моль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 2,19$  моль/л.

№	$C_{\text{Al}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$C_{\text{НБЭА-0}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$X_{\text{Al}}$ , моль/л	$Y_{\text{Al}}$ , моль/л	$D_{\text{Al}}$
1	0,10	0,30	0,03	0,07	2,77
2	0,20	0,20	0,03	0,17	5,66
3	0,30	0,10	0,07	0,24	3,62

Таблица 30 – Определение соотношений Al : НБЭА-0 в экстрагируемом комплексе методом сдвига равновесия.  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,80$  моль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 2,19$  моль/л.

№	$C_{\text{Al}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$C_{\text{НБЭА-2}}^{\text{исх}}$ , моль/л	$X_{\text{Al}}$ , моль/л	$Y_{\text{Al}}$ , моль/л	$D_{\text{Al}}$
1	0,10	0,30	0,02	0,08	3,76
2	0,20	0,20	0,03	0,17	5,06
3	0,30	0,10	0,25	0,05	0,20

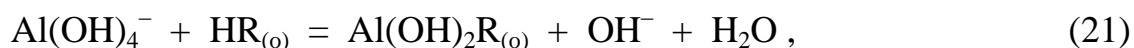
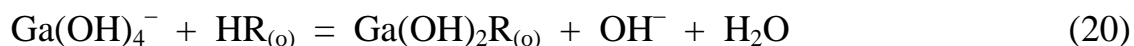
Эти данные были подтверждены и методом насыщения. Насыщение НБЭА-0 и НБЭА-2 проводили последовательным контактированием 0,10 М и 0,09 М раствора экстрагента в толуоле с водными растворами, содержащим 1,37 – 6,85 ммоль/л алюминия.

Насыщение экстрагента в крайней точке было подтверждено тоекратным последовательным контактированием НБЭА-0 и НБЭА-2 с раствором алюминия  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} = 6,85$  моль/л. Емкость экстрагентов в обоих случаях составила 0,1 моль алюминия на 0,1 моль реагента, т.е. соотношение Al : НБЭА-0/НБЭА-2 в экстрагируемом комплексе равно 1:1.

### 3.1.10. ИК-спектроскопия экстрагентов и экстрагируемых соединений галлия и алюминия

На основании литературных данных о формах нахождения Ga и Al в водном растворе, а также полученных экспериментальных данных о составе экстрагируемых комплексов, в которых на один моль экстрагента приходится один моль металла, можно предположить, что экстрагенты извлекают

галлий/алюминий по уравнениям (20, 21). Образование в органической фазе электронейтральных хелатных комплексов  $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{R}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{R}$  осуществляется за счет отщепления протона гидроксильной группы фенола и дополнительной координации металла атомом азота.



Где: HR – НБЭА-0/НБЭА-2.

Для подтверждения предположения о составе экстрагируемых комплексов галлия и алюминия с реагентами НБЭА-0 и НБЭА-2 был использован метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры экстрагентов и экстрактов исследовали в области регистрации основных полос, отвечающих колебаниям функциональных групп экстрагента:  $4000 - 800 \text{ см}^{-1}$ , а также в длинноволновой области спектра  $800-400 \text{ см}^{-1}$ , в которой проявляются колебания связей Ga-N, Ga-O, Al-N, Al-O. Экстракты металлов получали при максимальном насыщении экстрагентов. ИК-спектры представлены на рисунках 34 – 39.

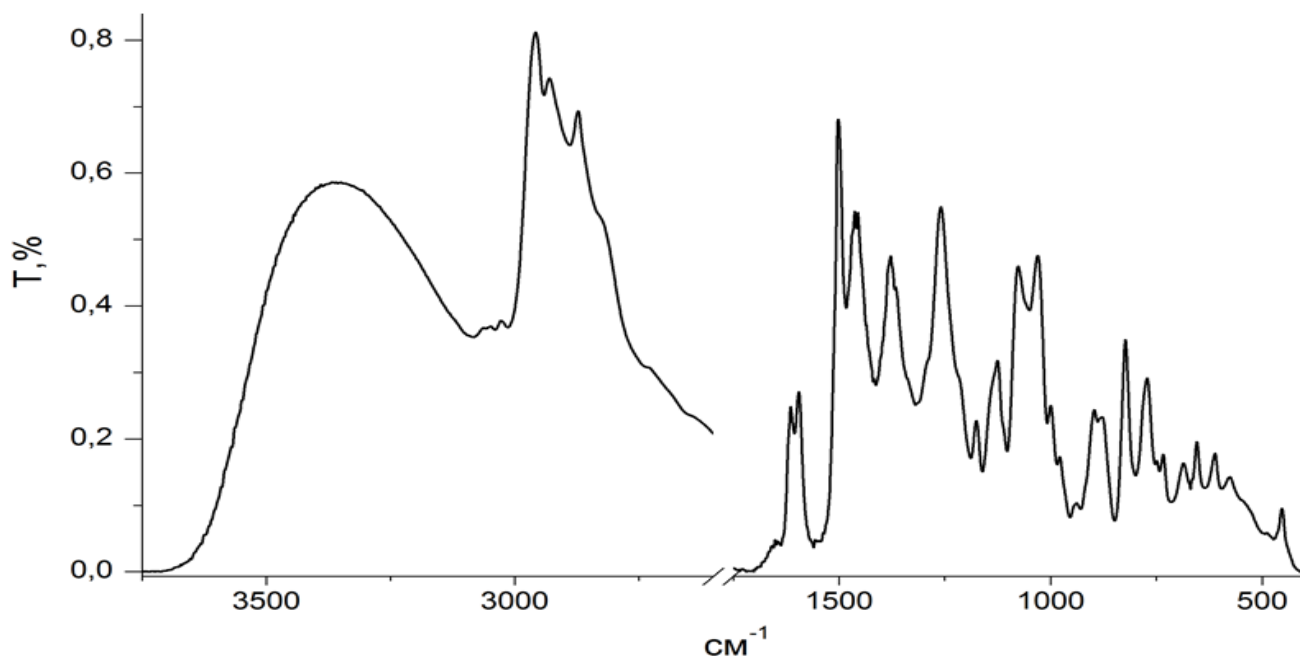


Рисунок 34 – ИК-спектр НБЭА-0

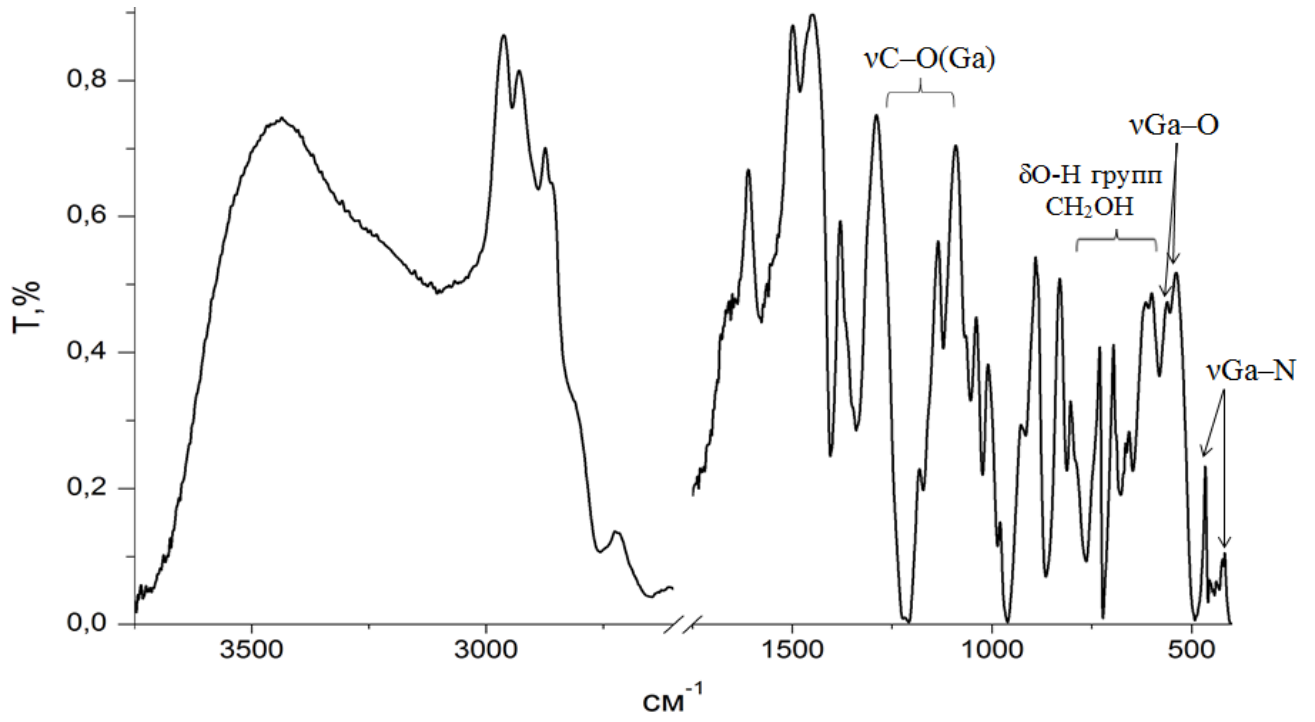


Рисунок 35 – ИК-спектр экстракт НБЭА-0:Ga

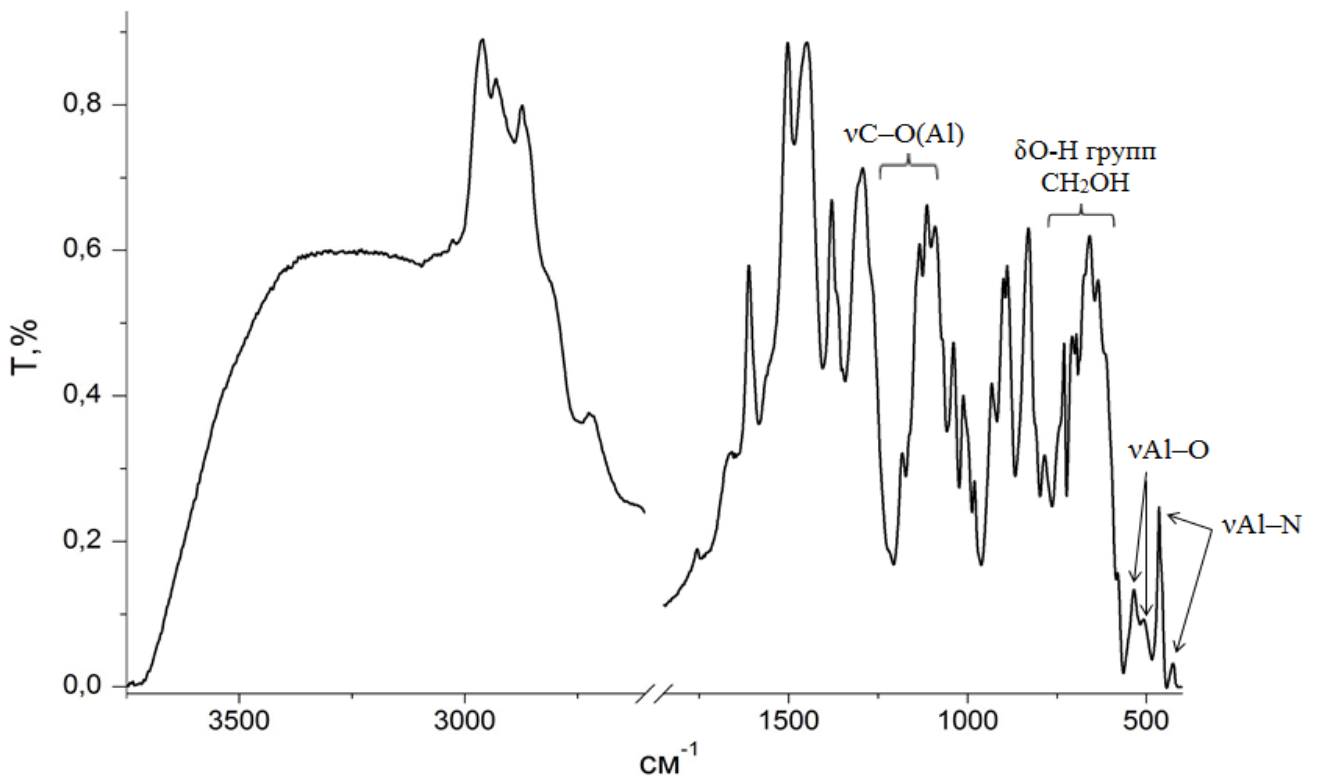


Рисунок 36 – ИК-спектр экстракта НБЭА-0:Al

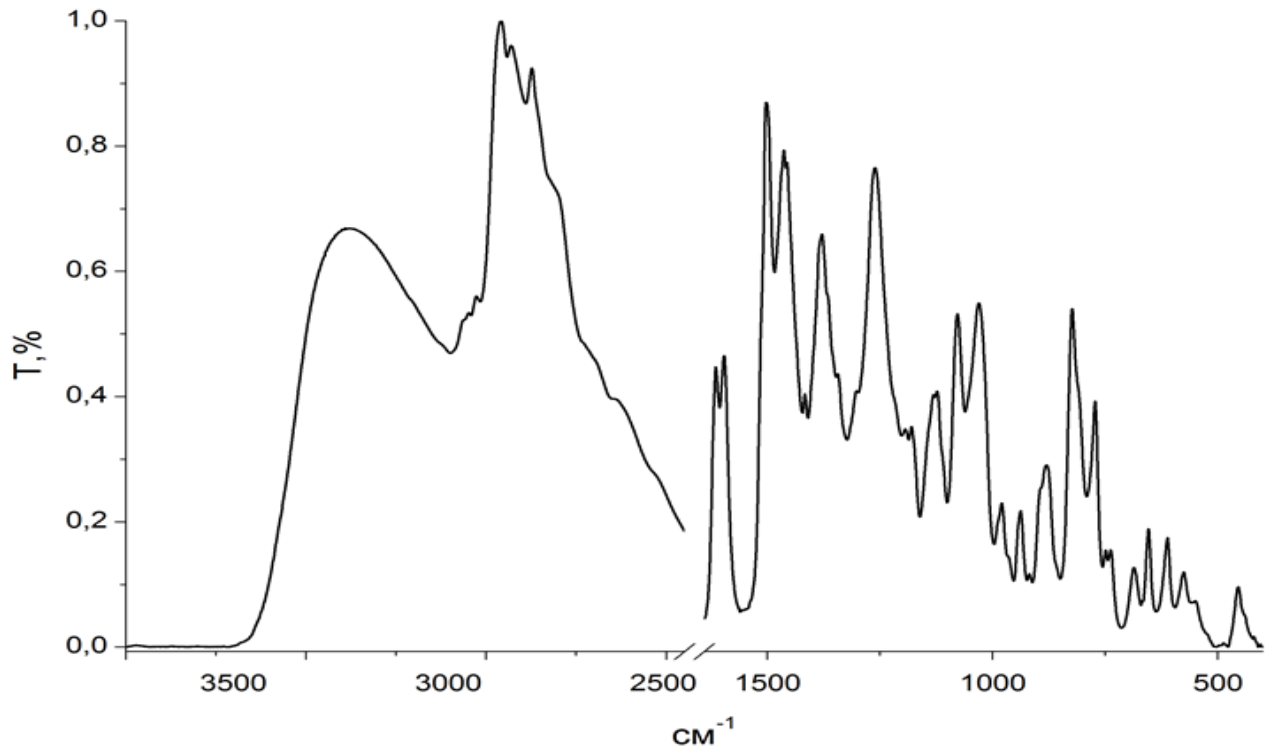


Рисунок 37 – ИК-спектр НБЭА-2

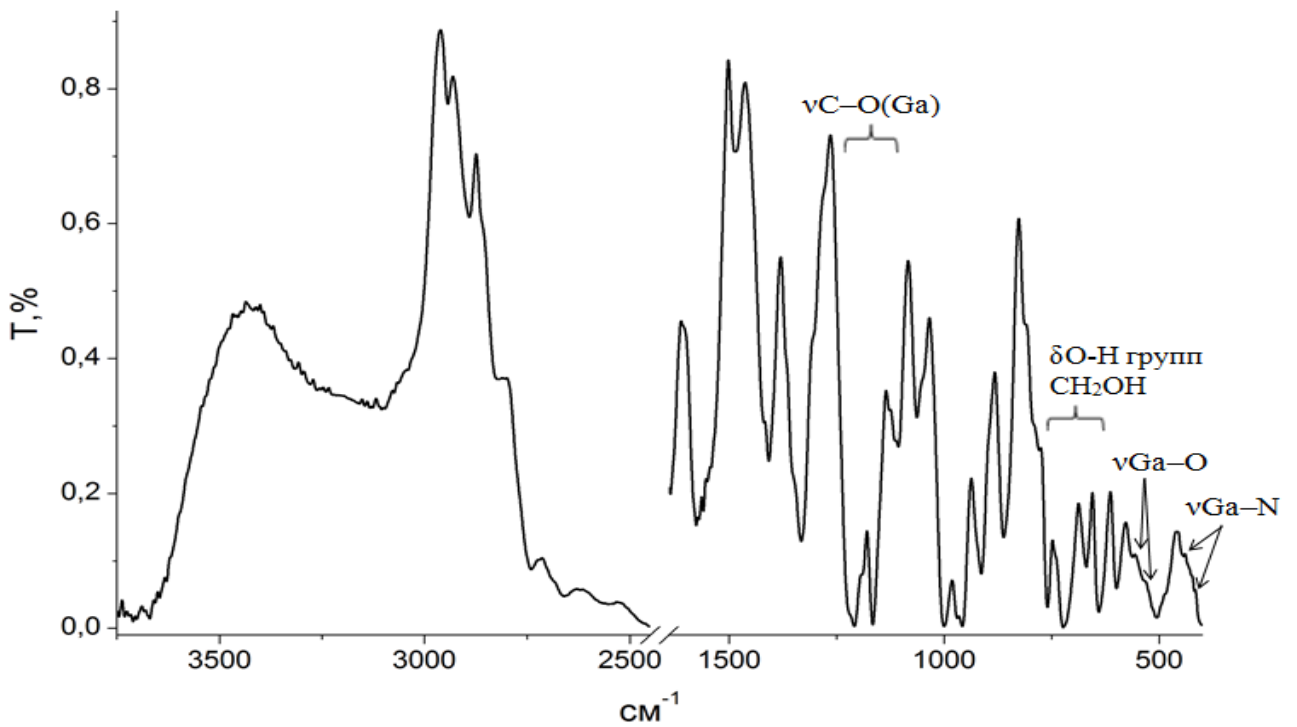


Рисунок 38 – ИК-спектр экстракт НБЭА-2:Ga

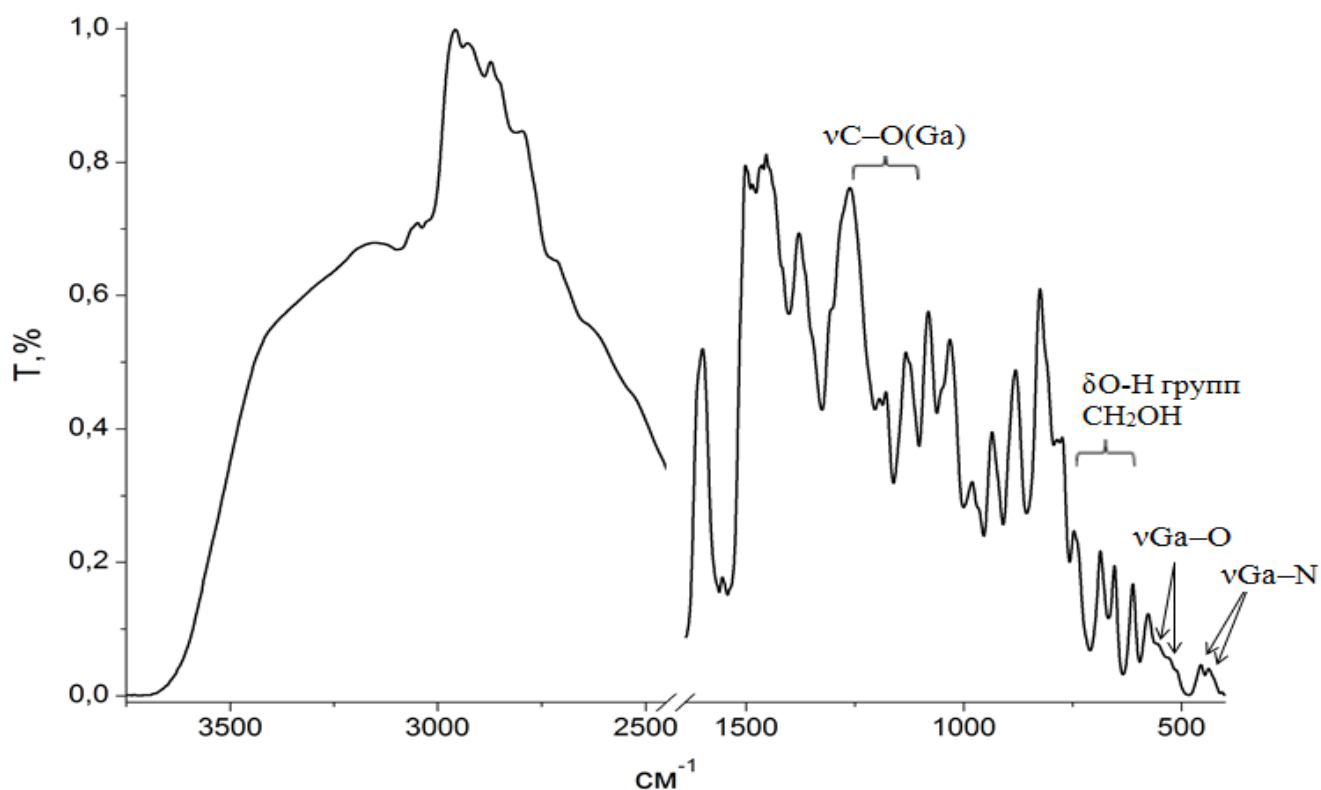


Рисунок 39 – ИК-спектры экстракта НБЭА-2:Al

На основании литературных данных [98 – 103] в полученных ИК-спектрах были идентифицированы полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей функциональных групп экстрагентов, а также связей Ga и Al с атомами реагентов в экстрактах (таблица 31).

Таблица 31 – Интерпретация полос поглощения ИК-спектров

Волновое число, см <sup>-1</sup>			Отнесение
Реагент НБЭА-0 / НБЭА-2	Экстракт Ga	Экстракт Al	
3700–2400, 650	3700–2400, 650	3700–2400, 650	νOH-групп, связанных межмолекулярной водородной связью
3650-3200			δO-H групп
3100 - 3000			νC-H колебания ароматического кольца
2960-2700			νC-H групп CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>
2850-2750			νC-O(-H)
1600 – 1300			νC-C колебания ароматического кольца
1380, 1185, 710			δC-H групп CH <sub>3</sub>
1350-1000			νC-N
1260-1000			δC-O фенола

Волновое число, см <sup>-1</sup>			Отнесение
Реагент НБЭА-0 / НБЭА-2	Экстракт Ga	Экстракт Al	
1260-970	1280-1270	1280-1270	$\nu\text{C-O(-H)}$ и $\nu\text{C-O(-Ga)}$ , $\nu\text{C-O(-Al)}$ (асимметричное)
1052 – 1022, 742			Внеплоскостные $\nu\text{C-H}$ колебания ароматического кольца
1000-650			Внеплоскостные $\delta\text{C-H}$ колебания ароматического кольца
890-670			$\delta\text{C-H}$ групп $\text{CH}_2$
770-650			$\delta\text{O-H}$ связанных групп $\text{CH}_2\text{OH}$
—	540-570	—	$\nu\text{Ga-O}$
—	—	470, 540-570	$\nu\text{Al-O}$
—	470-465	—	$\nu\text{Ga-N}$ , $\nu\text{Al-N}$
465-438			Внеплоскостные $\delta\text{C-C}$ колебания ароматического кольца

В спектрах экстрагентов и экстрактов наблюдается полоса в области 3500-3200 см<sup>-1</sup>, свидетельствующая о наличии гидроксильных групп чистого экстрагента, в том числе, фенольной, имеющей внутримолекулярную водородную связь с атомом азота, выступающего в роли акцептора протонов [98, 99]. Однако, в спектрах экстрактов НБЭА-0 с Ga и Al интенсивность этой полосы увеличивается и сдвигается в высокочастотную область, что указывает на отсутствие внутримолекулярной водородной связи между атомом кислорода и водородом фенольной группы, за счет замещения протона атомом металла в результате процесса комплексообразования.

В спектрах исходных реагентов НБЭА-0 и НБЭА-2 наблюдаются полосы поглощения в области 770–650 см<sup>-1</sup>, обусловленные внеплоскостными деформационными колебаниями “связанных” между собой спиртовых гидроксильных групп. В спектрах экстрактов НБЭА-0 происходит заметное уширение данной полосы, что, по мнению авторов, обуславливается притяжением атомов водорода гидроксильных групп реагента  $\text{OH}^-$  группами комплексов Ga и Al [99]. В спектрах экстрактов НБЭА-2 заметного увеличения интенсивности



полос поглощения в области  $770\text{--}650\text{ см}^{-1}$  не наблюдается, это объясняется наличием в составе данного экстрагента только одной спиртовой группы.

Смещение полос, лежащих в диапазоне  $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , в сторону более высоких частот является результатом взаимодействия между деформационными колебаниями групп О-Н и валентными колебаниями групп С-О. Это является результатом появления дополнительных О-Н групп, вносимых экстрагируемыми комплексами металлов, в экстрактах.

Ассиметричное валентное колебание связи углерода ароматического кольца с фенольной группой: С-О(-Н) обозначено на спектре полосами в диапазоне частот  $1260\text{--}970\text{ см}^{-1}$ . В процессе комплексообразования экстракта происходит замещение водорода фенольной группы атомом галлия или алюминия, вследствие чего длина связи С-О-(Ga/Al) отличается от первоначальной С-О(-Н). Так как у атомов Ga и Al способность «притягивать» на себя отрицательно заряженный атом кислорода выше, чем у атома водорода. Следовательно, происходит изменение длины связи между ароматическим углеродом и кислородом фенольной группы в процессе экстракции, что наглядно отражается на смещении полос  $1260\text{--}970\text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область.

ИК-спектры экстрактов галлия и алюминия имеют дополнительные пики при  $540\text{--}570\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентному колебанию связи Ga-O/ Al-O. Дополнительные полосы поглощения экстрактов металлов в области  $450\text{--}470\text{ см}^{-1}$ , согласно литературным данным, могут быть отнесены к валентному колебанию Ga-N/ Al-N. Кроме того, валентные колебания связи Al-N могут обуславливать полосы поглощения в частотах  $1520\text{ см}^{-1}$ , а также в диапазоне частот  $785\text{--}700\text{ см}^{-1}$ .

### 3.1.11. Спектроскопия ЯМР экстрагентов и экстрагируемых соединений галлия и алюминия

С целью более полного представления процессов комплексообразования в ходе экстракционного извлечения галлия и алюминия НБЭА-0, а также для подтверждения предположений о составе образующихся комплексов были сняты протонные ( $^1\text{H}$ ) спектры чистого НБЭА-0 и полученных экстрактов металлов, они представлены на рисунках 40 – 42.

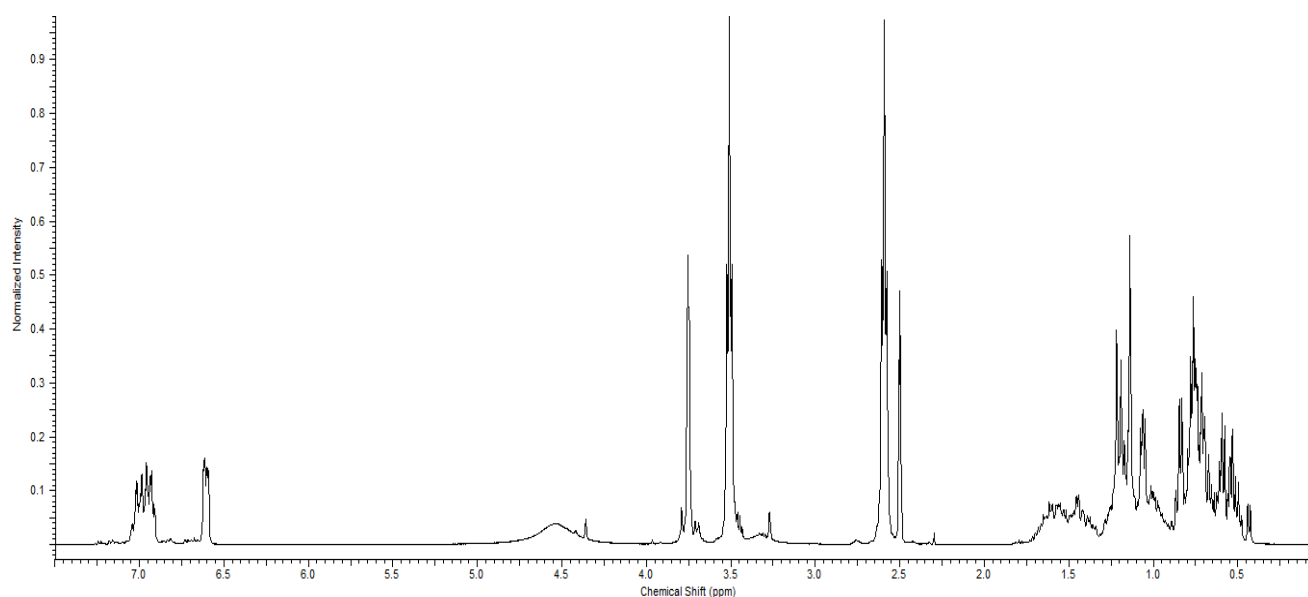


Рисунок 40 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр НБЭА-0. Область 7,5 – 0ppm. Растворитель ДМСО.

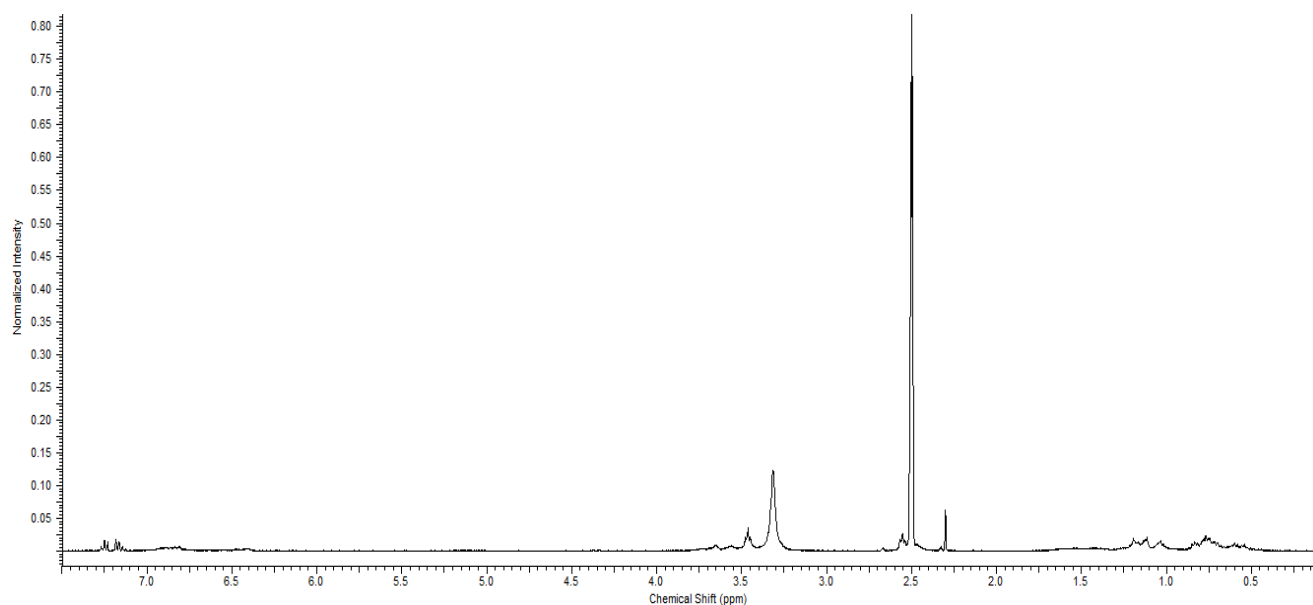


Рисунок 41 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр экстракта НБЭА-0 - Ga. Растворитель ДМСО.

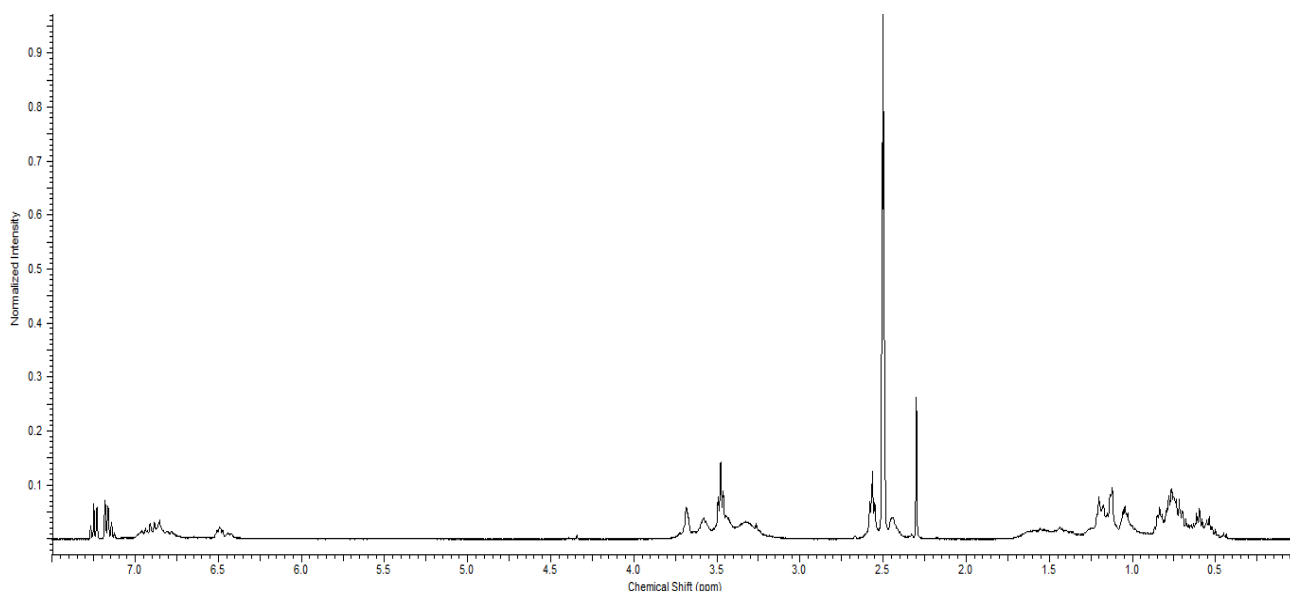


Рисунок 42 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр экстракта НБЭА-0 - А1. Растворитель ДМСО.

На рисунке 43 приведены совмещенные спектры вышеперечисленных соединений для более наглядного сравнения.

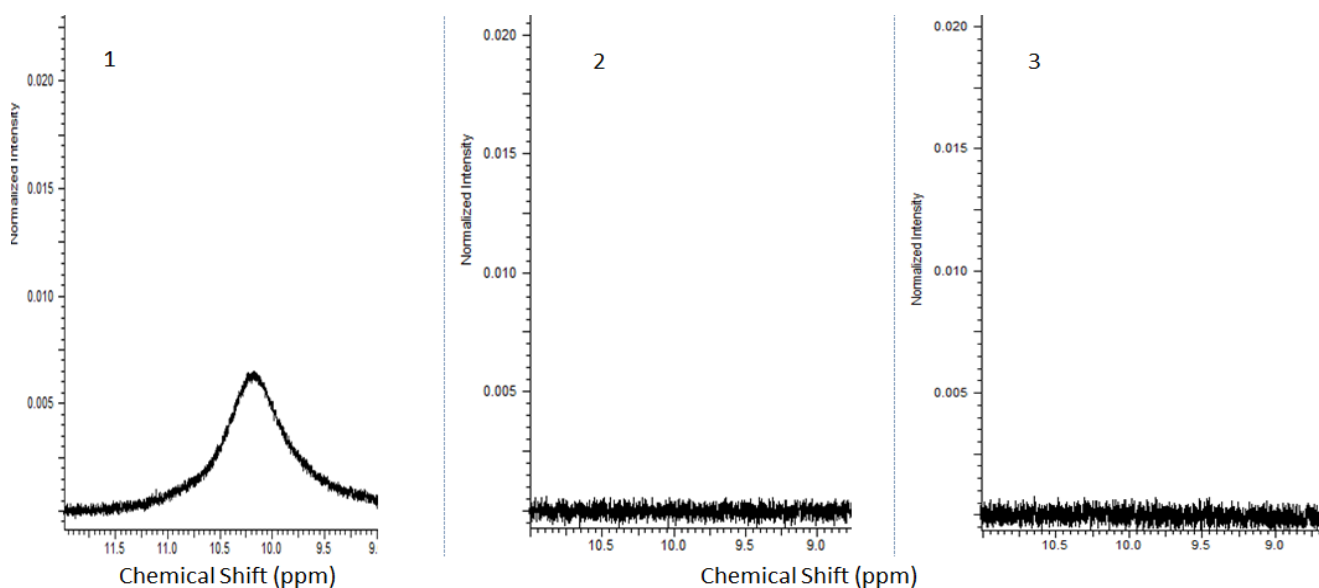


Рисунок 43 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры области фенольного протона. 1 - НБЭА-0; 2 - экстракт НБЭА-0 – Ga; 3 - экстракт НБЭА-0 - А1. Растворитель ДМСО.

На спектре исходного реагента НБЭА-0 в области 10,2 ppm присутствует уширенный пик, соответствующий протону фенольной группы. В процессе экстракции, протон исчезает, и можно наблюдать отсутствие пиков в соответствующей области на спектрах экстрактов. Этот факт полностью согласуется с ИК-спектром, который также свидетельствует о разрыве

внутримолекулярной связи между водородом и кислородом фенольной группы экстрагенты в процессе комплексообразования.

Мультиплет в области 7,1-6,725 ppm на спектрах принадлежит двум соседним протонам ароматического кольца, а мультиплет, лежащий в области 6,1 ppm принадлежит оставшемуся протону ароматического кольца.

Четкие мультиплеты в слабом поле 7,25-7,18 ppm и синглеты в области 2,30 ppm относятся к толуолу – первоначальному растворителю реагента.

На спектре НБЭА-0 хорошо заметен уширенный пик, лежащий в области 4,5 ppm, который принадлежит гидроксильным группам реагента. На спектрах экстрактов происходит сдвиг данного пика с 4,5 ppm в область 3,7 ppm, что является следствием влияния гидроксильных групп экстрагируемого комплекса галлия и алюминия на спиртовые группы реагента. Данное явление также иллюстрирует вышеприведенный спектр ИК.

На спектре оригинального реагента пик в области 3,76 ppm, на спектре экстракта галлия в области 3,45 ppm, а на спектре экстракта алюминия пик в области 3,55 ppm соответствует сигналу от протонов метиленовой группы, расположенной между аминной группой и ароматическим кольцом.

Четкие триплеты, расположенные в областях 3,51 ppm, 2,59 ppm на спектре НБЭА-0, а также 3,3 ppm, 2,59 ppm и 3,49 ppm, 2,59 ppm на спектрах экстрактов галлия и алюминия соответственно принадлежат магнитно-эквивалентным метиленовым спиртовым группам, присоединенных к атому азота.

Сигналы на спектрах в области 1,8-0,025 ppm интегрируются как 19 протонов алкильного заместителя ароматического кольца, находящегося в пара-положении относительно фенольной группы.

Более интенсивные сигналы в спектре алюминия скорее всего обусловлены лучшей растворимостью в диметилсульфоксиде (далее – ДМСО) – растворителе съемки спектра - самого соединения.

### 3.1.12. Теоретический расчет молекулы экстракта

Методами сдвига равновесия и изомолярных серий было установлено соотношение галлий: реагент в экстрагируемом комплексе, которое составило 1:1. Согласно данным ИК-спектроскопии, в экстрагируемом комплексе галлий связан с кислородом фенольной группы и координируется атомом азота, следовательно КЧ галлия = 4. Основываясь на полученных в ходе проведения эксперимента данных, полуэмпирическим методом расчета электронной структуры в квантово-химической программе HyperChem был проведен расчет энергии образования исходного реагента НБЭА-0, экстрагируемого комплекса галлия с соотношением Ga:НБЭА-0 = 1:1. Кроме того, галлий в экстрагируемом комплексе может реализовать КЧ = 6, в случае, когда он связан с атомом кислорода фенольной группы, координируется как атомом азота, так и двумя атомами кислорода спиртовых групп экстрагента НБЭА-0. Это предположение косвенно подтверждается ИК- и ЯМР-спектрами, где наглядно видно влияние гидроксильных групп комплекса галлия и на гидроксильные спиртовые группы реагента. Такая структура, очевидно, обуславливает высокую прочность хелата.

Полуэмпирический метод РМЗ служит для определения геометрических характеристик молекул и определения энергии соединений. Алгоритм позволяет рассчитать величину энергии образования как исходного реагента НБЭА-0, так и комплекса реагента с галлием [104].

Расчет комплексов проводили с помощью редактора HyperChem 4,0; использовали метод РМЗ, сходимость достигалась при значении градиента  $< 0,02$  ККал/Å моль. Результаты расчета представлены в таблице 32.

Таблица 32 – Результаты расчета экстрагируемых комплексов галлия с НБЭА-0 методом РМЗ квантово-химических расчетов

Комплекс	Энергия комплекса, ккал/моль	Энергия образования комплекса, ккал/моль
НБЭА-0	440,945	440,945
ROGa(OH) <sub>2</sub> N(R') <sub>2</sub> , R –C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (–CH <sub>2</sub> –)–C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> , R' –C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ОН, КЧ Ga = 4	463,852	22,907
ROGa(OH) <sub>2</sub> N(R''ОН) <sub>2</sub> , R –C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (–CH <sub>2</sub> –)–C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> , R'' –C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> КЧ Ga = 6	463,850	22,905

Основываясь на данных, приведенных в Таблице 3,1, можно сделать вывод, что энергия образования комплексов НБЭА-0: Ga не велика, что свидетельствует о беспрепятственном комплексообразовании в экстракте.

Дополнительная координация галлия 2 атомами кислорода групп –C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ОН практически не повышает общую энергию комплекса, что говорит о незначительности стерических затруднений при дополнительной координации, т.е. молекула НБЭА при экстракции галлия может выступать в качестве тетрадентатного лиганда. Таким образом, в экстрагируемом комплексе галлия с НБЭА-0 может иметь место нетипичное для галлия координационное число 6. Комплекс галлия с НБЭА-0, в котором реализуется присущее данному металлу КЧ=4, имеет строение, показанное на рисунке 44.

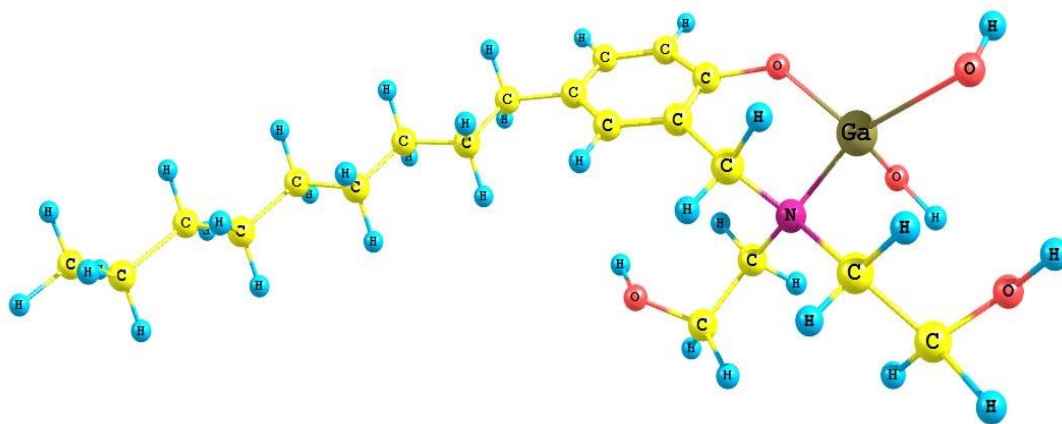


Рисунок 44 – Теоретическое строение экстрагируемого комплекса галлия с НБЭА-0

### 3.1.13. Сравнение экстрагирующей способности НБЭА-0 и НБЭА-2

Для экстракционного извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов глиноземного производства были предложены 2 азотсодержащих аминифенольных хелатообразующих экстрагента: НБЭА-0 и НБЭА-2. Для выбора наиболее эффективного экстрагента было проведено сравнение зависимостей экстракции галлия от концентраций экстрагентов (рисунок 45) видно, что при экстракции НБЭА-0  $D_{Ga}$  в 10 раз выше, чем значения  $D_{Ga}$  при экстракции НБЭА-2.

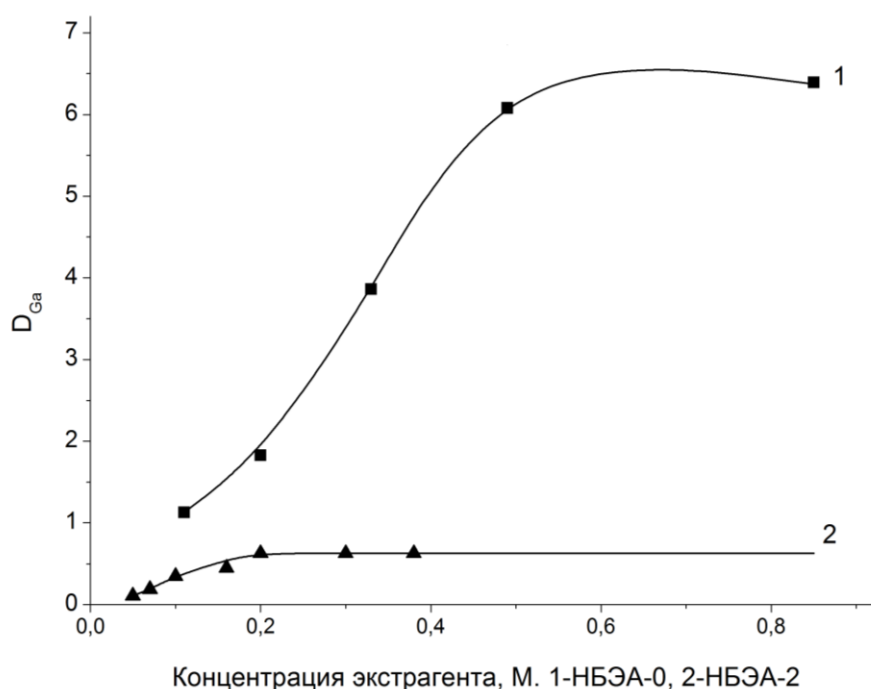


Рисунок 45 – Зависимость  $D_{Ga}$  от концентрации реагентов. Сравнение экстрагирующей способности реагентов НБЭА-0 и НБЭА-2.

Еще одно подтверждение лучшей экстракционной способности НБЭА-0 можно заметить при сравнении зависимостей извлечения галлия при экстракции НБЭА-0 и НБЭА-2 от содержания карбоната калия в равновесной водной фазе. Сравнение зависимостей для индивидуальных экстрагентов, показало, что при экстракции галлия реагентом НБЭА-0  $D_{Ga}$  и  $E_{Ga}$  превышают эти же показатели при его экстракции НБЭА-2 примерно в 9 раз. Сводные данные приведены на рисунке 46.

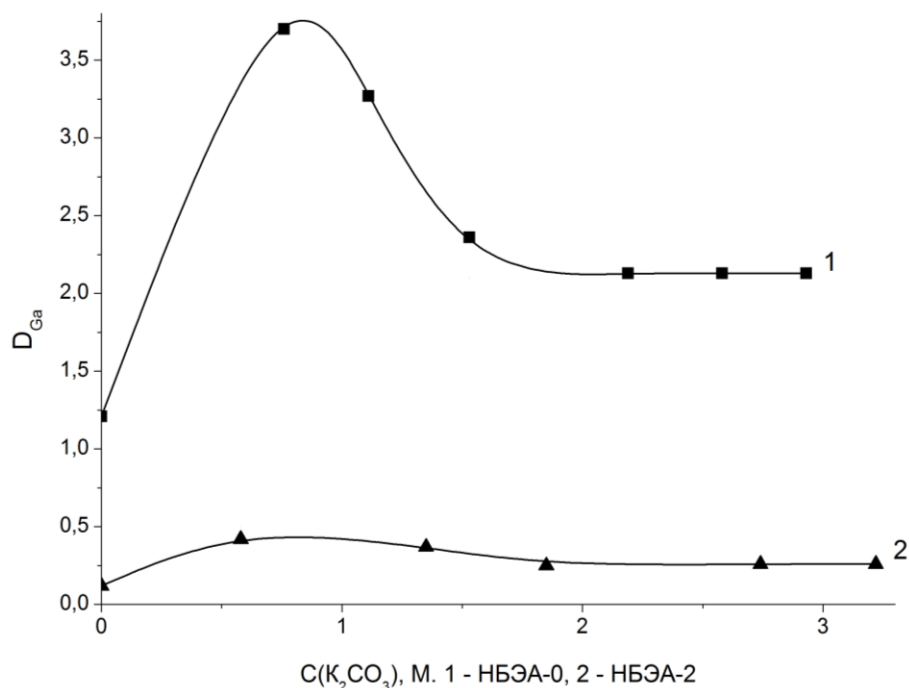


Рисунок 46 – Зависимость  $D_{Ga}$  от концентрации  $K_2CO_3$  в водной фазе. Сравнение экстрагирующей способности реагентов НБЭА-0 и НБЭА-2.

Сопоставление зависимостей экстракции галлия реагентами от состава разбавителя, представленных на рисунке 11 и в таблицах 7,8 позволяет также сделать вывод, что при использовании НБЭА-0 извлечение галлия примерно в 9 раз превосходит его извлечение при экстракции НБЭА-2 в аналогичных условиях.

Таким образом, как видно из экспериментальных данных, 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.

### 3.1.14. Реэкстракция галлия и алюминия

В современной технологии получения галлия металл получают его электролитическим восстановлением из щелочных растворов методом цементации. В связи с этим целесообразным становится возможность проведения



реэкстракции галлия растворами NaOH. В этом случае последующее электролитическое восстановление галлия можно будет проводить непосредственно из реэкстрактов. И не потребуется вводить дополнительную процедуру нейтрализации и создания щелочной среды из солянокислой, что позволит повысить экономическую эффективность технологии в целом.

Для изучения реэкстракции галлия применяли экстракты, полученные извлечением галлия из щелочно-карбонатных растворов ( $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,85$  моль/л  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 0,73$  моль/л) 0,1 М раствором НБЭА-0. Экстракт НБЭА-0 содержал 37,0 ммоль/л Ga. При реэкстракции были использованы растворы NaOH с концентрациями от 0,50 моль/л до 6,90 моль/л. Процесс проводили в одну стадию, время контакта фаз 15 мин. Данные по реэкстракции галлия представлены на рисунке 47 и в таблице 33.

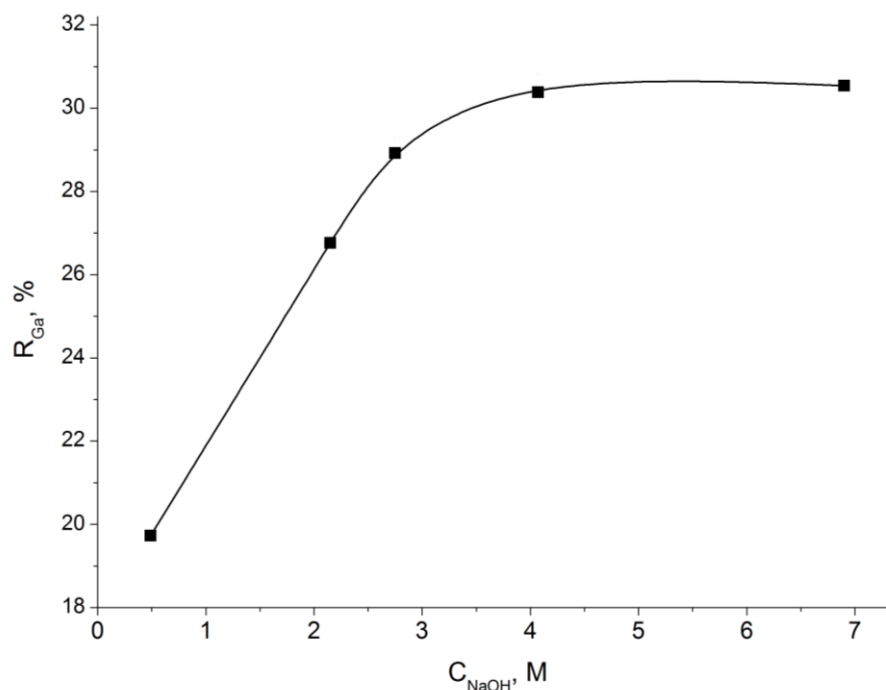


Рисунок 47 – Зависимость извлечения галлия от концентрации реэкстрагента NaOH.

Таблица 33 – Зависимость извлечения галлия от концентрации реэкстрагента NaOH. Состав органической фазы:  $C_{\text{нбэа-о}} = 0,1$  моль/л,  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 37,0$  ммоль/л, время реэкстракции 15 мин.  $V_{\text{O}}:V_{\text{B}}=1:1$ .

№	$C_{\text{NaOH}}$ , моль/л	$X_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$Y_{\text{Ga}}$ , ммоль/л	$R_{\text{Ga}}$ , %
1	0,49	7,31	30,0	19,7
2	2,15	9,90	27,4	26,8
3	2,75	10,8	26,5	28,9
5	4,07	11,3	26,0	30,4
4	6,90	11,2	26,1	30,0

Сравнительно невысокое извлечение галлия при концентрациях щелочи 0,50-2,00 моль/л согласуется с данными по изучении экстракции галлия в зависимости от содержания каустической щелочи в растворе (раздел 3.1.4). Наилучшая степень извлечения галлия  $R_{\text{Ga}} = 30,38\%$  достигается при концентрации щелочи 4 моль/л.

Анализируя экспериментальные и литературные данные можно предположить, что уравнение реэкстракции имеет следующий вид:



Где: R – депротонированная форма НБЭА-0/ НБЭА-2.

Поскольку на стадии реэкстракции можно достичь наиболее полного разделения галлия и алюминия, необходимо исследовать поведение алюминия в зависимости от концентрации щелочи при его реэкстракции из индивидуальных растворов.

Исследование щелочной реэкстракции алюминия проводилось при тех же условиях, что и реэкстракция галлия. Экспериментальные данные приведены на рисунке 48 и в таблице 34.

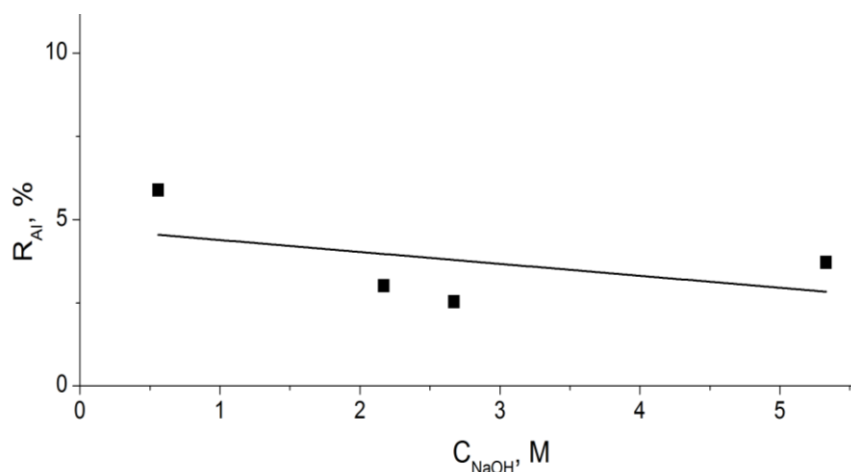


Рисунок 48 – Зависимость извлечения галлия от концентрации реагента NaOH.

Таблица 34 – Зависимость извлечения галлия от концентрации реагента NaOH. Состав органической фазы:  $C_{\text{НБЭА-0}} = 0,10$  моль/л,  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} = 170$  ммоль/л, время рекстракции 15 мин.  $V_{\text{O}}:V_{\text{B}}=1:1$ .

№	$C_{\text{NaOH}}, \text{моль/л}$	$X_{\text{Al}}, \text{ммоль/л}$	$Y_{\text{Al}}, \text{ммоль/л}$	$R_{\text{Al}}, \%$
1	0,56	10,0	0,16	5,88
2	2,17	5,10	0,16	3,00
3	2,67	4,30	0,17	2,53
4	5,33	6,30	0,16	3,71

Уравнение рекстракции, предположительно, имеет следующий вид:



Где: R – депротонированная форма НБЭА-0/ НБЭА-2.

Стоит отметить, что при одинаковых условиях проведения рекстракции степень извлечения Ga примерно в 8 раз больше степени извлечения алюминия.

Помимо щелочной рекстракции галлия и алюминия была изучена их рекстракция водой. В результате рекстракции выпадает осадок гидроксидов металлов  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который концентрируется на границе раздела фаз, что делает этот процесс не приемлемым.

## **3.2. ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ НБЭА-0 ИЗ СОВМЕСТНЫХ ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ**

После изучения экспериментальных данных по экстракции галлия и алюминия из индивидуальных щелочно-карбонатных растворов следующим логичным этапом по поиску оптимальных параметров процесса извлечения, концентрирования галлия и отделения от алюминия из поташных маточных растворов глиноземного производства является исследование экстракции металлов из совместных растворов<sup>1</sup>. Основной задачей данного раздела является подбор таких параметров экстракции и реэкстракции галлия из щелочно-карбонатных растворов с 50-кратным преобладанием алюминия, чтобы в результате получить щелочной раствор реэкстракта, пригодного для эффективного проведения цементации галлия.

### **3.2.1. Влияние времени контакта фаз на экстракцию галлия в присутствии алюминия**

При определении времени контакта фаз при экстракции галлия 0,30 М НБЭА-0 использовали щелочно-карбонатные растворы, в которых, как и промышленных поташных маточниках, содержание алюминия превышало содержание галлия примерно в 50 раз. Результаты исследования приведены на рисунке 49 и в таблице 35.

---

<sup>1</sup> Поскольку задача раздела заключается в определении технологических параметров, то большинство экспериментальных значений будут указываться в размерности г/л.

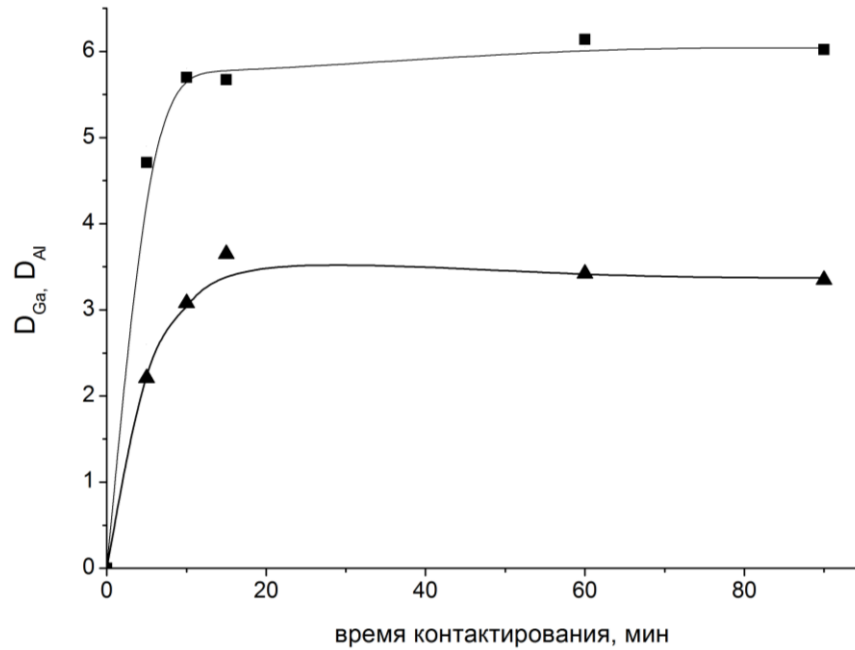


Рисунок 49 – Зависимость коэффициента распределения галлия и алюминия от времени контакта фаз при экстракции 0,3 М НБЭА-0 из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия.

Таблица 35 – Влияние времени контакта фаз на экстракцию галлия 0,3 М НБЭА-0 из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия. Состав водных растворов:  $C_{Ga}^{исх} = 0,28$  г/л (4,02 ммоль/л),  $C_{Al}^{исх} = 5,99$  г/л (222 ммоль/л),  $C_{ку}^{исх} = 1,30$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = (277$  г/л), 2,02 моль/л.

№	Время контакта, мин	Водная фаза		Органическая фаза		$D_{Ga}$	$D_{Al}$	$E_{Ga}, \%$	$E_{Al}, \%$	$\beta_{Ga/Al}$
		$X_{Ga},$ г/л	$X_{Al},$ г/л	$Y_{Ga},$ г/л	$Y_{Al},$ г/л					
1	5	0,05	1,87	0,23	4,13	4,71	2,21	82,5	68,9	2,13
2	10	0,04	1,46	0,23	4,52	5,70	3,10	85,7	75,6	1,84
3	15	0,04	1,29	0,23	4,70	5,67	3,65	85,0	78,5	1,55
4	60	0,04	1,37	0,24	4,38	6,14	3,38	86,0	77,2	1,82
5	90	0,04	1,41	0,24	4,58	6,02	3,25	85,8	76,5	1,85

Согласно экспериментальным данным равновесие при экстракции галлия в присутствии алюминия достигается за 10 минут контакта фаз, при этом степень извлечения галлия ( $E_{Ga}$ ) составляет ~85%. При этом очевидно преобладание извлечения галлия над извлечением алюминия, несмотря на значительное количество в растворе последнего. Такое небольшое время контакта позволяет

осуществлять технологическую экстракцию галлия путем непрерывного процесса. Дальнейшие эксперименты по экстракции галлия из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия будут проводиться при времени контакта фаз, равного 10 минутам, если иное не будет оговорено особо.

### 3.2.2. Влияние концентрации экстрагента на извлечение галлия в присутствии алюминия

Для изучения влияния алюминия на извлечение галлия при различных концентрациях экстрагента были изучены зависимости коэффициентов распределения металлов от концентрации экстрагента. Исходные водные растворы содержали 0,30 г/л Ga и ~6 г/л Al (мольное соотношение ~50),  $C_{ку}^{исх} = 0,80$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 300$  г/л. Экстракцию проводили растворами НБЭА-0 в диапазоне концентраций 0,05-0,70 моль/л. Результаты представлены на рисунках 50, 51 и в таблице 36.

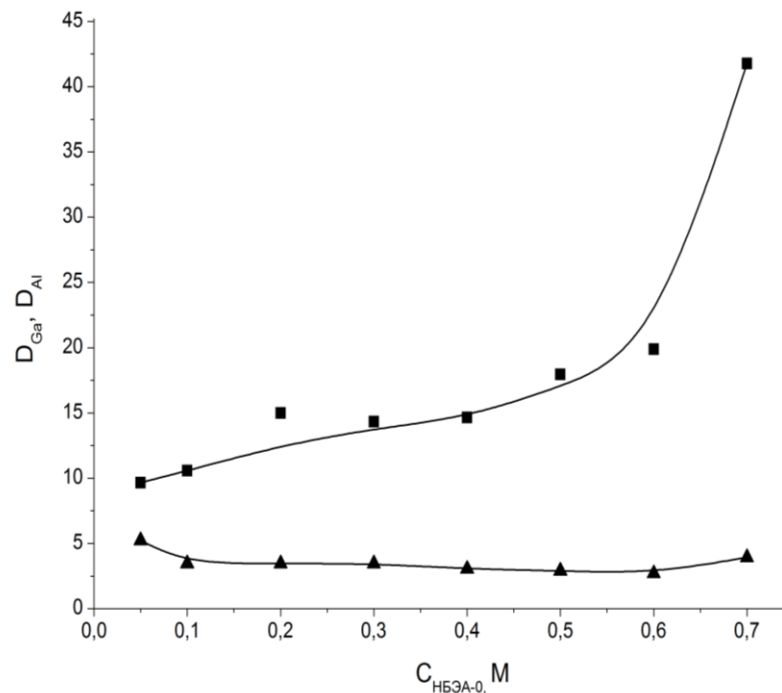


Рисунок 50 – Зависимость коэффициентов распределения галлия и алюминия от концентрации экстрагента.

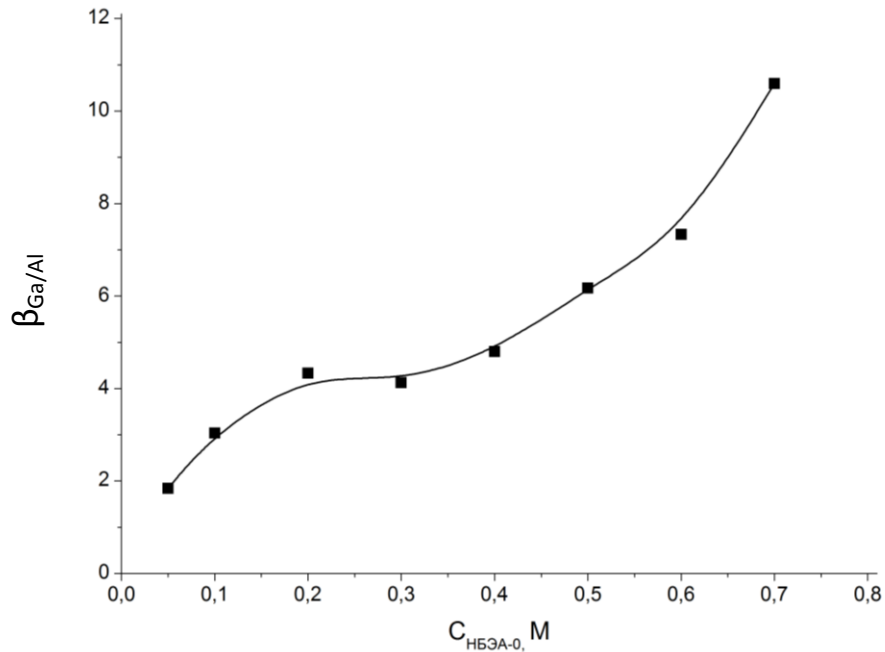


Рисунок 51 – Зависимость степени разделения галлия и алюминия от концентрации экстрагента.

Таблица 36 – Влияние концентрации экстрагента НБЭА-0 на экстракцию галлия из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия.  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 0,30$  г/л (4,30 ммоль/л),  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} = 5,99$  г/л (222 ммоль/л),  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,80$  моль/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 300$  г/л (2,19 моль/л),  $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} = 1:1$ .

№	$C_{\text{НБЭА-0}},$ моль/л	Водная фаза		Органическая фаза		$D_{\text{Ga}}$	$D_{\text{Al}}$	$E_{\text{Ga}}, \%$	$E_{\text{Al}}, \%$	$\beta_{\text{Ga/Al}}$
		$X_{\text{Ga}},$ г/л	$X_{\text{Al}},$ г/л	$Y_{\text{Ga}},$ г/л	$Y_{\text{Al}},$ г/л					
1	0,05	0,03	0,96	0,27	5,02	9,65	5,24	90,6	84,0	1,84
2	0,10	0,03	1,34	0,27	4,64	10,6	3,47	91,4	77,6	3,04
3	0,20	0,02	1,34	0,28	4,64	15,0	3,46	93,8	77,6	4,33
4	0,30	0,02	1,34	0,28	4,64	14,3	3,47	93,5	77,6	4,13
5	0,40	0,02	1,48	0,28	4,51	14,7	3,06	93,6	75,4	4,80
6	0,50	0,02	1,53	0,28	4,46	18,0	2,91	94,7	74,4	6,17
7	0,60	0,01	1,61	0,29	4,37	19,9	2,71	95,2	73,1	7,33
8	0,70	0,70	1,21	0,29	4,78	41,8	3,94	97,7	79,8	10,6

Из полученных данных видно, что  $E_{\text{Ga}} = 90,7-97,7\%$  при извлечении из совместного раствора выше максимальной  $E_{\text{Ga}} = 86,5\%$  при его извлечении из индивидуальных растворов. Значение  $E_{\text{Al}} = 73-84\%$ , в свою очередь, превышает степень его извлечения из индивидуального раствора примерно в 7-10 раз. Но, как следует из Рисунка 4,2.  $D_{\text{Ga}}$  больше  $D_{\text{Al}}$ , а коэффициент разделения металлов при

концентрации НБЭА-0 0,70 моль/л составляет 10,59. Однако использование в технологии 0,70 М НБЭА-0 затруднительно вследствие существенной вязкости реагента. Кроме этого высокая концентрация экстрагента экономически не выгодна. Поэтому, для технологической экстракции галлия рекомендована концентрация экстрагента 0,3 моль/л.

### 3.2.3. Влияние концентрации каустической щелочи на экстракцию галлия в присутствии алюминия

Целью изучения характера влияния содержания каустической щелочи в исходных щелочно-карбонатных растворах на извлечение галлия является определение оптимальной концентрации реэкстрагента NaOH, а также предварительная оценка характера и степени реэкстракции галлия. Растворы для данного эксперимента имели следующий состав:  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 0,32-0,39$  г/л,  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} = 5,43-5,60$  г/л,  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 300$  г/л. Концентрацию каустической щелочи варьировали от 0,76 до 6,00 моль/л.  $C_{\text{НБЭА-0}} = 0,3$  моль/л. Результаты экспериментов приведены в таблице 37 и на рисунке 52.

Таблица 37 – Влияние концентрации каустической щелочи в водной фазе на извлечение галлия из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия.  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 0,32-0,39$  г/л (4,59-5,59 ммоль/л),  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} = 5,43-5,60$  г/л (201-207 ммоль/л),  $C_{\text{карб}}^{\text{исх}} = 300$  г/л (2,19 ммоль/л),  $C_{\text{НБЭА-0}} = 0,3$  моль/л.

№	$C_{\text{кауст}}^{\text{исх}}$ , моль/л	Водная фаза		Органическая фаза		$D_{\text{Ga}}$	$D_{\text{Al}}$	$E_{\text{Ga}},\%$	$E_{\text{Al}},\%$	$\beta_{\text{Ga/Al}}$
		$X_{\text{Ga}}$ , г/л	$X_{\text{Al}}$ , г/л	$Y_{\text{Ga}}$ , г/л	$Y_{\text{Al}}$ , г/л					
1	0,76	0,08	2,62	0,25	2,84	3,32	1,09	76,6	52,1	3,05
2	1,0	0,08	2,91	0,27	2,70	3,29	0,93	76,7	48,1	3,55
3	2,0	0,10	3,55	0,27	1,88	2,70	0,53	73,0	34,7	5,10
4	3,0	0,13	3,83	0,25	1,60	1,87	0,42	65,2	29,5	4,47
5	4,0	0,18	4,08	0,21	1,30	1,13	0,32	53,0	24,1	3,54
6	5,0	0,16	4,31	0,18	1,18	1,13	0,27	53,0	21,5	4,12
7	6,0	0,17	4,49	0,18	1,03	1,06	0,23	51,5	18,6	4,65



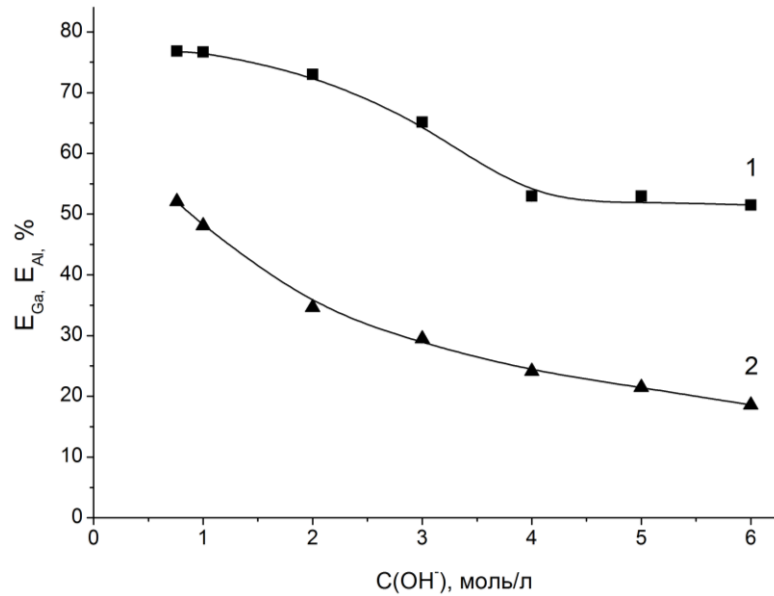


Рисунок 52 – Влияние концентрации каустической щелочи в водной фазе на извлечение галлия из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия. (1 – E<sub>Ga</sub>, 2 – E<sub>Al</sub>).

Согласно полученным результатам, из щелочно-карбонатных растворов с 50-кратным преобладанием содержания Al над содержанием Ga минимум E<sub>Ga</sub>=53% достигается при NaOH=4-6 моль/л. Степень экстракции алюминия (E<sub>Al</sub>=52-18,6 %) ниже, чем у галлия, что объясняется более кислотным характером последнего. При этом максимальная степень разделения металлов  $\beta_{Ga/Al}=5,2$  соответствует исходному содержанию каустической щелочи в водном растворе 4-6 моль/л, что является предпосылкой для выбора данной концентрации NaOH при рекстракции.

### 3.2.4. Влияние концентрации карбоната калия на экстракцию галлия в присутствии алюминия

Сравнение показателей экстракции галлия и алюминия из индивидуальных растворов при различном содержании карбоната калия в них обнаруживает некоторые различия в характере поведения металлов при их извлечении (Раздел 3,5). Максимальное извлечение металлов происходило при различных исходных

концентрациях карбоната в водной фазе. Таким образом, необходимо изучение извлечения галлия из растворов с присутствием алюминия в зависимости от содержания карбоната калия для установления оптимальной концентрации поташа с целью наиболее эффективного извлечения галлия и отделения от алюминия.

Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 53 и в таблице 38.

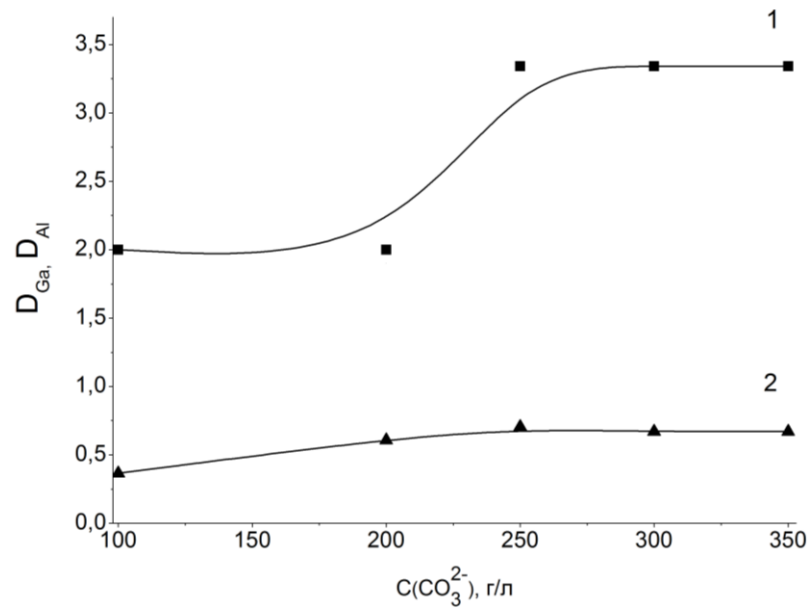


Рисунок 53 – Влияние концентрации карбоната калия в водной фазе на извлечение галлия из щелочно-карбонатных растворов с присутствием алюминия.

Таблица 38 – Влияние концентрации карбоната калия в водной фазе на извлечение галлия из щелочно-карбонатных растворов с присутствием алюминия.  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 0,30 \text{ г/л}$  (4,30 ммоль/л),  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} = 4,00\text{-}4,27 \text{ г/л}$  (148-158 ммоль/л),  $C_{\text{ку}}^{\text{исх}} = 0,8\text{-}1,5 \text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{НБЭА-0}} = 0,30 \text{ моль/л}$ .

№	$C_{\text{карб}}^{\text{исх}}, \text{г/л}$	Водная фаза		Органическая фаза		$D_{\text{Ga}}$	$D_{\text{Al}}$	$E_{\text{Ga}}, \%$	$E_{\text{Al}}, \%$	$\beta_{\text{Ga/Al}}$
		$X_{\text{Ga}}, \text{г/л}$	$X_{\text{Al}}, \text{г/л}$	$Y_{\text{Ga}}, \text{г/л}$	$Y_{\text{Al}}, \text{г/л}$					
1	100	0,10	2,84	0,20	1,07	2,00	0,37	66,7	26,8	5,41
2	200	0,10	2,67	0,20	1,61	2,00	0,61	66,7	37,7	3,28
3	249	0,07	2,67	0,23	1,88	3,34	0,71	76,9	41,3	4,70
4	300	0,07	3,21	0,23	2,15	3,34	0,67	76,9	40,1	4,99
5	349	0,07	3,21	0,23	2,15	3,34	0,67	76,9	40,1	4,99

Согласно полученным экспериментальным данным максимальная степень извлечения галлия  $E_{Ga} = 76,9\%$ , а также максимальное значение коэффициента разделения галлия и алюминия  $\beta_{Ga/Al} = 4,97$ , приходится на концентрацию карбоната калия 300 г/л. При 50-тикратном превышении содержания алюминия над концентрацией галлия в исходных растворах,  $E_{Al}$  почти вдвое ниже  $E_{Ga}$ . В реальных поташных маточниках среднее содержание карбоната примерно 350 г/л, из этого следует, что эффективное извлечение галлия и отделение его от алюминия возможно при относительно небольшом разбавлении исходного поташного маточного раствора.

### 3.2.5. Влияние соотношения объемов фаз на экстракцию галлия в присутствии алюминия

Была проверена возможность концентрирования галлия на стадии экстракции путем исследования параметров извлечения галлия и алюминия в зависимости от соотношения объемов фаз. Было исследовано извлечение галлия и алюминия 0,30 М раствором НБЭА-0 из растворов следующего состава:  $C_{Ga}^{исх} = 5,70$  ммоль/л (0,40 г/л),  $C_{Al}^{исх} = 194$  ммоль/л (5,27 г/л),  $C_{ку}^{исх} = 0,8-1,0$  5,27 моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 233-300$  5,27 г/л. Соотношение объемов фаз  $V_o:V_v$  изменяли от 1:1 до 1:3. Полученные результаты приведены в таблице 39.

Таблица 39 – Влияние соотношения объемов фаз на экстракцию галлия из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия.  $C_{НБЭА-0} = 0,30$  моль/л,  $C_{Ga}^{исх} = 0,40$  г/л,  $C_{Al}^{исх} = 5,27$  г/л,  $C_{ку}^{исх} = 0,80-1,00$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 233-300$  г/л.

№	$V_o : V_v$	Водная фаза		Органическая фаза		$D_{Ga}$	$D_{Al}$	$E_{Ga}, \%$	$E_{Al}, \%$	$\beta_{Ga/Al}$
		$X_{Ga}, \text{ г/л}$	$X_{Al}, \text{ г/л}$	$Y_{Ga}, \text{ г/л}$	$Y_{Al}, \text{ г/л}$					
1	1 : 1	0,11	4,16	0,29	1,08	2,70	0,26	72,8	20,6	10,4
2	1 : 2	0,12	4,21	0,55	2,05	4,40	0,49	68,8	19,6	8,98
3	1 : 3	0,12	2,70	0,27	2,54	2,18	0,94	52,3	38,4	2,31

Согласно проведенным экспериментам, можно заметить концентрирование галлия в органической фазе при двукратном преобладании водной фазы над органической, однако максимальное значение  $E_{Ga} = 72,8\%$  соответствует равным объемам фаз, а максимум  $E_{Al}$  соответствует  $V_o : V_B = 1:3$ .

Стоит отметить, что показатели экстракционного извлечения для галлия превышают аналогичные показатели извлечения алюминия. Самое высокое значение  $\beta_{Ga/Al} = 10,4$  достигается при соотношении объемов фаз  $V_o : V_B = 1:1$ . Этот факт является предпосылкой возможности вытеснения алюминия галлием при осуществлении многоступенчатого контакта исходной водной фазы с экстрактом предыдущей, то есть исследование экстракции методом перекрестного тока.

### 3.2.6. Применение перекрестного тока при экстракции галлия из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия

Для подтверждения возможности улучшения процесса извлечения галлия за счет вытеснения им алюминия была проведена экстракция в режиме многоступенчатого перекрестного тока. Принципиальная схема данного процесса приведена на схеме 3.

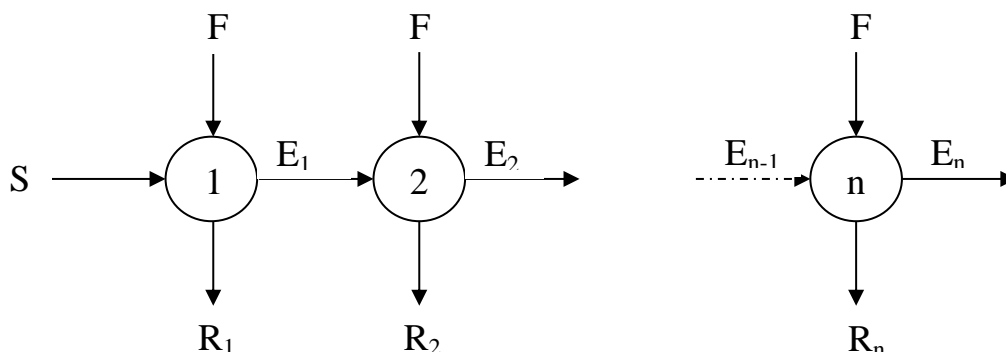


Схема 3 – Принципиальная схема многоступенчатого перекрестного тока. F- исходный водный раствор, S- исходный экстрагент,  $R_n$ - рафинат n-ой ступени,  $E_n$ - экстракт n-ой ступени.

При осуществлении экстракции с использованием перекрестного тока водный раствор делится на  $n$ -ое количество одинаковых частей. Каждый водный раствор подвергают экстракции с органической фазой на каждой ступени процесса перекрестного тока. Рафинаты  $R_n$  выводят из системы после каждой ступени экстракции. В то время как органическая фаза после контакта с водной направляется на следующую ступень, где происходит контакт с новой порцией водного раствора и т.д. Таким образом, экстракт выводится из системы только после окончания всего процесса. В настоящем эксперименте осуществили пятиступенчатый процесс. Экстракцию галлия и алюминия проводили 0,30 моль/л и 0,50 моль/л (для сравнения) растворами НБЭА-0 из водных растворов содержащих 4,33 ммоль/л (0,30 г/л) галлия, 210 ммоль/л (5,67 г/л) алюминия и 0,8-1,0 моль/л NaOH, 2,19 моль/л (300 г/л)  $K_2CO_3$ . Для моделирования процесса было выбрано соотношение фаз  $V_o:V_B=1:1$ . Результаты эксперимента представлены в таблице 40 и на рисунках 54 – 56.

Таблица 40 – Применение режима перекрестного тока при экстракции галлия из щелочно-карбонатных растворов в присутствии алюминия.  $C_{Ga}^{исх} = 0,30$  г/л (4,33 ммоль/л),  $C_{Al}^{исх} = 5,67$  г/л (210 ммоль/л),  $C_{ку}^{исх} = 0,8-1,0$  моль/л,  $C_{карб}^{исх} = 300$  г/л (2,19 моль/л).

	№ ступени	Водная фаза		Органическая фаза		$D_{Ga}$	$D_{Al}$	$\beta_{Ga/Al}$
		$X_{Ga}$ , г/л	$X_{Al}$ , г/л	$Y_{Ga}$ , г/л	$Y_{Al}$ , г/л			
Экстрагент 0,3 М НБЭА-0	1	0,01	2,15	0,29	3,51	32,1	1,63	19,7
	2	0,04	4,83	0,56	4,35	15,0	0,90	16,7
	3	0,01	4,05	0,84	5,97	60,5	1,47	41,1
	4	0,02	4,32	1,13	7,32	60,0	1,69	35,4
	5	0,04	5,67	1,39	7,32	37,7	1,29	29,2
Экстрагент 0,5 М НБЭА-0	1	0,02	2,15	0,29	3,51	17,0	1,63	10,4
	2	0,04	3,81	0,55	5,37	14,3	1,41	10,1
	3	0,03	3,32	0,82	7,72	23,9	2,33	10,3
	4	0,03	5,37	1,09	8,02	34,7	1,49	23,2
	5	0,06	5,37	1,33	8,32	23,9	1,55	15,4

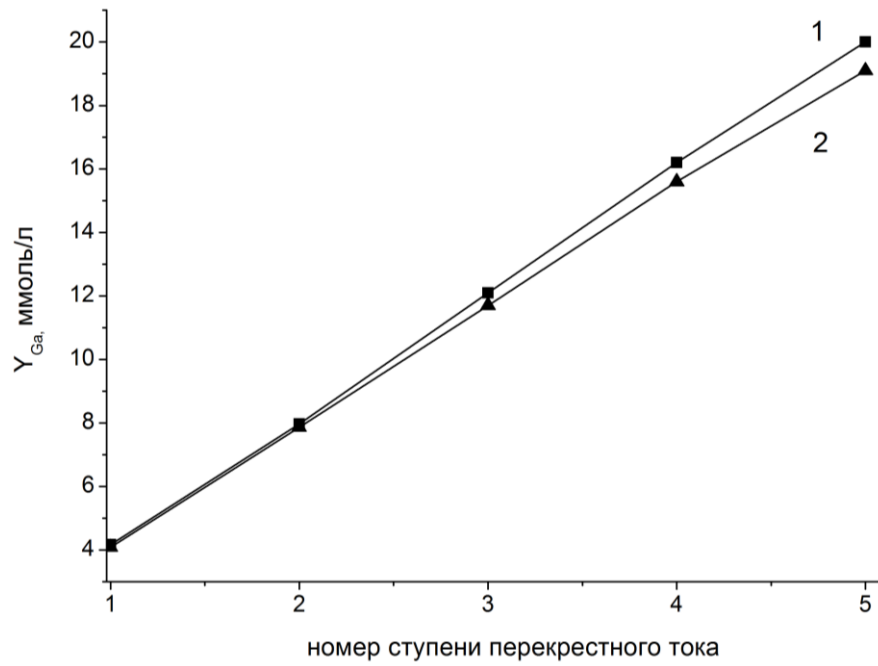


Рисунок 54 – Зависимости  $Y_{Ga}$  от числа ступеней перекрестного тока при экстракции 1 - 0,3 М НБЭА-0, 2 - 0,5 М НБЭА-0.

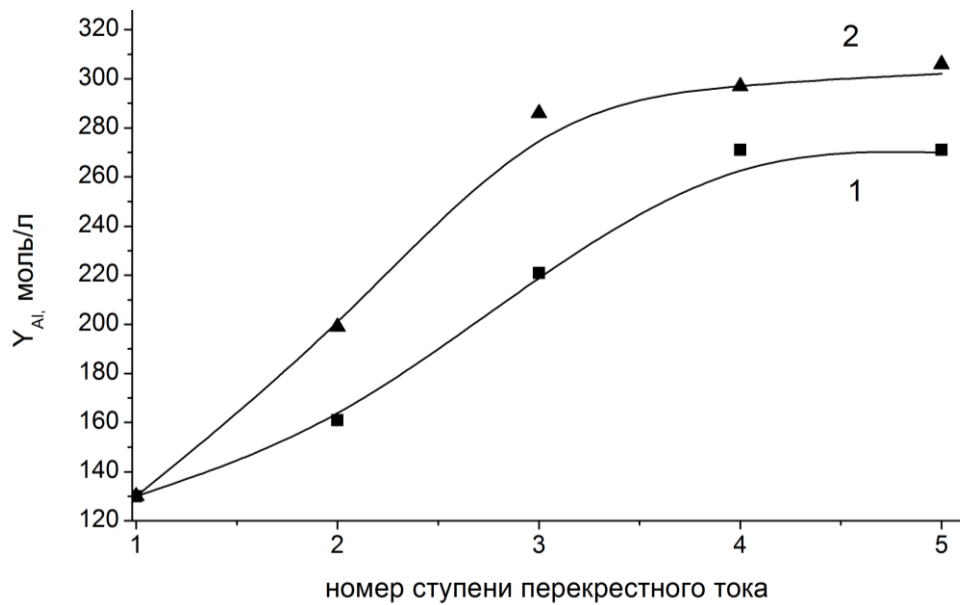


Рисунок 55 – Зависимости  $Y_{Al}$  от числа ступеней перекрестного тока при экстракции 1 - 0,3 М НБЭА-0, 2 - 0,5 М НБЭА-0

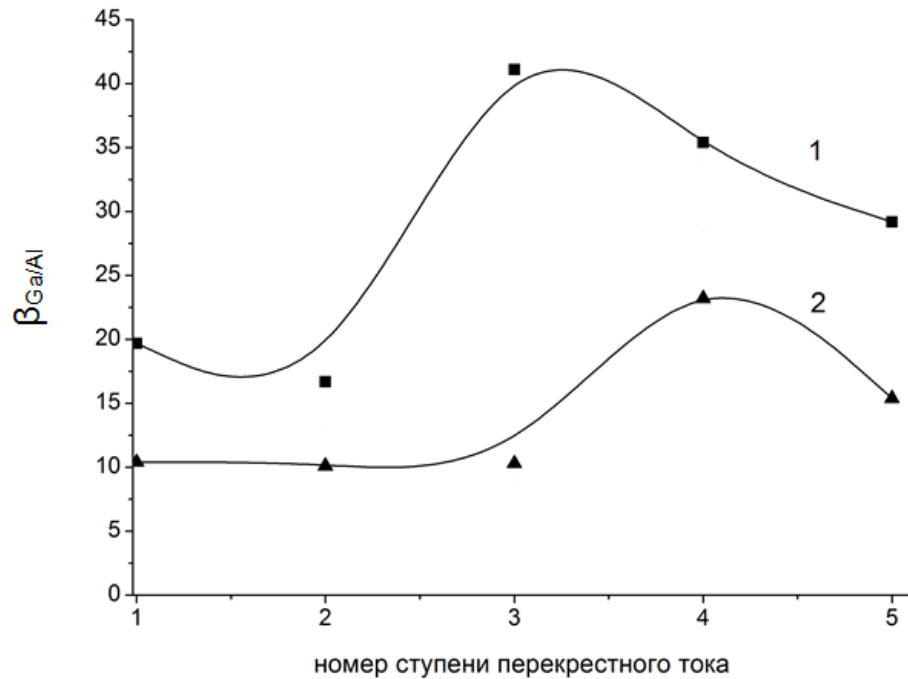


Рисунок 56 – Зависимости  $\beta_{Ga/Al}$  от числа ступеней перекрестного тока при экстракции 1 - 0,3 М НБЭА-0, 2 - 0,5 М НБЭА-0

Согласно полученным данным, при использовании концентрации экстрагента 0,3 моль/л содержание галлия в органической фазе после пятого контакта фаз ( $Y_{Ga} = 1,39$  ммоль/л) превалирует над его содержанием в органической фазе в случае использования НБЭА-0 концентрации 0,5 моль/л ( $Y_{Ga} = 1,33$  г/л). При этом согласно значениям коэффициентов разделения имеет место процесс вытеснения алюминия галлием из фазы экстракта в ходе процесса. При использовании перекрестного тока уже на третьей ступени происходит значительное разделение металлов,  $\beta_{Ga/Al} = 41$ .

Таким образом, полученные результаты подтверждают выбор оптимальной концентрации экстрагента 0,3 моль/л. В результате процесса получают экстракт, содержащий 20 ммоль/л (1,40 г/л) Ga, 271 ммоль/л (7,32 г/л) Al – то есть соотношение Ga : Al = 1:14. Учитывая, что в исходном поташном маточнике Ga : Al  $\approx$  1:50, для технологических целей извлечения, концентрирования галлия и отделения его от алюминия применение перекрестного тока является весьма эффективным методом.

### 3.2.7. Реэкстракция галлия из экстрактов в присутствии алюминия

Задачей экспериментов по реэкстракции является получение конечного реэкстракта, пригодного для эффективного выделения из него галлия посредством цементации. Поэтому необходимо определить такие параметры реэкстракционного процесса, в результате которого произойдет максимальное концентрирование галлия в водной фазе и отделение его от алюминия.

Исходя из экспериментальных данных по исследованию зависимости извлечения галлия от концентрации каустической щелочи в растворе (раздел 3.1.4), исследований по установлению концентрации реэкстрагента при реэкстракции галлия из фаз экстрактов без присутствия алюминия (раздел 3.1.14) а также проведенных исследований по изучению реэкстракции галлия в зависимости от концентрации реэкстрагента NaOH из фаз экстрактов с присутствием алюминия (таблица 41), для реэкстракции галлия была выбрана концентрация 4 моль/л NaOH.

Таблица 41 – Зависимость степени реэкстракции галлия от концентрации реэкстрагента из экстрактов с присутствием алюминия. Состав органической фазы:  $C_{\text{НБЭА-0}} = 0,3$  моль/л,  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}}(\text{орг}) = 0,93$  г/л (13,3 ммоль/л),  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}}(\text{орг}) = 13,1$  г/л (486 ммоль/л). Реэкстрагент: NaOH. Время реэкстракции 15 минут.

№	$C_{\text{NaOH}}$ , моль/л	Водная фаза		Органическая фаза		$R_{\text{Ga}}$ , %	$R_{\text{Al}}$ , %	$\beta_{\text{AlGa}}$
		$X_{\text{Ga}}$ , г/л	$X_{\text{Al}}$ , мм	$Y_{\text{Ga}}$ , г/л	$Y_{\text{Al}}$ , г/л			
1	1	0,15	5,35	0,77	7,80	16,5	40,7	3,40
2	2	0,11	7,18	0,82	5,94	11,4	54,8	8,50
3	3	0,09	6,99	0,84	6,16	9,68	53,2	11,4
4	4	0,20	7,75	0,73	5,37	22,0	59,0	5,13
5	5	0,18	8,69	0,75	4,43	19,3	66,3	8,52

С целью наиболее эффективного извлечения и концентрирования галлия были проведены исследования по изучению степени реэкстракции галлия и алюминия в зависимости от соотношения объемов фаз экстракта и реэкстрагента. В таблице 42 приведены экспериментальные данные.



Таблица 42 – Влияние соотношения объемов фаз на реэкстракцию Ga из из экстрактов с присутствием алюминия. Состав органической фазы:  $C_{\text{НБЭА-0}} = 0,3$  моль/л,  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}}(\text{орг}) = 1,0$  г/л (14,3 ммоль/л),  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}}(\text{орг}) = 12,75$  г/л (472 ммоль/л). Реэкстрагент:  $C_{\text{NaOH}} = 6$  моль/л. Время реэкстракции 15 минут.

№	$V_o : V_v$	Водная фаза		Органическая фаза		$R_{\text{Ga}}, \%$	$R_{\text{Al}}, \%$
		$X_{\text{Ga}}, \text{г/л}$	$X_{\text{Al}}, \text{г/л}$	$Y_{\text{Ga}}, \text{г/л}$	$Y_{\text{Al}}, \text{г/л}$		
1	1:1	0,20	7,75	0,73	5,40	22,04	58,99
2	2:1	0,47	12,6	0,76	6,48	24,7	49,3
3	3:1	0,61	12,5	0,79	8,59	20,3	32,7
4	4:1	0,64	12,5	0,84	9,61	16,1	24,5

Для установления параметров концентрирования галлия в фазе реэкстракта были проведены исследования по реэкстракции галлия и алюминия в зависимости от соотношения объемов фаз. Состав исходных растворов:  $C_{\text{НБЭА-0}} = 0,3$  М,  $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}}(\text{орг}) = 14,3$  ммоль/л (1,0 г/л),  $C_{\text{Al}}^{\text{исх}}(\text{орг}) = 472$  ммоль/л (12,75 г/л). Реэкстрагент:  $C_{\text{NaOH}} = 4$  М. Судя по полученным результатам (таблица 42), при изменении объемов фаз в пользу органической концентрирования галлия не происходит,  $E_{\text{Ga}} \approx 20\%$ . Для уменьшения объемов рабочих растворов в технологии извлечения галлия решено было выбрать соотношение объемов фаз  $V_o:V_v = 3:1$  при его реэкстракции, в результате которой полученные растворы будут использоваться при цементации галлия.

С целью повышения степени извлечения галлия и отделения его от алюминия опробована реэкстракция в режиме противотока, которая осуществляется многократным контактированием экстракта с раствором реэкстрагента. Количество ступеней определено предварительными исследованиями. При противоточном режиме реэкстракции (принципиальная схема процесса представлена на схеме 4) на первую ступень попадает исходный экстракт с перекрестного тока ( $Y_{\text{исх}}$ ), насыщенный галлием и алюминием ( $C_{\text{Ga}} = 1,4$  г/л,  $C_{\text{Al}} = 7,32$  г/л), то есть  $C_{\text{Ga}}:C_{\text{Al}}=1:14$ .

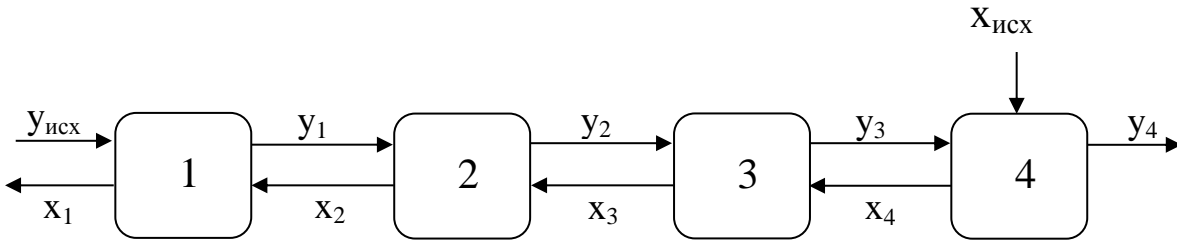


Схема 4 – Принципиальная схема осуществления противоточной реэкстракции  
Где:  $X_{исх}$  – исходный раствор реэкстрагента,  $X_1$ - $X_4$  – фазы реэкстрактов,  $Y_{исх}$  – исходный экстракт, насыщенный галлием и алюминием,  $Y_1$ - $Y_4$  – фазы экстрактов.

Весь реэкстрагент подается на конечной, в нашем случае четвертой, стадии. После контактирования на последней ступени экстракт выводится из системы, а образовавшийся реэкстракт переходит на предпоследнюю стадию противотока.

Реэкстрагент – свежий 6 М раствор NaOH (в схеме  $X_{исх}$ ). Так как в процессе щелочной реэкстракции происходит постепенное снижение щелочности реэкстрагента NaOH, то для поддержания его концентрации на всех ступенях не ниже 4 моль/л, концентрация исходного раствора NaOH равнялась 6 моль/л, Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 43.

Таблица 43 – Экспериментальные показатели реэкстракции Ga в режиме противотока. Состав исходного экстракта:  $C_{Ga} = 1,4$  г/л,  $C_{Al} = 7,32$  г/л,  $C_{НБЭА-0} = 0,3$  моль/л.

№ 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	–

В результате реэкстракции в режиме противотока экстракт содержит 0,08 г/л Ga и почти не содержит алюминия. Помимо этого, удалось получить реэкстракт, с содержанием галлия  $C_{Ga} = 1,68$  г/л, а алюминия  $C_{Al} = 3,29$  г/л. Уже на третьей ступени противоточной реэкстракции удалось получить водный раствор, в

котором содержание галлия  $C_{\text{Ga}} = 0,76$  г/л, превышает содержание алюминия  $C_{\text{Al}} = 0,24$  г/л. Это значит, что произошло значительное концентрирование галлия и разделение металлов: в итоге соотношение Ga:Al изменяется от 1:14 в исходном экстракте до 1:5 в конечном реэкстракте. Таким образом, на выходе был получен щелочной раствор, проведение цементации из которого на галламе алюминия позволит не только сэкономить большие количества алюминия, но и получить достаточно большой выход галлия.

Экстракт с четвертой стадии противотока, который содержит 0,08 г/л Ga и почти не содержит алюминия, в технологии подвергается процедуре регенерации экстрагента.

### 3.2.8. Цементация галлия

Согласно анализу литературных данных [19], для успешного проведения цементации разница между металлом цементатором и восстанавливаемым металлом должна быть больше 0,3 В. Проводить цементацию галлия на алюминии экономически невыгодно вследствие близости потенциала выделения водорода (перенапряжения водорода) на алюминии (-1,36 В) к потенциалу выделения галлия ( $\text{Ga}/[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- = -1,2$  В). В этом случае потребуется большой расход алюминия. Стоит отметить, что электрохимический потенциал  $\text{Al}/[\text{Al}(\text{OH})_4]^- = -2,35$  В.

В данной работе цементацию проводили, используя растворы алюминия в галлии – галламу алюминия с содержанием алюминия 3 % от галлия по массе. В этом случае условия цементации галлия более эффективны: потенциал алюминия в галламе ниже, чем потенциал чистого алюминия, в то время как значение потенциала выделения водорода на галламах больше (на галламе с концентрацией 0,3% Al перенапряжение водорода равно -1,82 В),

Процесс цементации описывается общим уравнением (24), на катодных участках цементатора протекают реакции (25, 26) и одновременно на анодных реакция (27):



Галламу алюминия готовили добавлением стружки алюминия в расплавленный галлий при температуре 60°C под тонким слоем слабо-щелочного раствора при постоянном перемешивании. Содержание алюминия в галламе составило 3% по массе (для приготовления галламы было взято 30 грамм галлия и 1,5 грамм алюминия).

В традиционной технологии галлия цементацию проводят из щелочных растворов после двухстадийной карбонизации и отделения от примесей (схема 1), так как присутствие ионов железа, хрома, ванадия существенно снижают выход галлия при цементации. Цементацию проводят из растворов, состава: ~200 моль/л Na<sub>2</sub>O, 43 г/л Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,33 г/л Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [105]. В работе [106; 107] сообщается о цементации на цинковой стружке, однако этот метод не является высокопродуктивным вследствие невысокого выхода галлия и введения дополнительного компонента – цинка – в систему.

В настоящей работе выделение галлия из фазы режстракта (1,68 г/л Ga, ~3,29 г/л Al, ~4,0 моль/л NaOH) методом цементации проводили в термостатическом стеклянном сосуде объемом 1 л с погруженной мешалкой на галламе алюминия. Для интенсификации процесса эксперимент проводили при температуре 40°C, которую создавали и поддерживали, используя водяную баню при постоянном перемешивании. Время проведения процесса цементации составило 45 минут. После цементации раствор отделяли от цементного осадка декантацией и анализировали на содержание галлия и алюминия. За время процесса в раствор перешло около 99% галлия. Расход алюминия составил 7

граммов на 1 грамм галлия. Такие высокие показатели цементации обуславливаются отсутствием примесных элементов, а также значительной концентрации галлия реэкстракте – растворе для цементации.

Полученный цементный осадок промывали водой для удаления из него алюминия, при этом галлий остается в нем в виде металла. Затем осадок растворяли в 3 М NaOH при нагревании и анализировали на содержание галлия и алюминия. В результате проведенной цементации были получены качественные экспериментальные данные, свидетельствующие об успешном прохождении процесса цементации из полученного в режиме противотока реэкстракта.

### **3.2.9. Принципиальная технологическая схема**

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить принципиальную схему (схема 5) экстракционного извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов нефелинового производства.

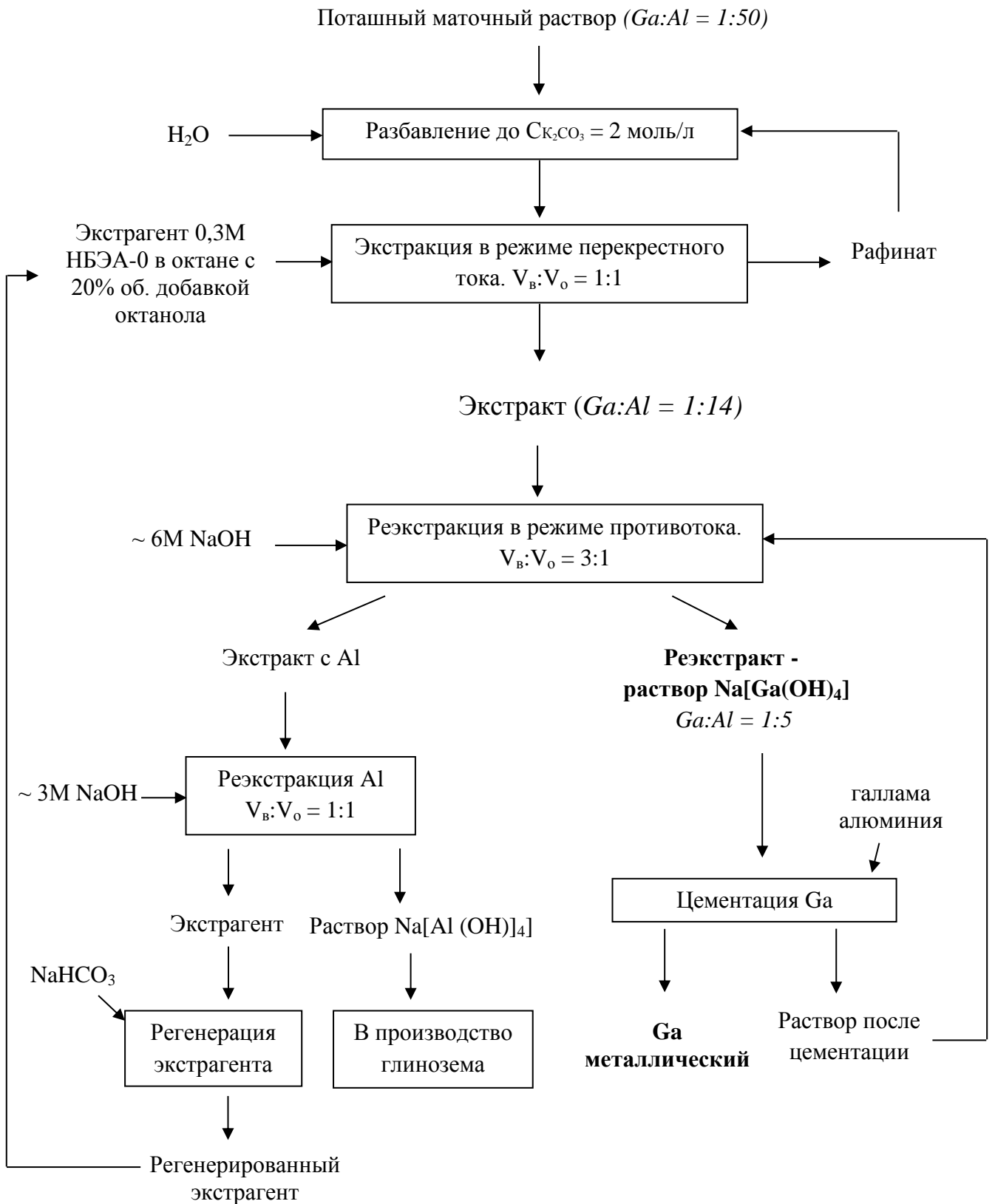


Схема 5 – Принципиальная технологическая схема экстракционного извлечения галлия из щелочно-карбонатных растворов с использованием НБЭА-0 в качестве экстрагента.

По предлагаемой схеме поташный маточный раствор после стадии разбавления до оптимальной концентрации карбоната калия поступает на экстракцию галлия ~0,3 М раствором НБЭА-0 в смеси разбавителей октана с 20% об. добавкой октанола при  $V_v:V_o \sim 1:1$ . Экстракция осуществляется методом перекрестного тока: экстрагент контактирует на каждой ступени со свежей партией водного раствора, постепенно насыщаясь галлием. Рафинат после экстракции возвращают на стадию разбавления поташного маточника. Реэкстракцию проводят в режиме последовательного противотока ~6 М раствором NaOH, благодаря чему на данном этапе осуществляется отделение галлия от алюминия, который остается в органической фазе. Алюминий из органической фазы на следующем этапе реэкстрагируют ~3 М раствором NaOH и направляют в производство получения конкретных соединений. Из противоточного реэкстракта – щелочного раствора  $Na[Ga(OH)_4]$  проводят цементацию на галламе алюминия с получением металлического галлия. Щелочной раствор после цементации направляют на стадию реэкстракции.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

$K_k$  – константа кислотности;

$K_{осн}$  – константа основности;

$C_M^{исх}$  – исходная концентрация металла, где М – Ga, Al;

$C_{ку}^{исх}$  – исходная концентрация каустической щелочи;

$C_{карб}^{исх}$  – исходная концентрация карбонатной щелочи;

$X_M$  – равновесная концентрация металла в водной фазе, где М – Ga, Al, Na, K;

$Y_M$  – равновесная концентрация металла в органической фазе,

где М – Ga, Al, Na, K;

$X_{ку}$  – равновесная концентрация каустической щелочи в водной фазе;

$Y_{ку}$  – равновесная концентрация каустической щелочи в органической фазе;

$X_{карб}$  – равновесная концентрация карбонатной щелочи в водной фазе;

$Y_{карб}$  – равновесная концентрация карбонатной щелочи в органической фазе;

$V_v, V_o$  – объемы водной и органической фаз;

$\Delta x$  – доверительный интервал;

$D_M$  – коэффициент распределения металла, где М – Ga, Al, Na, K;

$\beta_{M1/M2} = D_{M1}/D_{M2}$  – коэффициент разделения металлов, где М – Ga, Al;

$E_M = \left( \frac{Y_M}{C_M^{исх}} \cdot 100\% \right)$  – степень извлечения металла при экстракции, где М – Ga, Al, Na,

K;

$R_M = \left( \frac{X_M}{C_M^{орг}} \cdot 100\% \right)$  – степень извлечения металла при реэкстракции, где М – Ga, Al,

Na, K;

$\alpha_{ку} = \frac{[Na_2O_{ку}, \text{ моль}]}{[Al_2O_3, \text{ моль}] + [Ga_2O_3, \text{ моль}]}$  – каустический модуль раствора;

DMCO – диметилсульфоксид;

Суапех 923 и 925 – три(н-гексил)фосфиноксид, три(н-октил)фосфиноксид, н-октил-ди(н-гексил)фосфиноксид и н-гексил-ди(н-октил)-фосфиноксид;



"101Л" и БАФФО – п-третбутилфенолформальдегидне олигомеры (техническая марка азотсодержащего олигомера "Яррезин Б", "ЯРБ");

ВМС – высоко-молекулярное соединение;

ТАМАМС – сульфат триалкилметиламмония;

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;

ПАН – пиридилазо-2-нафтол;

КЧ – с координационное число;

ЧАС – соль четвертичного аммониевого основания;

НБЭА-0 – N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$ -дигидроксиэтиламин;

НБЭА-2 – N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta$ -гидроксиэтилметиламин.

## 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.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Dumortier R., Weber M. E., Vera J. H. Removal and recovery of gallium from aqueous solutions by complexation with sodium di-(n-octyl) phosphinate // Hydrometallurgy. 2005. V. 76. P. 207-215.
2. Gupta B., Niti M., Begum Z. I, Singh I. Extraction and recovery of Ga(III) from waste material using Cyanex 923 // Hydrometallurgy. 2007. V. 87. P. 18-26.
3. Upply & Price Outlook. [Электронный ресурс] // Indium Corporation (2010), Indium, Gallium & Germanium: [сайт]. [2015]. URL: <http://setis.ec.europa.eu/mis/material/gallium>.
4. Jackson B., Mikolajczak C. Paper: Availability of Indium and Gallium (English) [Электронный ресурс] // inorganic-compounds: [сайт]. [2015]. URL: <http://www.indium.com/inorganic-compounds/gallium-compounds>.
5. Kang M. S., Lee C.-H, Park J. B., Yoo H., Yi G. –C. Gallium nitride nanostructures for light-emitting diode applications // Nano Energy. 2012. V. 1. P. 391-400.
6. Philips J. M., Coltrin M. E., Crawford M. H., Fischer A. J., Krames M. R., Mueller-Mach R., Mueller G. O., Ohno Y., Rohwer L. E. S., Simmons J. A., Tsao J. Y. Research challenges to ultra-efficient inorganic solid-state lighting // Laser Photon. Rev. 2007. V. 1. № 4. P. 307-333.
7. Nami M., Rishinaramangalam A., Feezell D. Analysis of light extraction efficiency for gallium nitride – based coaxial microwall light-emitting diodes // Phys. StatusSolidiC. 2014. V. 11. № 3-4. P. 766-770.
8. Eisenberg I., Alpern H., Gutkin V., Yochelis S., Paltiel Y. Dual mode UV/visible-IR gallium-nitride light detector // Sensors and Actuators A: Physical. 2015. V. 233. P. 26-31.
9. Indium Gallium Overview [Электронный ресурс] // Edison investment research: [сайт]. [2015]. URL: <http://www.edisoninvestmentresearch.com>.

10. Shilmkar T. N., Kolekar S. S., Anuse M. A. Liquid-liquid extraction of gallium (III) with n-octylaniline from succinate media // J. Serbian Chem. Soc. 2005. V. 70. P. 853-867.
11. Lessa J. A., Parrilha G. L., Beraldo H. Gallium complexes as new promising metallodrug candidates // Inorganica Chimica Acta. 2012. V. 393. P. 53- 63.
12. Yogita S. Malkhede T., Malkhede D. D. Solvent extraction and separation of gallium(III) using hexaacetato Calix(6)Arene // Separation Science and Technology. 2014. V. 49. P. 1198-1207.
13. Галлий [Электронный ресурс] // Металлы высокой частоты: [сайт]. [2015]. URL: <http://www.adv-engineering.ru>.
14. Мировой рынок галлия [Электронный ресурс] // Обзор мировых товарных рынков: [сайт]. [2015]. URL: <http://www.cmmarket.ru/markets/gaworld.htm>.
15. Наумов А. В. Обзор мирового рынка галлия (экономика галлия): материал технической информации // Известия вузов. Цветная металлургия. 2005. № 3. С. 14-21.
16. Geidarov A. A. Extractive recovery of gallium(III) from acid sulfate solutions with primary amines // Russian Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81. № 12. P. 2084- 2087.
17. Иванова Р. В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. 392 с.
18. Коровин С. С., Дробот Д. В., Федоров П. И. Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. В 3-х книгах. Книга 2: Учебник для вузов. М.: МИСиС, 1999. 460 с.
19. Зуева Т. И., Вершковская О. В., Прокопчук В. П. Минеральное сырье. Галлий: Справ. / Научн. ред. В. В. Иванов, П. Е. Остапенко. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. 18с.
20. Fang Z., Gesser H. D. Recovery of gallium from coal fly ash // Hydrometallurgy. 1996. V. 41. P. 187-200.
21. Букин В. И., Резник А. М., Хатин Г. Д. Способ извлечения галлия из щелочных растворов // Патент РФ № 2240374. 2003.

22. Zhao Z., Yang Y., Xiao Y., Fan Y. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 125-126. P. 115-124.
23. Carvalho M. S., Neto K. C. M., Norbega A. W., Medeiros J. A. Recovery of Gallium from Aluminum Industry Residues // *Separation science and technology*. 2000. V. 35. № 1. P. 57-67.
24. Source: Roskill Information Services for 2013 CRM study [Электронный ресурс] // *Material Information System: [сайт]*. [2015]. URL: <http://setis.ec.europa.eu/mis/material/gallium>.
25. Sturgill J. A., Swartzbaugh J. T., Randall P. M. Pollution prevention in the semiconductor industry through recovery and recycling of gallium and arsenic from GaAs polishing wastes // *Clean Prod. Proc.* 2000. V. 2. P. 18-27.
26. Walawalker R. Gallium still looks to a glowing future // *MetalBulletinMontly*. 1999. V. 51. P. 48-49.
27. Lü L. The recovery of gallium from alumina refinery // *Light Met.* 2002. V. 5. P. 15-17.
28. Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А., Певзнер И. З. Производство глинозема. М.: *Металлургия*, 1978. 344 с.
29. Железнов В. А. *Металлургия алюминия*. М. : *Металлургия*, 1977. 326 с.
30. Еремин Н. И. *Галлий*. М.: *Металлургия*, 1964. 168 с.
31. Font O., Querol X., Juan R., Casado R., Ruiz C. R., Lopez-Soler A., Coca P., Pena F. G. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash // *Journal of Hazardous Materials A*. 2007. V. 139. P. 413-423.
32. Резник А. М., Пономарева Е. И., Силаев Ю. Н., Абишева З. С., Букин В. И. *Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия*. Алма-Ата: *Наука*, 1985. 184 с.
33. Еремин Н. И. *Выщелачивание алюминатных спеков*. – М.: *Металлургия*, 1976. 196 с.

34. Jena S. K., Dhawan N., Rao D. S., Mirsa P. K., Mishra B. K., Das B. Studies on extraction of potassium values from nepheline syenite // *International Journal of Mineral Processing*. 2014. V. 133. P. 13-22.
35. Wu X., Wu Sh., Qin W., Ma X., Niu Y., Lai Sh., Yang C., Jiao F., Ren L. Reductive leaching of gallium from zinc residue // *Hydrometallurgy*. 2005. V. 76. P. 207-215.
36. Gaustad G., Olivetti E., Kirchain R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies // *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. V. 58. P. 79-87.
37. Букин В. И., Лысакова Е. И., Резник А. М. О возможности извлечения некоторых редких металлов при комплексной переработке алюминиевого сырья // *Национальная металлургия*. 2003. № 1. С. 61-65.
38. Ma H., Lei Y., Jia Q., Liao W., Lin L. An extraction study of gallium, indium, and zinc with mixtures of sec-octylphenoxyacetic acid and primary amine N1923 // *Separation and Purification Technology*. 2011. V. 80. P. 351-355.
39. Букин В. И., Резник А. М., Лысакова Е. И. Экстракция в технологии редких и благородных металлов. В 2-х частях. Часть 1: Учебное пособие. М., 2001. 82 с.
40. Wilson M. A., Bailey P. J., Tasker P. A., Jennifer R. T., Grant R. A., Love J. B. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy // *Cem Soc rev*. 2014. V. 43. P. 123.
41. Назаренко В. А., Антонович В. Н., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 191 с.
42. Baes C. F., Mesmer R. E. *The Hydrolysis of Cations*. N.-Y.: J. Wiley, 1976. 512 p.
43. Додова М. И. Керейчук А. С. Сравнительное изучение гидролиза галлия (III) и железа (III) методом ионного обмена / *Докл. Болг. АН*. 1980. Т. 33. № 11. С. 1485-1488.
44. Moolenaar R. J., Evans J. C., McKeever L. D. The structure of aluminate ion at high pH // *J.Phys.Chem*. 1970. V. 74. P. 3629-3636.

45. Копылова Е.А. ИК-спектроскопическое исследование строения цеолитов и некоторых их галлиевых аналогов // Изв. АН СССР. Неорг. Материалы. 1978. Т. 14. № 6. С. 1098-1104.
46. Волохов Ю. А., Довбыш Н. Г., Миронов В. Е. Спектральное исследование гидроксокомплексов галлия в щелочных растворах // В кн.: Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1980. С. 4.
47. Довбыш Н. Г., Сазонов А. М., Волохов Ю. А., Миронов В. Е. Гидратация гидроксо-комплексов алюминия (III) и галлия (III) // Ж. физ. химии. 1978. Т. 52. Вып. 5. С. 2736-2739.
48. Бочкарев Э. П. Букин В. И., Голованов В. Ф. Фундаментальные проблемы российской металлургии на пороге XXI века. Монография в 4-х томах. Том 3. Металлургия редких и рассеянных элементов. М., 1999. 391 с.
49. Sato T., Sato K., Noguchi Y., Ishikawa I. Liquid-liquid extraction of trivalent gallium, indium and thallium from hydrochloric acid solutions by tributyl-phosphate and trioctyl-amine // Shigen to Sozai. 1997. V. 113. P. 185-192.
50. Katsuta S., Okai M., Yoshimoto Y., Kudo Y. Extraction of Gallium(III) from hydrochloric acid solutions by trioctylammonium-based mixed ionic liquids // Analytical sciences. 2012. V. 28. P. 1009.
51. Sasaki Y., Matsuo N., Oshima T., Baba Y. Selective extraction of In (III), Ga (III) and Zn (II) using novel extractant with phosphonic acid // doi: 10.1016/j.cjche.2015.06.001. 2015.
52. Ahmed I. M., El-Nadi Y. A., El-Hefny N. E. Extraction of gallium(III) from hydrochloric acid by Cyanex 923 and Cyanex 925 // Hydrometallurgy. 2013. V. 131-132. P. 24-28.
53. Gupta B., Mudhar N., Tandon S. N. Extraction and recovery of gallium using Cyanex 301 – its recovery from Bayer's liquor // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 1922-1927.

54. Вольдман Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Издательство «Металлургия», 1982. 376 с.
55. Breteque P., Beerly M. Precede separation de gallium // Патент Швейцария № 546280 – 1974.
56. Breteque P., Beerly M. Separation of gallium from alkaline liquors using acetylacetone // Патент США № 3887681 – 1975.
57. Breteque P., Beerly M. Recovery of gallium by solvent extraction // Патент Великобритании № 139675375 – 1975.
58. Тарнопольский Ю. И., Кузнецова В. С., Борбат В. Ф. Экстракция металлов из щелочных сред 4-( $\alpha,\alpha$ -дидецилэтил)-пирокатехином // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1974. Т. 17. № 5. С. 754-755.
59. Голоунин А. В., Пашков Г. Л., Александрова М. В. Экстракция галлия и алюминия из щелочных растворов производными пирокатехина // Сиб. хим. ж. 1993. № 1. С. 43-49.
60. Голоунин А. В., Пашков Г. Л., Александрова М. В. Экстракционное извлечение галлия из концентрированных щелочных растворов аминотетильными производными пирокатехина // Российская конференция по экстракции (21-27 июня, 1998): Тезисы докладов. М., 1998. С. 209.
61. Кузнецова В. С., Тарнопольский Ю. И., Борбат В. Ф. Экстракция галлия, индия и таллия алкилпирокатехинами из щелочной среды // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 1976. № 3. С. 66-73.
62. Химия экстракционных процессов [Электронный ресурс] // Общая химия. Химическая технология: [сайт]. [2015]. URL: <http://www.ximicat.com/info>.
63. Hoang A. S., Hong N. N., Nam Q. B., Hong S. V., Thanh P. V., Thanh V. N., Chi M. P. Extraction of gallium from Bayer liquor using extractant produced from cashew nutshell liquid // Minerals Engineering. 2015. V. 79. P. 88-93.



64. Sato T., Sato K. The kinetics of aluminium (III) extraction from sodium hydroxide solutions by an alkylated hydroxyquinoline (Kelex 100) // *Hydrometallurgy*. 1991. V. 26. P. 299-307.
65. Sato T., Nakamura T., Yabuta M., Oishi H. Extraction of gallium (III) from alkaline solution by alkylated hydroxyquinoline // *Chemistry Letters*. 1982. № 4. P. 591-592.
66. Sato T., Nakamura T., Oishi H. The extraction of zinc (II), lead (II) and gallium (III) from alkaline solution by alkylated hydroxyquinoline // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1984. V. 2. № 1. P. 45-60.
67. Fourre P., Bauer D., Lemerle J. Micriemulsions in the extraction of gallium with 7(1-ethenyl – 3,3,5,5-tetramethylhexyl)-8-quinolinol from aluminate solutions // *Anal. Chemistry*. 1983. V. 55. № 4. P. 662-667.
68. Fourre P., Bauer D. Enhancement of the extraction rate of gallium by 7(1-vinyl – 3,3,5,5-tetramethyl-hexyl)-8-quinolinol using a microemulsion as organic phase // *Solv. Extr. and Ion Exch.* 1983. V. 1. № 3. P. 465-483.
69. Puvvada G. V. K. Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants // *Hydrometallurgy*. 1999. V. 52. № 1. P. 9-19.
70. Чавдарова Д., Сила Л. Изследване на условията за реекстракция на галий от наситени органични фази // *Металлургия*. 1990. Т. 45. № 1. С. 10-11.
71. De Castro Dantas T. N., De Lucena Neto M. Y., Dantas Neto A. A. Gallium extraction by microemulsions // *Talanta*. 2002. V. 56. P. 1089-1097.
72. Borges P. P., Masson I. O. C. Solvent extraction of gallium with Kelex 100 from 4 weak sodium aluminate solution // *Miner. Eng.* 1994. Vol. 7. № 7. P. 933-941.
73. Zhou T., Pesic B. Solvent extraction of Gallium with Kelex 100 from artificial sodium aluminate solutions // *Trans. Instn. Min. Metall.* 1989. V. 98. P. 147-152.
74. Filik H., Apak R. A Chelating Ion Exchanger for Gallium Recovery from Alkaline Solution Using 5-Palmitoyl-8- hydroxyquinoline Immobilized on a Nonpolar Adsorbent // *Separation Science and Technology*. 1998. V. 33. № 8. P. 1123-1134.

75. Bhattacharya B., Mandal D. K., Mukherjee S. Liquid–Liquid Extraction of Gallium(III) with LIX 26 // *Separation Science and Technology*. 2003. V. 38. № 6. P. 1417-1427.
76. Ashbrook A. W. Commercial chelating solvent extraction reagent. II. Purification and properties of  $\beta$ -alkenyl-8-hydroxyquinoline // *J. of Chromatography*. 1975. V. 105. P. 151-156.
77. Sato T. Solvent extraction of gallium (III) and aluminium (III) from alkaline solution by 7-alkylated 8-hydroxyquinoline // *J. Jap. Inst. Light Metals*. 1986. V. 36. № 3. P. 137-142.
78. Kekesi T. Gallium extraction from synthetic Bayer liquors using Kelex 100-kerosene, the effect of loading and stripping conditions on selectivity // *Hydrometallurgy*. 2007. V. 88. P. 170-179.
79. ДЫМОВ А. М., Савоостин А.П. Аналитическая химия галлия. М.: Наука, 1968. 256 с.
80. Leveque A., Helgorsky J. The recovery of gallium from Bayer process aluminate solutions by liquid-liquid extraction // *ISEC 77. Proc. of the International Solvent Extraction Conference, Toronto*. 1979. V. 2. P. 439-442.
81. Pescher Y., Sabot J.-L. Recovery of gallium values from basic aqueous solutions // Патент США № 5204-74 – 1993.
82. Turcotte G. R., Finlaison S. A. Recovery of metal values from aqueous solutions // Патент США № 5277883 – 1994.
83. Ритчи Г. М., Эшбрук А. В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М: Металлургия, 1983. 480 с.
84. Dzherayan T. G., Shkinev V. M., Reznik A. M. Extraction–Photometric Determination of Gallium with Phenylfluorone in Alkaline Carbonate Solutions in the Presence of Polyethylene Glycol // *Journal of Analytical Chemistry*. 2006. V. 61. № 6. P. 566-570.

85. Turanov A. N., Evseeva N. K., Karepov B. G. Gallium (III) Extraction from Alkaline Solutions with 5-Amylthio-8-quinolinol // Russian Journal of Applied Chemistry. 2001. V. 74. № 8. P. 1305-1309.
86. Turanov A. N., Karandashev V. K.. Sorption of Gallium(III) from Alkaline Solutions with a Polymeric Sorbent Impregnated with 1,2-Dioxyanthraquinone // Russian Journal of Applied Chemistry. 2004. V. 77. № 4. P. 571-575.
87. Жуковский П. В. Разработка технологии экстракционного извлечения галлия из щелочных растворов глиноземного производства: дис. ... канд. техн. наук. М., 1985. 128 с.
88. Хатин Г. Д. Экстракционное и сорбционное извлечение галлия из щелочных растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- $\beta,\beta$  дигидроксиэтиламино: дис. ... канд. хим. наук. М., 2003. 118 с.
89. Цыганкова М. В. Экстракция ванадия азотсодержащими экстрагентами фенольного типа: дис. ... канд. хим. наук. М., 2010. 136 с.
90. Цыганкова М. В. Экстракция ванадия азотсодержащими экстрагентами фенольного типа: автореф. ... канд. хим. наук. М., 2010. 24 с.
91. Балдихина Е. А. Определение растворимости НБЭА при экстракционном извлечении галлия: маг. дисс. М., 2001. 129 с.
92. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. М.: Наука, 1971. 266 с.
93. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 130 с.
94. Бусев А. И., Типцова В. Г. Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. / А. И. Бусев [и др.]. 2-е изд. М. : Химия, 1978. 432 с.
95. Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Беляевская Л. В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgy, 1983. 424 с.
96. Алекперов Э. Р., Резник А. М. Комплексы бора: синтез, применение. М.: Изд-во МГУ, 2000. 208 с.

97. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. 295 с.
98. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. М.: Мир, 1967. 464 с.
99. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 586 с.
100. Ryokichi T. Spectroscopic Studies of Dialkylaluminum Alkoxides and the Trialkyl-aluminum-Ether Complex. II. Assignments of Observed Frequencies // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1966. V. 39. № 10. P. 2126-2132.
101. Bruce S. Ault. Matrix Isolation Study of the Reactions of Trimethylaluminum with Ammonia // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7908-7912.
102. Dominick V., Andrews Lanzisera and Lester. Reactions of Laser-Ablated Aluminum Atoms with Ammonia. Infrared Spectra of  $\text{HAlNH}_2$ ,  $\text{AlNH}_2$ , and  $\text{HAlNH}$  in Solid Argon // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 5082-5089.
103. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 438 с.
104. Химическая энциклопедия: в 5 томах. Т. 3. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. 639 с.
105. Синельникова Л. И., Давыдов И. В. Способ извлечения галлия из маточных и оборотных растворов процесса байера // Патент. СССР № 1785281.
106. Fedorov S. A., Kozlov N. A., Nikolashin S.V. Preparation of High-purity Gallium from Semiconductor Fabrication Waste // Inorganic Materials. 2006. V. 42. № 1. P. 70-89.
107. Salminen J., Riihimäki T., Ruonala M. Method for treating a solution containing zinc sulphate // Патент. Финляндия № WO2012/049361 A1.