

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
"Санкт-Петербургский горный университет"

На правах рукописи



САГДИЕВ Вадим Насырович

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ
АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание
ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
доцент **О.В. Черемисина**

Санкт-Петербург - 2019

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	8
1.1 Актуальность работы.....	8
1.2 Области применения галлия.....	9
1.3 Сырьевые источники галлия.....	13
1.4 Мировое производство галлия.....	19
1.5 Технологии производства галлия.....	23
1.5.1 Извлечение галлия из отработанных светодиодов.....	26
1.5.2 Извлечение галлия из свинцово-цинковых руд.....	28
1.5.3 Извлечение галлия из ванадиевого хвостового шлака.....	32
1.5.4 Извлечение галлия из углей и отходов угольной промышленности.....	35
1.5.5 Извлечение галлия из растворов экстракционными методами.....	40
1.5.6 Получение галлия электролизным способом.....	43
1.5.7 Извлечение галлия сорбцией.....	44
1.6 Изотермы ионного обмена и методики расчета констант ионообменных равновесий..	46
Выводы по главе 1.....	49
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	50
2.1 Характеристики ионообменных смол D-403 и АН-31.....	50
2.2 Методы анализов, используемые реактивы.....	51
2.2.1 Кислотно-основное титрование.....	51
2.2.2 Спектрофотометрический метод.....	52
2.2.3 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	52
2.3 Методики анализов.....	53
2.3.1 Подготовка анионитов для испытания.....	53
2.3.2 Определение емкости анионитов АН-31 и D-403 по гидроксильным группам.....	54
2.3.3 Определение емкости анионита АН-31 и D-403 по галлат-ионам.....	56
2.3.4 Проведение сорбции в статических условиях.....	56
2.3.5 Проведение сорбции в динамических условиях.....	59
2.3.6 Проведение сорбционного разделения анионных гидроксокомплексов галлия и алюминия.....	60
2.3.7 Проведение кинетического эксперимента.....	61
2.3.8 Десорбция ионообменных смол после насыщения.....	62

2.4 Термодинамическая модель расчета ионообменных равновесий	63
Выводы к главе 2	67
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ НА СЛАБОУСНОВНЫХ ИОНИТАХ	68
3.1 Выбор селективного анионита	68
3.2 Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионообменной смоле АН-31	69
3.3 Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионообменной смоле АН-31 при совместном присутствии в растворе	75
3.4 Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат-ионов и алюминат-ионов на ионообменной смоле D-403	77
3.5 Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат-ионов в присутствии алюминат-ионов, ванадат- и хромат-ионов	82
3.6 Десорбция галлат-ионов из анионита D-403	88
Выводы к главе 3	89
ГЛАВА 4. КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА НА АНИОНИТЕ D-403	92
Выводы к главе 4	98
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГАЛЛИЯ ИЗ ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ	99
5.1 Разделение галлия и алюминия методом ионообменной хроматографии	99
5.2 Расчет основных параметров ионообменной установки	101
5.2.1 Расчет ионообменной установки с псевдооживленным слоем сорбента	103
5.2.2 Расчет установки со стационарным слоем сорбента	108
Выводы к главе 5	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуален вопрос получения редких элементов, таких как галлий, в связи с развитием новых технологий и увеличивающегося спроса на редкие металлы.

Галлий является ценным материалом в таких наукоемких областях как радиоэлектроника и полупроводниковая отрасль. Редкие металлы и их соединения являются высоковостребованными добавками для легирования различных полупроводников и твердотельных устройств, производства транзисторов, зеркал специального назначения, заменителя ртути в выпрямителях тока, для производства новых лазерных материалов стратегической группы [1, 2].

Руды редких металлов обычно имеют сложный состав и часто содержат по несколько весьма ценных для промышленности металлов. Что, в свою очередь, приводит к необходимости их комплексной переработки. Чаще всего редкие металлы извлекаются попутно при разработке месторождений тех металлов, которые сконцентрированы в большом количестве [3].

В основном галлий получают как субпродукт в процессе извлечения алюминия из бокситового сырья. В процессе Байеровского производства образуются алюминатные растворы в концентрационном соотношении галлия и алюминия от 1/300 до 1/5000, являющиеся потенциальным источником редкого металла. Относительно высокое содержание галлия в оборотных растворах Байеровского процесса составляет 0,2-0,3 г/л, что на порядок ниже концентрации примесных компонентов, таких как ванадий, хром, цинк и т.д. [4].

Основными способами извлечения и отделения галлия от примесных компонентов являются электролиз на ртутном катоде, цементация, жидкостная экстракция и сорбция [5]. Методики извлечения галлия подбираются таким образом, чтобы не нарушать технологических линий производства глинозема.

Имеющиеся технологии получения галлия из алюминатных растворов имеют ряд недостатков: многостадийность процесса, низкая избирательность при извлечении и попутное выделение примесей, строгие условия проведения процесса (рН, температура), что требует дополнительной подготовки исходного сырья. Одним из способов селективного извлечения галлия из алюминатных технологических растворов является использование ионообменных технологий с применением синтетических ионообменных смол.

В настоящее время на международном рынке имеется большое количество новых селективных смол с высокими значениями емкости и избирательности по определенным металлам. Такие задачи как первичное концентрирование галлия можно решить с использованием синтетических сорбентов; также данная технология позволяет выделить незначительные количества редкого металла из источников, различных по происхождению и

химическом составе; отделение галлия от прочих элементов, сопутствующих ему в минеральном сырье.

Анализ литературных данных показывает, что за последнее время практически отсутствуют работы по исследованиям сорбционных характеристик галлия на новых ионообменных смолах, которые могут эффективно использоваться в технологиях получения редких металлов [6-8]. Большая часть исследований посвящена сорбционным процессам на различных сорбентах не ионообменного типа, характеризующимися низкими значениями предельной сорбции.

Цель: Повышение эффективности гидрометаллургического способа извлечения галлия из оборотных растворов, полученных в процессе переработки бокситов по методу Байера, на основе сорбции с использованием анионообменных смол.

Задачи:

1) Выявление селективной ионообменной смолы для сорбционного извлечения галлат-ионов из щелочных алюминатных растворов.

2) Получение изотерм сорбции галлат-ионов на ионообменных смолах из щелочных алюминатных растворов как в присутствии алюминат-ионов, так и без него.

3) Проведение термодинамического анализа изотерм ионного обмена галлат- и алюминат-ионов с расчетом термодинамических констант и энергий Гиббса равновесий ионного обмена на поверхности раздела жидкость-твердая фаза, а также определения сорбционных характеристик анионитов.

4) Установление форм сорбируемых галлат- и алюминат-ионов из щелочных растворов в слое Штерна-Гельмгольца в твердой фазе анионита.

5) Получение изотерм сорбции примесных компонентов (хроматов и ванадатов), содержащихся в оборотных растворах Байеровского производства.

6) Расчет термодинамических характеристик сорбции хроматов и ванадатов из щелочных растворов.

7) Определение кинетических особенностей ионообменного извлечения галлия из щелочных растворов.

8) Извлечение галлия из щелочных алюминатных растворов с использованием метода ионообменной хроматографии.

9) Расчет основных параметров ионообменных установок, предназначенных для выделения галлия.

10) Модернизация технологии извлечения галлия из алюминатных растворов Байеровского производства.

Основными **объектами** исследования являются растворы, моделирующие состав оборотных растворов Байеровского производства, для отработки условий выделения и разделения металлов; процесс ионного обмена с использованием слабоосновных анионитов АН-31 и D-403.

Новизна исследований: Получены термодинамические данные по сорбции гидроксокомплексов галлия и алюминия на слабо- и сильноосновных анионитах из сильнощелочных растворов. Определены величины предельной сорбции, полной емкости анионитов, кажущихся констант, энергия активации ионообменного процесса и дифференциальных энергий Гиббса сорбции галлат-, алюминат-, хромат- и ванадат-ионов с использованием закона действующих масс на слабоосновном анионите D 403. Установлены формы сорбированных ионов галлия и алюминия синтетических ионообменных смолах АН-31 и D-403. Определен ряд сорбционной способности анионных комплексов металлов (галлий, алюминий, хром, ванадий) на слабоосновном ионите D-403. Разработана принципиальная аппаратно-технологическая схема, позволяющая адаптировать предложенные технические решения применительно к существующему производственному комплексу получения глинозема.

Практическая значимость: Методические разработки представляют интерес для их использования при выполнении исследований применительно к аналогичным процессам и системам, в том числе при выполнении экспериментальных исследований в рамках подготовки квалификационных работ разных уровней.

Научные и практические результаты рекомендуется использовать в учебном процессе с их включением в лекционные курсы и лабораторные практикумы при подготовке специалистов металлургического профиля в Санкт-Петербургском горном университете.

Методы исследований: В работе использованы современные методы химического и физико-химического анализа: рентгенофлуоресцентный, спектрофотометрический, а также кислотно-основное титрование для определения исходных и равновесных концентраций анионов в щелочных растворах.

Идея: Термодинамические характеристики ионообменного равновесия как теоретическая и практическая основы эффективных методов извлечения редких и рассеянных металлов из щелочных алюминатных растворов.

Предполагаемые объекты внедрения результатов исследований: результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для применения на отечественных предприятиях ОК «РУСАЛ», перерабатывающих бокситы по способу Байера.

Первое защищаемое положение

Концентрирование галлия на анионите и его отделение от основного макрокомпонента – алюминия и сопутствующих примесей хрома и ванадия обусловлено возрастанием числа

гидроксо-групп комплексного галлат-иона и значением энергии Гиббса ионного обмена, определяющей ряд сорбируемости ионов в слое Штерна-Гельмгольца:

Анион	$[Ga(OH)_6]^{3-}$	CrO_3^{2-}	VO_4^{3-}	$[Al(OH)_4]^-$
$-\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль	15,2±0,3	9,4±0,5	5,8±0,2	2,91±0,15

Второе защищаемое положение

Способ извлечения галлия из алюминатных растворов включает использование слабоосновного анионита D-403 с последующей его регенерацией раствором щелочи концентрацией 2 н. и использованием трехсекционной ионообменной установки с псевдооживленным слоем ионита.

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов, содержащихся в диссертации, обеспечена необходимым объемом экспериментальных исследований и полученных результатов, подтверждается их соответствием современным положениям теории и практики гидрометаллургического производства, а также результатами применения современных методов химического и физико химического анализа: рентгенофлуоресцентный, спектрофотометрический, рН-метрический, а также кислотно-основное титрование для определения концентраций анионов в исходных и равновесных модельных растворах.

Личный вклад автора заключается в постановке цели, формулировке задач и разработке методики исследований; в проведении анализа научно-технической литературы и патентного поиска; в выполнении лабораторных исследований и разработке технических решений, адаптированных к условиям действующего процесса переработки бокситов по способу Байера; в создании экспериментальной установки; в проведении экспериментов и обработке результатов лабораторных исследований; в научном обобщении результатов, их публикации и апробации.

Публикации: По материалам диссертации опубликованы 10 работ, в том числе: 5 статей, из них 2 в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России; 1 статья в журнале, входящем в международную базу цитирования Scopus; тезисы 4 докладов и получен 1 патент.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись на конференциях: VI научно-техническая конференция молодых ученых, приуроченная к 100-летию проф. кафедры органической химии СПбГТИ (ТУ) О.Ф. Гинзбурга, "Неделя науки-2016. Технологии и инновации", 2016; Международный форум-конкурс молодых ученых "Проблемы недропользования", 2016; 57th students scientific session. Krakow, 2016; 12th Freiberg-St. Petersburg Colloquium of young Scientists. Freiberg, 2017; всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах», 2018; XXVI международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», 2019.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Актуальность работы

В настоящее время требуются новые, более современные и высокоэффективные технологии по извлечению редких и рассеянных металлов, таких как галлий, который представляет большой интерес для полупроводниковой техники, атомной энергетики и других отраслей промышленности. Уникальная ценность редких и рассеянных металлов определяется тем, что они обладают исключительными свойствами, которые позволяют применять их в высокотехнологичных областях промышленности, науки и техники. Полупроводниковые соединения на основе галлия находят широкое применение в осветительной технике, телекоммуникационном оборудовании и бытовой электронике.

Существует несколько методов извлечения галлия из сложносольевых технологических растворов, среди которых наиболее перспективным является сорбционный метод концентрирования металла ионообменными смолами.

Значительная часть редких и рассеянных элементов в земной коре содержится в очень незначительных количествах, порядка тысячных процента. Находясь в таких незначительных количествах, эти элементы крайне редко образуют промышленные скопления. Руды редких и рассеянных металлов обычно имеют сложный состав, зачастую, они содержат несколько крайне ценных для промышленности металлов, поэтому их необходимо извлекать комплексно. Чаще всего редкие и рассеянные металлы извлекаются попутно при разработке месторождений таких металлов, которые сконцентрированы в большом количестве.

Основными промышленными источниками галлия являются бокситовые, нефелиновые, сульфидные и цинковые руды. Китай является лидером по производству первичного галлия, на втором месте находится Германия, замыкает тройку лидеров Казахстан. Россия в этом рейтинге занимает 6 место. По оценкам специалистов, связанные с бокситовыми рудами мировые запасы данного металла на текущий момент составляют около 424 тыс. т (в среднем в этих рудах содержится 50 г/т галлия) [9].

В России запасы галлия в бокситовых рудах оцениваются в 150 тыс. т (среднее содержание в этих рудах составляет 53 г/т). Источником галлия, используемого в отечественной промышленности, в текущий момент являются апатит-нефелиновые руды (более 60 % и более 70 % его добычи) со средним содержанием 23,6 г/т [9].

В зависимости от способов производства галлия его извлечение возможно непосредственно из технологических растворов или из галлийсодержащих концентратов. В производстве галлия промышленное применение находят ионообменные процессы, так как позволяют решить задачу первичного концентрирования и очистки соединений галлия из различных по составу и происхождению технологических растворов и промышленных продуктов.

Критерием для подбора технологии извлечения галлия, который является побочным продуктом, является сохранение действующих технологических цепочек производства глинозема. Существуют два промышленных способа переработки алюминиевых руд – способ Байера, заключающийся в автоклавном выщелачивании бокситовых руд обратными щелочными растворами, возвращаемыми в цикл, и способ спекания нефелиновой или бокситовой руды с содой и последующим выщелачиванием водой. В обоих способах переработки алюминиевых руд галлий ведет себя подобно алюминию и при выщелачивании переходит в технологический раствор в виде растворимого тетрагидроксикомплекса [5].

Дальнейшая переработка оборотных щелочных растворов (Na_2O 200-300 г/л), имеющих сложный химический состав, затруднена вследствие низкой концентрации галлия (0,2-0,3 г/л), превышающей на порядок концентрации алюминия (100-120 г/л) и присутствия примесных элементов, таких как хром (0,2-30,0 г/л), ванадий (0,4-1,0 г/л) [10] и др. Наличие примесей приводит к медленному выделению галлия, а иногда даже к его растворению. Для улучшения показателей технологического процесса выделения галлия проводят очистку растворов от примесей и концентрирование галлия [11, 12].

Одним из перспективных способов выделения галлия из оборотных промышленных растворов может стать ионный обмен. Сорбция галлия из щелочных технологических растворов достигается с помощью избирательного поглощения анионообменными смолами, а также проведением селективного элюирования.

Количественная связь анионного состава фазы смолы с анионным составом исследуемого раствора определяется в первую очередь законами ионообменного равновесия. Величина константы ионного обмена является важной характеристикой анионита, определяющей равновесное распределение ионов между твердой и жидкой фазой и селективность сорбции анионов данным анионитом.

1.2 Области применения галлия

Галлий - это мягкий серебристый металлический элемент с атомным номером 31 и химическим символом Ga.

Существование галлия было впервые предсказано в 1871 году российским химиком Дмитрием Менделеевым, опубликовавшим первую периодическую таблицу элементов. Менделеев отметил пробел в своей таблице и назвал недостающий элемент «эка-алюминий», потому что он определил, что его местоположение было на расстоянии одного места от алюминия в своей периодической таблице элементов.

Менделеев думал, что недостающий элемент (галлий) будет очень похож на алюминий по своим химическим свойствам, и он был прав. Французский химик Поль-Эмиль Лекок де Буасбаудран открыл галлий в сфалерите в 1875 году с помощью спектроскопии. Лекок изолировал металлический галлий электролизом гидроксида галлия в присутствии гидроксида калия. Он назвал элемент «галлия» в честь латинского названия своей родины Франции (Галлия). Твердый галлий имеет низкую температуру плавления (около 29,8 °C) и необычно высокую температуру кипения (около 2204 °C), так что галлий является жидкостью в более широком диапазоне температур, чем любой другой элемент. Из-за этих свойств самые ранние применения галлия были в высокотемпературной термометрии и в металлических сплавах, которые легко плавятся. Развитие полупроводниковых материалов на основе арсенида галлия с прямой запрещенной зоной в 1960-х годах привело к повсеместному применению галлия - в многофункциональных, интенсивных электронных устройствах, смартфонах третьего и четвертого поколений и в телекоммуникационных сетях.

Галлий впервые был признан стратегическим и критическим металлом во время Второй мировой войны, потому что он был необходимым компонентом стабильного галлий-плутониевого сплава, который был разработан в рамках Манхэттенского проекта и использовался для создания надежной атомной бомбы [13].

Галлий используется в широком спектре продуктов, которые содержат микроэлектронные компоненты, содержащие нитрид галлия (GaN) или арсенид галлия (GaAs).

В каждом смартфоне второго поколения используется по два усилителя на основе арсенида галлия, а в аппарате третьего поколения содержится 5 подобных усилителей, что приводит к увеличению производства усилителей на основе арсенида галлия. Производство мобильных телефонов, смартфонов и планшетных компьютеров растет вследствие роста спроса на подобные устройства. Главным потребителем галлия и его соединений длительное время являются японские предприятия, в последние годы существенно возрастает доля китайских производителей [14, 15].

Арсенид галлия способен преобразовывать электричество непосредственно в лазерный свет и используется в производстве оптоэлектронных устройств (лазерных диодов,

светодиодов, фотодетекторов и солнечных элементов), которые важны для применения в аэрокосмической и телекоммуникационной сфере, а также в промышленности медицинского оборудования. Арсенид галлия также используется в производстве узкоспециализированных интегральных микросхем, полупроводников и транзисторов; они необходимы для оборонных приложений и высокопроизводительных компьютеров. Солнечные элементы на основе соединений арсенида галлия используются для бортового питания телекоммуникационных космических аппаратов.

Использование нитрида галлия для производства транзисторов увеличивает их мощность в 100 раз, по сравнению с транзисторами, произведенными на основе арсенида галлия. При этом работоспособность транзисторов сохраняется при высоких температурах (400-500 °С). Нитрид галлия используется главным образом в производстве светодиодов и лазерных диодов, силовой электроники и радиочастотной электроники. Новые устройства на базе нитрида галлия используются для создания высокой плотности хранения данных (CD-проигрыватели и цифровые видеоплееры), высококачественной лазерной печати, средствах коммуникации и освещении. Галлиевые технологии также имеют большие возможности по управлению мощностью и используются для передачи кабельного телевидения, коммерческой беспроводной инфраструктуры, силовой электроники и спутников.

Галлий также находит свое применение в следующих областях:

- для приложений подсветки экрана для компьютерных ноутбуков, телевизоров с плоским экраном и мониторов для настольных компьютеров;
- в некоторых термометрах высокой температуры, а эвтектический сплав галлия, индия и олова широко используется в таких термометрах, заменяя ртуть;
- как компонент в легкоплавких сплавах и при создании блестящих зеркал;
- в медицине;
- в полупроводниковых преобразователях электрической энергии в электромагнитное излучение;
- для синтеза соединений нитрида галлия и соединений вида A_3B_5 - арсенида и фосфида галлия;
- производство солнечных батарей.

Галлий в настоящее время производится как побочный продукт при добыче других полезных ископаемых, в основном цинка, меди и алюминия, а используемые технологии добычи оптимизированы для извлечения этих первичных минеральных ресурсов. Небольшой рынок галлия в качестве специального металла создает мало стимулов для заводов по

переработке цинковых, медных и алюминиевых руд вкладывать средства в усовершенствования, чтобы увеличить извлечение галлия из побочных продуктов. Из-за вероятности быстрого роста в области фотоэлектрических технологий и технологий чистой энергии, существует потенциал для широкого применения галлия. Производство галлия также ограничено рыночными факторами, которые влияют на производство основного минерального продукта, будь то алюминий или цинк.

В настоящее время геологическая служба США (USGS) не обладает данными, чтобы дать оценку мировых запасов галлия. Содержание данного металла в бокситовых рудах оценивается более 1 млн. т, и такое же его количество содержится в цинковых месторождениях. Кроме того, существенные ресурсы галлия содержатся и в угольных месторождениях. В угольном месторождении в Китае (Внутренняя Монголия) в 2005 г. подтверждено содержание 958 тыс. т галлия [15].

Трудности с оценением запасов могут быть вызваны в первую очередь существенными показателями запасов бокситовых руд в мире. Это обстоятельство в среднесрочной перспективе препятствует добыче основной их части. Таким образом, доступ к содержащемуся в бокситах галлию на текущий момент является ограниченным [15].

Используемый в промышленности металл чистотой 99,0-99,99 % выступает исходным сырьем для получения высокочистого (с процентным соотношением 99,9999-99,99999 %) галлия, который применяется при производстве арсенида, нитрида и фосфида галлия, а также используется в различных сплавах и покрытиях (рисунок 1).

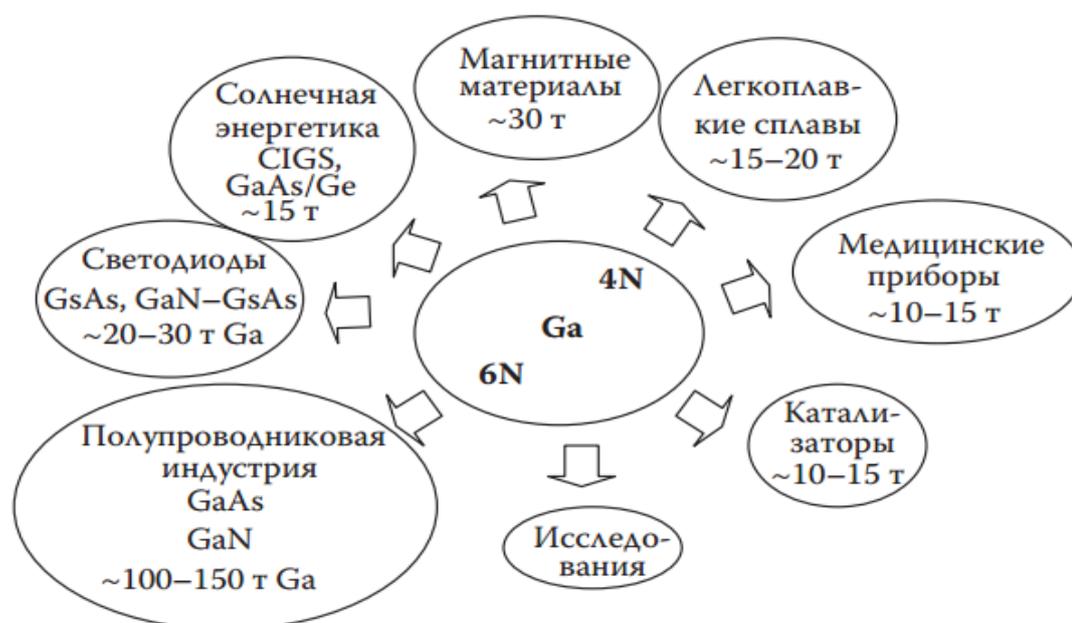


Рисунок 1 - Основные сферы применения галлия [15]

1.3 Сырьевые источники галлия

Исключительная ценность редких элементов определяется их свойствами, позволяющими использовать данные металлы в весьма важных областях промышленности, науки и техники.

Большинство редких и рассеянных металлов в земной коре содержится в очень незначительных количествах, порядка тысячных процента. Находясь в таких незначительных количествах, эти металлы весьма редко образуют промышленные скопления; трудность освоения редких металлов состоит в том, что для них характерно рассеянное состояние в земной коре; только некоторые из них образуют собственные минералы (ванадий, бериллий, молибден, вольфрам, литий).

Галлий встречается в небольших количествах в разнообразной группе геологических сред и чаще всего в связи с залежами алюминия и цинка, которые являются его непосредственными соседями в периодической таблице элементов. Среднее содержание галлия в земной коре обычно составляет менее 19 ppm. Из-за редкости галлия в большинстве геологических сред минералы, содержащие галлий в качестве важного структурного компонента, также редки. Поскольку галлий встречается в качестве минорного или микроэлемента во многих минералах, существует большое количество типов пород и тектонических параметров для месторождений полезных ископаемых, которые, как известно, содержат галлий в потенциально извлекаемых количествах.

Выделяются следующие минералы с повышенным содержанием галлия: сфалерит (0 - 0,1 %), магнетит (0 - 0,003 %), касситерит (0 - 0,005 %), гранат (0 - 0,003 %), берилл (0 - 0,003 %), турмалин (0 - 0,01 %), сподумен (0,001 - 0,07 %), флогопит (0,001 - 0,005 %), биотит (0 - 0,1 %), мусковит (0 - 0,01 %), серицит (0 - 0,005 %), лепидолит (0,001 - 0,03 %), хлорит (0 - 0,001 %), полевые шпаты (0 - 0,01 %), нефелин (0 - 0,1 %), гекманит (0,01 - 0,07 %), натролит (0 - 0,1 %). Концентрация галлия в морской воде $3 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

В настоящее время большая часть мировых поставок недавно добытого металлического галлия обеспечивается за счет бокситов и свинцово-цинковых месторождений, содержащихся в осадочных породах. Галлий в настоящее время является побочным продуктом переработки бокситовой руды для получения алюминия, а меньшее количество производится из остатков, полученных в результате обработки сфалеритной руды для производства цинка.

Галлий по своим химическим свойствам подобен алюминию. Химические сходства между галлием и алюминием, которые включают в себя трехвалентное состояние окисления, подобный атомный радиус, тетраэдрическую или октаэдрическую координацию в минералах и

амфотеризм, приводят к их обычно синхронному геохимическому поведению. Gallium находится в основном в состоянии трехвалентного окисления. Соединения со смешанным окислением, содержащие как Ga^{1+} , так и Ga^{3+} (ионный радиус около 0,62 Å), встречаются достаточно редко [16]. В соединениях галлий проявляет химическое сходство с Al^{3+} (ионный радиус около 0,54 Å), Fe^{3+} (ионный радиус около 0,69 Å) и Zn^{2+} (ионный радиус около 0,72 Å) [17] и может заменять эти элементы в распространенные породообразующие минералы [18]. Другие элементы, обычно встречающиеся совместно с галлием, включают кадмий, индий, германий, кремний и олово. При определенных геохимических условиях эти элементы могут быть разделены в приповерхностных средах, например, путем изменения pH или окислительно-восстановительных условий, потому что их кислотные, основные и электронные свойства достаточно различны.

Водная геохимия галлия была изучена авторами [19] на основе ряда более ранних работ. Трехвалентный галлий является наиболее распространенной степенью окисления галлия в водном растворе, и из-за высокого заряда гидратированные ионы галлия представляют собой твердые кислоты Пирсона [20], которые способствуют образованию комплексов с лигандами, такими как фторид, гидроксид, фосфат и сульфат. В водных растворах галлий встречается в основном во фторидных и гидроксидных комплексах. Продукты растворимости большинства твердых фаз, содержащих галлий, обычно недоступны; однако данные о растворимости ограничивают максимальные концентрации галлия, которые можно ожидать в водных жидкостях, в диапазоне от доли частей на миллион до частей на миллиард (или микрограмм на литр). Гидролиз $GaOOH_{(s)}$ (твердого оксигидроксида галлия) происходит при низких значениях pH при 25 °C, и в его видообразовании преобладает $Ga(OH)_4^-$. При повышении температуры концентрация иона $Ga(OH)_2^+$ и гидроксида галлия становится значительным, хотя даже при 300 °C $Ga(OH)_4^-$ остается преобладающим видом. Сравнение геохимического поведения галлия и алюминия в природных жидкостях показывает, что $Ga(OH)_4^-$ проявляет химическое поведение, очень похожее на поведение $Al(OH)_4^-$. Низкая растворимость $\alpha-GaOOH_{(s)}$ (в отсутствие фторидов или сильных органических лигандов при низких температурах) согласуется с неподвижностью галлия относительно большинства других элементов, кроме алюминия, во время процессов выветривания и изменения. Эта неподвижность приводит к накоплению галлия в некоторых бокситах и каолинах, а также в высокоглиноземистых ореолах гидротермальных изменений, которые образуются вокруг многих месторождений полезных ископаемых (например, эпитеpmальных, порфировых и вулканогенных отложений) [20].

Галлий является 34 по распространенности элементом в земной коре [21], и он широко распространен в небольших количествах во многих типах пород. Средние значения галлия в магматических породах значительно варьируются: от низкого уровня около 5 ppm в ультраосновных породах до диапазона от 10 до 22 ppm для большинства мафитовых и промежуточных пород и от 16 до 35 ppm для гранитных пород. Щелочные породы, в частности нефелиновые сиениты, граниты и родственные пегматиты, обычно имеют более высокие диапазоны, от 20 до 70 ppm галлия [18]. Значения концентраций галлия в сланцах, песчаниках и карбонатах составляют 19, 12 и 4 ppm соответственно [22], а содержание галлия в лессе составляет в среднем около 14 ppm [23].

Значение отношения алюминия к галлию (отношение Al:Ga) использовалось в качестве индикатора обогащения галлия, поскольку считается, что оно является относительно постоянным в большинстве типов пород земной коры. Значение отношения Al:Ga в различных распространенных типах пород может варьироваться от 5000 до 40000. Он ниже, в диапазоне от 1000 до 10000, в щелочных магматических породах и в осадочных породах, полученных в результате интенсивного выветривания [18, 24]. В 2003 авторы [25] оценили геохимическое поведение галлия в магматических породах с использованием всемирной базы данных GEOROC (геохимия скал океанов и континентов). Они обнаружили, что вулканические породы из конвергентных окраинных сред с содержанием галлия около 8-30 ppm имели значения Al:Ga, которые увеличивались с 3000 до 8000 с увеличением содержания алюминия. Они пришли к выводу, что галлий не обогащается петрологическими процессами в более развитых кремниевых вулканических породах, таких как пералкалиновые породы, поскольку соотношение Al:Ga не коррелирует с увеличением содержания кварца (SiO_2) или щелочности. Сравнение данных о вулканических породах по всему миру и распределенных по всему миру месторождений бокситов показывает, что концентрация галлия выше в породах, которым соответствуют более низкие соотношения Al:Ga вследствие гидротермальных изменений и (или) интенсивного выветривания.

Четыре минерала, богатых галлием, были признаны Международной минералогической ассоциацией, Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации. К ним относятся сульфидный галлит, который содержит около 35 % мас. галлия; галлобеудантит, представляющий собой алунит с переменным содержанием галлия; и гидроксидные минералы - шонгейт и цумгаллит, которые содержат около 60 % мас. галлия. Эти минералы были выявлены в связи с залежами карбонатного медно-цинкового рудника на руднике Цумеб в Ошикото, Намибия [26].

Галлит встречается в качестве первичного сульфидного минерала и является по существу обычным сульфидом меди - халькопиритом (CuFeS_2), в котором галлий замещает железо в кристаллической структуре. Типичные проявления галлита в виде включений в сфалерите (ZnS) [27].

Галлобеудантит, зонгеит и цумгаллит являются супергенными минералами, возникающими в результате поверхностного окисления других галлийсодержащих минералов.

В настоящее время галлий получают в основном из минералов гидроксида алюминия, включая бемит, диаспор и гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), которые образуются в глубоко выветрившихся месторождениях бокситов [28-30]. Значительное количество галлия также добывается из месторождений сульфида цинка, где основным носителем является сфалерит [30].

Основные типы месторождений: глобальные и внутренние месторождения показаны на рисунке 2, из которых в настоящее время получают металлический галлий.

Хотя галлий содержится в разнообразной группе типов месторождений полезных ископаемых, нынешние источники ограничены небольшим количеством типов месторождений, поскольку галлий производится в основном как побочный продукт. Среди месторождений цинка концентрации галлия, как правило, высоки в залежах замещения, содержащих карбонаты, и разнообразно обогащаются в системах с преобладанием обломков и массивными вулканогенными отложениями, в то время как скарны повсеместно бедны галлием [31]. Галлий и другие металлы, полученные из остатков рафинирования цинка, добываются в основном из таких месторождений, как цинковый рудник «Red Dog» на Аляске [24]. Другие источники включают вулканогенные массивные сульфидные отложения; например, рудник «Тизапа» в Мексике [32]. Расположенные в карбонате свинцово-цинковые месторождения типа Кипуши - например, рудник «Апекс» в Юте - имеют потенциал для производства галлия в качестве основного продукта. Более 80 процентов рафинированного галлия в мире получают из месторождений бокситов [33].

Боксит добывается для целого ряда продуктов, которые имеют коммерческое применение в виде абразива, цементной, химической, металлургической и огнеупорной промышленности. Приблизительно 70–80 процентов мирового производства сухих бокситов перерабатывается в металлический алюминий [34], и это руды, из которых в настоящее время добывается большая часть металлического галлия. Боксит представляет собой породу, которая состоит в основном из мелкозернистых минералов алюминия, в частности бемита, диаспора и гиббсита, в смесях с меньшими количествами оксидов железа, как правило, гетита и гематита, каолинита и небольшого количества анатаза [35].

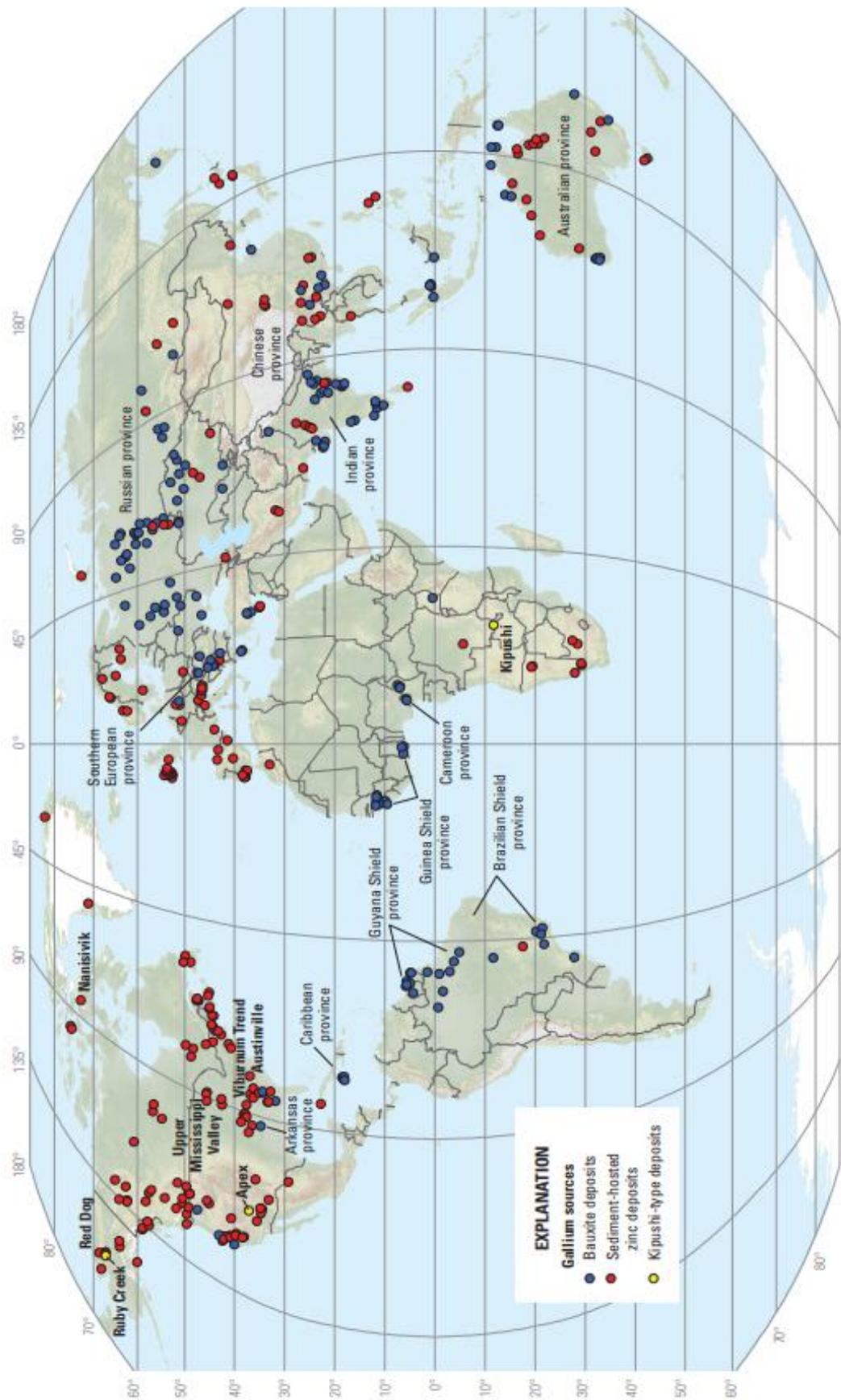


Рисунок 2 - Основные типы месторождений

В целом, боксит содержит концентрации в диапазоне от 8 до 800 ppm галлия, при этом большинство значений находится в диапазоне от 40 до 80 ppm галлия. Средняя мировая концентрация галлия в боксите была первоначально оценена в 52 ppm [18], и дополнительные данные не изменили это значение значительно. Например, в бокситах, содержащих карбонаты, из центральной и южной Европы средняя концентрация галлия составляет около 50 ppm [36]; бокситы из Арканзаса находятся в диапазоне от 50 до 100 ppm галлия (в среднем 86 ppm); боксит из Индии имеет аналогичный диапазон от 5 до 122 ppm галлия. Высокие значения содержания галлия отмечены в бокситах, происходящих из-за изменения щелочных пород (например, нефелиновый сиенит в России колеблется до 170 ppm галлия) и в некоторых необычных карстовых месторождениях.

По оценкам геологической службы США, мировые ресурсы галлия в бокситах превышают 1 миллиард килограммов, и в мировых запасах цинка может присутствовать значительное количество галлия [37]. Используя информацию USGS в сочетании с данными о глобальном содержании бокситов, авторами [38] предложены сопоставимые оценки геологически доступного галлия в запасах и ресурсах бокситов (около 1,4 млн. тонн и 4 млн. тонн, соответственно) [39]. Аналогичные оценки мировых ресурсов галлия в запасах цинка не были сделаны из-за недостаточных данных.

Выявленные запасы бокситов в мире составляют от 55 до 75 миллиардов тонн и находятся в Африке (32 %), Океании (23 %), Южной Америке и Карибском бассейне (21 %), Азии (18 %) и в других местах (6 %) [40].

В таблице 1 представлены основные мировые сырьевые источники галлия

Таблица 1 - Важнейшие сырьевые источники галлия.

Руды	Содержание, г/т	Минералы	Месторождения
Железные, оксидные		$KFe(OH)_6(SO_4)_2$ (ярозит)	США
Железные сульфидные	1-20	FeS_2 (пирит)	
Апатиты		$(Na,K)[AlSiO_4]$ (нефелин)	РФ (Кольский полуостров)
Ильменитовые	10–50	$FeTiO_3$ (ильменит)	Канада, Норвегия, Индия, США, ЮАР, РФ
Цинковые сульфидные		ZnS (сфалерит)	США, Австралия, РФ, КНР, Корея, Чехия, Германия
Бокситы	20–70	$Al_2O_3 \cdot H_2O$ (diaspor) $Al(OH)_3$ (гидраргиллит)	Гвинея, Бразилия, Австралия, Греция, Индия, РФ
Каменные угли		зола, сажа	Повсеместно

Приведенные здесь оценки относятся к общему содержанию галлия; только небольшой процент металлического галлия в бокситовых и цинковых рудах извлекается с использованием

современных методов, поскольку технологии разделения алюминия, цинка и других побочных металлов (например, германия и индия) конкурируют за галлий в исходных материалах.

Потенциально имеется большой задел для дополнительного производства галлия, учитывая появление более эффективных и усовершенствованных технологий добычи, а также рыночные стимулы [41].

1.4 Мировое производство галлия.

По оценке геологической службы США, общие мировые мощности для получения галлия составляют более 480 т/год. Переработка производственных отходов позволяет вернуть существенную долю галлия для вторичного использования. Общемировые мощности рециклинга составляют примерно 198 т в год. Крупнейшим производителем первичного галлия в настоящее время является Китай.

Месторождения галлия известны в Юго-Западной Африке, России, странах СНГ. Мировые запасы галлия в бокситовых рудах составляют по оценкам более чем миллион тонн. Значительные запасы галлия имеются в цинковых рудах. Однако, только незначительная часть галлия в бокситовых и цинковых рудах экономически востребована [42].

Особенности экономической политики Китая в производстве галлия.

В конце 20 в. в Китае ежегодно производилось всего лишь 8 т первичного галлия. Изменение стратегии экономической политики привело к стремительному росту производства. В настоящее время вопросы развития галлиевого производства и прочих критичных для производства электроники высокотехнологичных металлов (индий, германий, РЗМ), которые являются ключевыми не только для китайской экономики.

Динамика темпов роста производства первичного галлия в Китае:

- 2000-2005 гг. - более 20 % к уровню 2000 г.;
- 2005-2010 гг. - менее 9 % к уровню 2000 г.;
- 2011 г. объем производства галлия составил около 160 т;
- после 2012 г. - 350 т, что составило 83 % всего мирового объема.

Таким образом, в 2011 и 2012 гг. китайская промышленность совершила мощный рывок. Можно сделать вывод, что Китай движется к абсолютному доминированию в мировом производстве галлия. Ранее уже произошла подобная ситуация с сурьмой и редкоземельными металлами. Китай занимает более 98 % от объема мирового рынка этих металлов. Стоит отметить, что колебания цен на металл, вызванные избытком предложения, не вызывают опасения у китайских производителей и центральных властей страны [43, 45, 48].

Производственные затраты китайских производителей галлия останутся ниже мировых вследствие государственного регулирования курса внутренней валюты (макроэкономический фактор). Правительственная поддержка заключается также и в привлекательных для энергоемких отраслей энергетических субсидиях (микроэкономический фактор). Рост потребления галлия на внутреннем рынке для производства товарной продукции (интегральные схемы для мобильной телефонии, транзисторы, светодиоды) также является заметной тенденцией в китайской экономике. Количество установок для производства светодиодных структур методом эпитаксии нитрида галлия на сапфировых подложках значительно выросло в период с 2007 г. (51 установка) по 2015 г. (более 1,5 миллиона) [43, 45, 48].

Цены на галлий снижались в течение 2012 года, когда значительное увеличение производства галлия с 2007 по 2012 год превысило снижающийся спрос со стороны производителей светодиодов (рисунок 3).

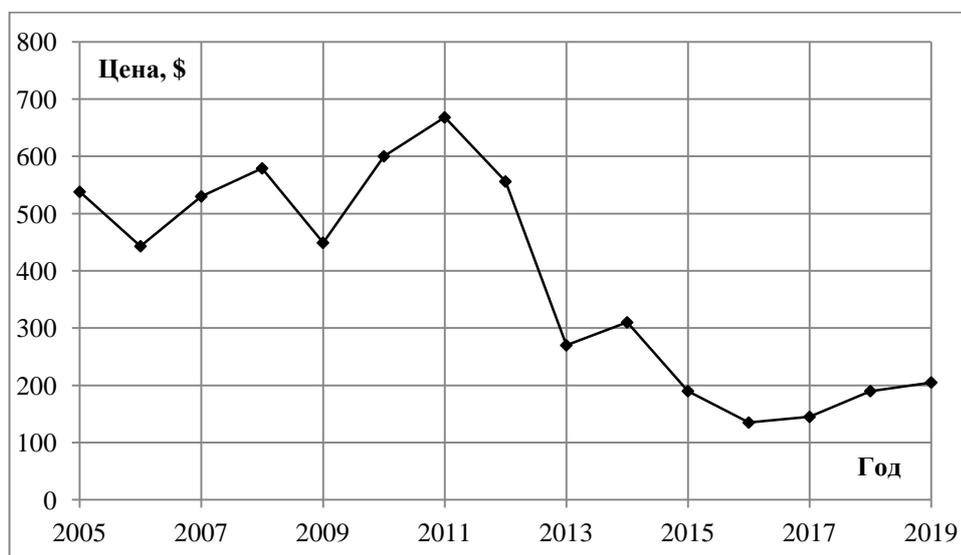


Рисунок 3 - Динамика мировых цен на галлий в 2005—2019 гг. [41, 45, 47, 48]

Производственные мощности по производству галлия в Китае значительно увеличились с 2008 по 2012 год в ожидании сильного рынка светодиодной подсветки, который так и не был реализован. В январе 2012 года цена на металлический галлий низкого качества (с чистотой 99,999 % по сравнению с чистотой 99,9999 для высшего сорта) в среднем составляла 580 долларов за килограмм. К июлю средняя цена на низкокачественный металлический галлий снизилась до 320 долларов за килограмм, а к началу октября - до 280 долларов за килограмм.

Рынки продолжали расширяться для продуктов на основе арсенида и нитрида галлия. Спрос на арсенид галлия, в основном, обусловлен сотовыми телефонами и другим высокоскоростным беспроводным оборудованием. В 2012 году спрос на арсенид галлия

увеличился благодаря быстрому росту использования многофункциональных, ресурсоемких смартфонов третьего и четвертого поколения, которые содержат в 10 раз больше арсенида галлия по сравнению со стандартными сотовыми телефонами. На смартфоны приходилось 37 % всех телефонов, проданных в 2012 году [13].

Производство галлия в России и странах СНГ.

В России на предприятии «Пикалевский глинозем» действует технологическая установка для производства галлия мощностью 8-12 т/год. В Казахстане крупным заводом-производителем этого металла является «Алюминий Казахстана» (мощность 22 т/год), на Украине работает установка по производству галлия мощностью до 15 т/год на предприятии «Николаевский глиноземный завод». Основные российские предприятия-потребители галлия – заводы «ЭлмаМалахит», «Аметист», «Оптрон» (г. Зеленоград). Потребности в галлии российских производителей в 2015 г. составляют примерно 8-10 т в год. Вследствие значительных объемов импорта в Россию современных устройств и приборов (компьютеры, смартфоны, мобильные телефоны, планшеты, теле- и радиотехника), а также отсутствия проблем с энергообеспечением объективное развитие новых технологий не является приоритетом[47, 48].

Таблица 2 - Потребление галлия в мире, тонн [42]

Год	2008	2009	2010	2011	2012
Япония	122,3	111,3	116,0	114,0	110,0
США	28,7	24,9	33,5	35,3	35,0
Прочие страны	39,2	40,6	130,5	68,7	75,0
Всего	190,2	176,8	280,0	218,0	220,0

Высокая волатильность рынка галлия является следствием его небольшого объема и чередования дефицита и избыточного предложения галлия. Эта динамика легко прослеживается, если понаблюдать за колебаниями цен: в середине 90-х гг. 20 в. цена составляла 300 \$/кг, в 2000-2001 гг. - уже 800-1000 \$/кг. В 2001-2004 гг. произошло незначительное падение цены (предложение превышало спрос на галлий). Новый рост начался в 2007-2008 гг., но начавшийся экономический кризис отрицательно повлиял на мировое потребление галлия, что, в конечном итоге, привело к снижению цен до уровня 300 \$/кг. В дальнейшем цены снова стали повышаться и в 2011 г. достигли уровня свыше 800 \$/кг. Последующее резкое повышение производственных мощностей в Китае привело к избыточному предложению и вызвало падение стоимости редкого металла на мировом рынке.

В период 2013-2015 гг. колебания цен находились в достаточно узком диапазоне 270-310 \$/кг с тенденцией к незначительному понижению. С 2016 г. отмечается стабильный незначительный рост цен на галлий [41, 47, 48].

Цены на галлий и его соединения подвержены значительным колебаниям в зависимости от спроса и совершенствования технологии. Прогнозируется, что спрос на галлий будет быстро увеличиваться ближайшее время, поскольку сфера освещения постепенно переходит от ламп накаливания и люминесцентных ламп к светодиодам, поскольку у последних есть ряд преимуществ. Несмотря на вышесказанное, на рынке галлия наблюдается значительное превышение предложения галлия над его спросом, и, согласно прогнозам, такое положение сохранится в ближайшем будущем.

Мировой спрос на галлий в 2013 году примерно на 50 % превысил аналогичный показатель в 2009 году и составил 250-300 тонн. Увеличение произошло вследствие развития новых областей применения галлия в Китае, Европе и США, а также восстановления после спада во время кризиса в 2008 и 2009 гг. существующих рынков в Японии, США и Европе. Приблизительно 90 % галлия (270 тонн в 2014 г.) потребляется для производства полупроводников или полуизоляторов [47, 48].

Несмотря на то, что доля Японии на мировом рынке снизилась с 80 % (середина 2000-х гг.) до 50 % (2013 г.), она до сих пор остается крупнейшим потребителем галлия. В течение ближайших нескольких лет Япония, скорее всего, останется доминирующим игроком на мировом рынке галлия. Другой тенденцией на мировом рынке галлия является значительный рост электронной и оптоэлектронной промышленности в Китае, что в сочетании с большим внутренним спросом может обеспечить китайскому рынку лидирующую позицию. В то время как, доля рынка Китая вырастет практически вдвое (с 19% до 35 %), в основном, за счет роста использования светодиодов в освещении, доля Японии, наоборот, упадет с 47 % до 41 % к 2020 г.. Несмотря на это, в ближайшие годы Япония останется основным потребителем галлия. По прогнозам, мировой рынок галлия к 2020 г. увеличится до 422 т в год. Доля галлия, который используется для управления электронной мощностью, будет снижаться (с 50 до 43 %), хотя останется крупнейшим рынком, при этом доля использования металла в освещении вырастет с 18 до 33 % от общего спроса. [3].

Потребление галлия для производства полупроводников и полуизоляторов будет расти до 420 тонн в год к 2020 году, а использование металла для производства светодиодов для освещения будет увеличиваться примерно на 16 % в год. Это значительно быстрее, чем потребление на более зрелых рынках светодиодов для подсветки и интегральных схем. Доля

использования редкого металла в интегральных схемах останется самой большой, хотя уменьшится с 50 % до 43 % от общего объема спроса [3, 47, 48].

Потребление галлия для производства светодиодов не вырастет сильно вследствие роста технической эффективности. Результатом этого станет то, что будет использоваться меньшее количество светодиодов на единицу продукции. [3, 47, 48].

1.5 Технологии производства галлия

На Пикалевском и Волховском глиноземных заводах осуществляется переработка нефелиновых концентратов, содержащих галлий. В Ставропольском крае и на Урале добывают содержащие галлий сульфидные руды (среднее содержание редкого металла 9 г/т).

Высокая стоимость редкого металла обуславливается множеством трудностей, связанных с извлечением галлия из цинковых концентратов. В связи с этим главным источником (более 95 %) получения галлия на протяжении уже нескольких десятилетий являются полупродукты и отходы алюминиевой промышленности, а на долю, так называемой, комплексной переработки отходов (получение галлия попутно с извлечением германия, индия, цинка) приходится менее 5 % производственных мощностей. Существуют также технологии извлечения галлия из золы от сжигания углей и отходов их коксования, а также колошниковой пыли.

Критерием для подбора технологии извлечения галлия, который является побочным продуктом, является сохранение действующих технологических цепочек производства глинозема. Существуют два промышленных способа переработки алюминиевых руд – способ Байера, заключающийся в автоклавном выщелачивании бокситовых руд обратными щелочными растворами, возвращаемыми в цикл, и способ спекания нефелиновой или бокситовой руды с содой и последующим выщелачиванием водой. В обоих способах переработки алюминиевых руд галлий ведет себя подобно алюминию и при выщелачивании переходит в технологический раствор в виде растворимого тетрагидроксокомплекса [5].

Следующей стадией выше обозначенных процессов является декомпозиция (разложение) полученного алюминатного раствора, при этом галлий распределяется между раствором и выпавшим осадком. Существуют три основных способа разложения щелочных алюминатных растворов – спонтанное разложение (перемешивание с затравкой гидроксида алюминия); карбонизация (пропускание углекислого газа через полученный раствор); известковый способ (использование оксида кальция). Константа кислотности гидроксида галлия незначительно больше, чем у гидроксида алюминия, поэтому при использовании способов карбонизации и спонтанного осаждения основная часть галлия остается в растворе.

При использовании способа карбонизации в начальный период в осадок выпадает только гидроксид алюминия. Оставшийся раствор после декомпозиции упаривается и возвращается в технологический процесс на стадию выщелачивания.

Использование оборотного щелочного раствора для извлечения алюминия приводит к постепенному накоплению в нем галлия. Галлийсодержащий оборотный технологический раствор применяют для выщелачивания до тех пор, пока гидроксид галлия не переходит в осадок совместно с гидроксидом алюминия. Существует также способ фракционной карбонизации, заключающийся в том, что на начальных этапах пропускания углекислого газа осаждаются только чистый гидроксид алюминия, а на заключительных – осадок алюмокарбоната натрия, обогащенный галлокарбонатом натрия. Данный осадок обычно рассматривается в качестве первичного галлиевого концентрата для его дальнейшей переработки (содержит 0,2-0,5 % оксида галлия), который затем растворяется в щелочи. Полученный раствор далее направляется на электролиз. Способ карбонизации, чаще всего, применяется на заводах, работающих по методике спекания бокситовой или нефелиновой руды с содой. Данный способ нежелателен в процессе переработки бокситов по способу Байера, поскольку это может привести к ухудшению технологических свойств щелочных растворов.

В настоящее время имеется несколько способов извлечения галлия в технологических схемах глиноземного производства [10]:

- получение галлия из алюминатных растворов;
- получение галлия из растворов, образующихся в результате выщелачивания спеков;
- известковый метод получения галлия;
- карбонизационный способ получения галлия;
- получение галлия из растворов, образующихся в процессе переработки бокситов по способу Байера [49].

Различие в значениях величины водородного показателя осаждения гидроксидов алюминия и галлия лежит в основе способа фракционной карбонизации оборотных щелочных алюминатных растворов. При этом образуются гидратные осадки, содержащие алюминий, галлий и другие примесные компоненты, из которых при дальнейшей переработке получают галлиевые концентраты [50].

Обработка осадков, полученных в процессе фракционной карбонизации, соляной или серной кислотой относится к кислотным способам получения галлийсодержащих концентратов. Дальнейшая переработка галлиевых концентратов включает стадию извлечения солей галлия из

образующихся кислых растворов такими экстрагентами как купферрон, эфиры или бутилацетат [50].

Получение галлиевого концентрата с применением технологии известковой карбонизации из образовавшихся на предыдущей стадии гидратных осадков предполагает пониженную степень сложности технологических цепочек при сохранении приемлемой эффективности. Выщелоченный водой осадок подвергают обработке известковым молоком или сухой известью, после чего методом фильтрации полученный раствор отделяют от алюмокальциевого осадка. В растворе содержатся значительные количества галлата и алюмината натрия. После чего следует стадия карбонизации раствора. При его дальнейшей переработке выделяют галлий совместно с остатками алюминия. Образующийся галлиевый концентрат растворяют в горячей щелочи с последующим обескремниванием полученного галлийсодержащего раствора. Конечной стадией данного способа является выделение из полученного галлиевого концентрата черного металла, методом электролиза [50].

Электролиз на ртутном катоде является, чаще всего, важной операцией электрохимического способа выделения галлия из сложносолевых технологических растворов. Вследствие отрицательных электродных потенциалов у некоторых других примесных компонентов, сопутствующих галлию в щелочных алюминатных растворах, эти элементы могут соосаждаться вместе с галлием на ртутном катоде, что приводит к сильному загрязнению полученного черного металла. Для выделения галлия из щелочного раствора проводят электролиз на амальгамном катоде. После насыщения галлием амальгаму разлагают раствором гидроксида натрия при температуре 100 °С в присутствии графита или железной стружки [51-53].

Кроме щелочного существует также электрохимический метод разложения насыщенной галлием амальгамы. Металлический галлий, полученный данным способом, сильно загрязнен такими примесями как ванадий, цинк, свинец и медь. Черновой галлий выделяют из раствора высококонцентрированного галлата натрия, являющегося результатом процесса разложения амальгамы алюминия, с применением электролиза в ваннах с неокисляющимся катодом. Помимо концентрированного раствора галлата натрия, результатом разложения является также и ртуть. При электролизе галлийсодержащих алюминатных растворов повторно применяется подвергаемая очистке регенерированная ртуть. [51-53].

Применением для цементации амальгамы натрия позволяет извлечь металл также и из технологических галлийсодержащих растворов. Стоит отметить, что скоростные показатели

цементации изменяются в зависимости от площади контакта реагирующих фаз, также влияние оказывает температура процесса и концентрация натрия в амальгаме [51-53].

Дополнительным способом выделения галлия является вариант экстракции его из анодного сплава и образующегося при электролитическом рафинировании алюминия остатка с применением щелочных и кислотных методов. [51-53].

Существует способ извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов цементацией на галламе алюминия. Такой вариант по сравнению с амальгамным является выигрышным по нескольким показателям: во-первых технологический процесс в данном случае нетоксичен; во-вторых, условия выделения галлия более благоприятны вследствие повышенной величины перенапряжения водорода на галламе алюминия по сравнению с аналогичным показателем на твердом алюминиевом катоде; в-третьих, в галламе алюминия для растворимости галлия ограничения отсутствуют [51-53].

Существует способ осаждения галлия активным алюминиевым порошком, взятым в избытке, из раствора алюмината натрия. Полученный осадок сплава содержит до 80 % галлия [52, 53].

1.5.1 Извлечение галлия из отработанных светодиодов

Авторы работы [54] сообщают, что отработанные светодиоды являются полиметаллическими и содержат Ga (2,1 мг/кг), In (1,1 мг/кг) и Au (16,7 мг/кг) [55].

Помимо отработанных светодиодов, существуют еще и галлий-содержащие отходы производства арсенида галлия (Отходы электрического и электронного оборудования). Осадки арсенида галлия (GaAs) являются побочными продуктами, образующимися при производстве светодиодов, и они содержат значительные концентрации галлия и мышьяка. Рентгеноструктурный анализ этих отходов показал, что они содержат соединения арсенида галлия и фосфида галлия [56]. В отходах производства арсенида галлия авторами обнаружено 42-50 % галлия и 25-50 % мышьяка [55, 57-59].

Авторы [57] изучали выщелачивание галлия из отходов производства арсенида галлия. Было обнаружено, что азотная кислота (концентрация 2 М) выщелачивает 99 % галлия в течение 2 часов при температуре 60 °С. Увеличение соотношения между твердым веществом и жидкостью (в азотно-кислотной среде) увеличивает извлечение галлия, на которое может влиять образование газообразного NO₂, вызванное экзотермической автокаталитической реакцией. Повышение температуры и концентрации кислоты также увеличивает растворимость галлия [55].

Авторами работы [58] проведено исследование по выщелачиванию галлия из отходов производства арсенида галлия с использованием серной и азотной кислот. Эксперимент показал, что эффективность выщелачивания азотной кислотой (более 95 %) была выше, чем у серной кислоты (менее 30 %). В работе [57] сообщается, что увеличение соотношения отходы:азотная кислота снижает эффективность извлечения галлия. Это может быть объяснено проведением эксперимента при низкой температуре (25 °С) [58]. Для извлечения 99 % галлия азотной кислотой (2 М) требуется 39,9 кДж/моль, что указывает на то, что выщелачивание галлия из отходов является зависимой от температуры реакцией. Авторами [59] сделан вывод о сходных результатах по выщелачиванию галлия азотной кислотой из отходов производства арсенида галлия [55].

Авторы работ [58, 59] исследовали осаждение сульфида галлия из фильтрата отходов электрического и электронного оборудования и обнаружили, что 49 % галлия может быть осаждено из азотнокислой среды с использованием сульфида натрия при начальном значении рН 3,0. Извлечение галлия 49 % в виде осадков - это относительно низкое извлечение, и для преодоления этого было предложено добавлять сульфид натрия в промывной раствор по каплям. Добавление сульфида натрия по каплям со скоростью 5 л/мин. привело к осаждению 98 % галлия в виде осадка [55].

Авторами работы [60] было представлено, что относительно небольшая доля компонентов, содержащих галлий, на печатных платах или в светодиодах приводит к разбавлению другими материалами в традиционно применяемых процессах переработки. На конечной стадии пирометаллургического процесса рафинирования меди и драгоценных металлов, галлий переводится в шлак в окисленной форме. Таким образом, компоненты, богатые галлием, должны быть отделены перед любой механической обработкой другим материалом.

Механохимическая технология может быть использована в качестве средства предварительной обработки, а только затем должна применяться гидрометаллургическая технология для переработки металлов из отходов, включая отходы электрического и электронного оборудования. Таким образом, степень извлечения металла станет значительно выше, чем у обычной гидрометаллургии [61]. Помимо повышения показателей сбора для всех групп продуктов, которые содержат драгоценные и критические элементы, должна быть доступна более надежная и прозрачная информация о содержании этих металлов в различных группах оборудования и их компонентах. Кроме того, необходимо дополнительно

оптимизировать структуру и конструкцию электрических и электронных изделий для облегчения процессов ручной разборки и утилизации [55].

1.5.2 Извлечение галлия из свинцово-цинковых руд

В производстве цинка основная часть галлия содержится в свинцовых и цинковых кеках и ретортных остатках. Осадок в виде смеси сульфидов галлия и цинка, образующийся при применении сульфитного способа извлечения, после обработки технологических растворов сульфидом натрия может быть отделен от большинства примесных элементов. На текущий момент сульфидный способ представляет собой оптимальный вариант детально изученной и часто применимой технологии извлечения галлия и индия из сложносолевых технологических растворов, получающихся при переработке отходов свинцово-цинкового производства [50]. В настоящее время на отечественных предприятиях существенную долю галлия и индия получают экстракцией металлов из кислых технологических растворов цинкового производства. В качестве экстрагента, чаще всего используется ди-2-этилгексилфосфорная кислота. Применение данной кислоты в качестве экстрагента порождает дополнительные технологические операции в цинковом производстве. Необходимым усовершенствованием технологии представляется подбор столь же доступного, одинакового по стоимости и эффективного в извлечении редких металлов экстрагента, но более легкого в реэкстракции, чем ди-2-этилгексилфосфорная кислота.

Одним из перспективных вариантов реагента при проведении экстракции галлия и индия может стать, например, изододecilфосфетановая и диизооктилфосфиновая кислоты, как это показано в статье [61]. Экспериментальное изучение с применением данных веществ предполагало последующее минимальное внесения изменений в основной технологический процесс, что предполагает замену применяемого экстрагента с минимальным вмешательством в процесс при сохранении приемлемой эффективности экстракции индия и галлия. Природа исследуемого экстрагента, соотношение фаз, скорость достижения равновесия экстракции и реэкстракции, стали главными оцениваемыми в ходе эксперимента факторами, влияние которых авторы ставили своей целью изучить, а также исследованию подверглись химический состав экстрагента и оценивалось влияние на конечный результат температуры проведения процесса. Выбор концентрации экстрагентов обусловлен необходимостью при достижении желаемой степени извлечения металлов сохранить приемлемо высокую скорость разделения фаз. Авторами сделан вывод, полученный на основании проведенных экспериментов, что оптимальная концентрация изододecilфосфетановой кислоты составляет 20 % об. а при применении диизооктилфосфиновой кислоты в концентрации - 30 % об. Способность извлекать

индий и галлий является характерной особенностью вышеуказанных кислот при условии, что концентрация серной кислоты находится в пределах 1 н. В свою очередь, применение ди-2-этилгексилфосфорной кислоты при аналогичных условиях дает возможность практически полностью извлечь индий и примерно 50 % галлия. По сравнению с результатами использования ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, экстракция с помощью изододецилфосфетановой кислоты является более полной, при условии применения серной кислоты концентрацией 1 н. полученные результаты экспериментов показывают, что при осуществлении экстракции из кислых растворов с концентрацией редких металлов менее 1,5 г/л степень извлечения индия изододецилфосфетановой кислотой стремится к 100 %, в то время как использование диизооктилфосфиновой кислоты дает показатели около 70-75 %. При этом соотношение объемов фаз экстрагент:водный раствор изменялось от 1:1 до 1:10. Степень извлечения галлия достигает 100 % только при использовании ди-2-этилгексилфосфорной кислоты; при использовании растворов изододецилфосфетановой и диизооктилфосфиновой кислоты степень извлечения остается на уровне 50-30 %. Ряд экстрагируемости индия и галлия имеет следующий вид диизооктилфосфиновая кислота; изододецилфосфетановая кислота; ди-2-этилгексилфосфорная кислота. Низкую экстракционную способность диизооктилфосфиновой кислоты частично можно нивелировать в случае, если она применяется в смеси с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. При этом одновременно возрастает как степень извлечения индия, так и степень отделения его от галлия. Растворы серной кислоты являются единственным возможным реэкстрагентом в случае выбора изододецилфосфетановой и диизооктилфосфиновой кислот в качестве экстрагентов. При концентрации серной кислоты 2-2,5 М возможно реэкстрагировать порядка 70-75 % индия из экстрактов диизооктилфосфиновой кислоты, и около 40-50 % - из экстрактов изододецилфосфетановой кислоты за одну ступень. Стоит отметить, что главным преимуществом указанных экстрагентов является повышенная реэкстракция индия по сравнению с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (при прочих равных реэкстрагируется лишь 2-3 % индия). Степень реэкстракции галлия также достаточно высока. Время установления равновесия при реэкстракции и время достижения экстракционного равновесия практически равны. Временные показатели находятся в пределах 5 мин. для индия и 15-20 мин для галлия. При условии повышения температуры не более чем в интервале 15-50 °С, влияние ее на распределение редких металлов при экстракции не значительно при применении изододецилфосфетановой и диизооктилфосфиновой кислот, однако весьма заметно сказывается при экстракции ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Авторы установили, что изододецилфосфетановая кислота обладает сопоставимыми с

ди-2-этилгексилфосфорной кислотой экстракционными свойствами, позволяет обеспечить большую степень разделения. При проведении реэкстракции индия и галлия не требуется применение специальных реэкстрагентов, вредных для цинкового производства, является существенным преимуществом [61, 62].

В работе [63] рассмотрено кислотное выщелачивание остатков цинкового нефтеперерабатывающего завода, содержащего 0,266 % галлия и 0,363 % германия. Также было систематически исследовано влияние экспериментальных параметров на выщелачивание галлия и германия и характеристики фильтрации выщелачивающей суспензии. Результаты показывают, что потери германия и галлия быстро уменьшались из-за агрегации аморфного диоксида кремния в условиях выщелачивания под давлением. Кроме того, эффективность выщелачивания и фильтрации германия выщелачивающей суспензией улучшалась за счет добавления нитрата кальция, что можно объяснить окислением металлического германия и его сульфидов и образованием сульфата кальция. Оптимальные условия выщелачивания следующие: температура 150 °С при концентрации серной кислоты 156 г/л, отношение жидкость-твердое вещество (мл/г) составляет 8, общее давление 0,40 МПа, добавление нитрата кальция 20 г/л, скорость перемешивания 300 об/мин. и время выщелачивания 3 часа. При оптимальных условиях выщелачивалось более 98 % галлия и 94 % германия. Кроме того, скорость фильтрации исследуемой суспензии выщелачивания оказалась в 20 раз быстрее, чем скорость при кислотном выщелачивании при атмосферном давлении.

В южном Китае концентрат сульфида цинка с высоким содержанием галлия и германия (более 100 г/т) получают из свинцово-цинкового рудника [64]. Концентрат обрабатывается двухступенчатым противоточным выщелачиванием под давлением кислорода. Раствор для выщелачивания дополнительно очищают путем предварительной нейтрализации кальцином цинка и цементацией галлия и германия цинковым порошком. Получающийся в результате осадок обычно имеет высокое содержание цинка, кремния и свинца и содержит примерно 0,2-0,5 % мас. германия и 0,3-0,4 % мас. галлия [65, 66]. Учитывая, что рассеянные металлы, включая галлий и германий, являются стратегическими ресурсами для широкого применения в высокотехнологичных областях необходимо извлекать их из остатков цинкового производства [67].

Авторами [68, 69] проведены исследования по эффективному извлечению галлия и германия из остатков цинкового производства. Авторы [70] исследовали выщелачивание галлия и германия из остатка выщелачивания цинка в растворе серной кислоты с сернистым газом в качестве восстановителя. При оптимальных условиях эффективность выщелачивания галлия

составила 90 % [71, 72]. Чтобы избежать образования силикагеля, авторами было предложено выщелачивание раствором щелочи для обработки остатков цинкового производства. Хотя достигается хорошая эффективность извлечения связанных элементов, раствор для выщелачивания содержит высокие концентрации алюминия, кремния и свинца, что затрудняет последующую очистку раствора. Органические реагенты обладают высокой селективностью, что обеспечивает преимущество при выщелачивании соединений оксидов и карбонатов металлов [73]. Поэтому авторами [64] была проверена щавелевая кислота для обработки остатков нефтеперерабатывающего завода. При оптимальных условиях 99,3 % галлия и 98,9 % германия было извлечено из остатков цинкового производства. Однако трудно регенерировать органический реагент, что приводит к высоким затратам на производство [67].

В исследовании [67] на основе комплексной характеристики остатков цинкового завода было проведено двухстадийное выщелачивание остатков. На первой стадии цинк и галлий селективно выщелачивались из остатков цинкового производства путем регулирования концентрации серной кислоты, в то время как германий эффективно обогащался в остатках выщелачивания серной кислоты. На втором этапе эффективное извлечение германия было реализовано в растворе гидроксида натрия путем разрушения связи между германием и кремнием. В работе было исследовано влияние концентрации серной кислоты на эффективность выщелачивания цинка, железа, кремния, германия и галлия.

Показано, что эффективность выщелачивания цинка, железа и галлия сильно зависит от концентрации серной кислоты, в то время как извлечение кремния и германия представляет сложную тенденцию изменения [67].

В процессе прямого выщелачивания водой из остатков цинкового производства извлечение цинка, железа и галлия составляет 82,6 %, 12,3 % и 4,17 % соответственно. При 2 моль/л серной кислоты в качестве выщелачивающего агента выщелачивается почти 100 % галлия. Эффективность выщелачивания цинка и железа увеличивается до 93,2 % и 76,6 % соответственно [67].

Водный выщелачивающий раствор содержит 4,9 г/л цинка вследствие растворения гуннингита. Небольшое количество железа также растворяется в водном выщелачивающем растворе, потому что часть серной кислоты остается в остатке цинкового производства во время процесса цементации цинковым порошком. Однако концентрация остаточной серной кислоты недостаточна для растворения нерастворимого оксида галлия. Поэтому по сравнению с выщелачиванием водой эффективность выщелачивания железа и галлия значительно улучшается при использовании серной кислоты в качестве выщелачивающего агента.

Содержание цинка, железа и галлия в остатке выщелачивания серной кислотой снизилось до 1,49 %, 1,52 % и 0,01 % соответственно [67].

1.5.3 Извлечение галлия из ванадиевого хвостового шлака

Большое количество галлия присутствует в ванадий-титановом магнетите в Панси, содержание которого в магнетите Panzhihua составляет 0,0014-0,0028 %. Содержание галлия в ванадиевом хвостовом шлаке составляет 0,014 %, что намного выше, чем требование к галлийсодержащим рудам промышленного качества [74, 75].

В настоящее время промышленное применение для извлечения галлия из ванадиевого хвостового шлака еще не было реализовано в промышленности. Способы извлечения галлия из шлака ванадиевого хвостохранилища в лабораторных условиях изучены достаточно хорошо: метод хлорирования, метод кислотного выщелачивания, метод отжима-выщелачивания, метод электролитического кислотного гидролиза и обжига [75].

Метод хлорирования основан на принципе низкой температуры кипения хлорида галлия. Галлий превращается в хлорид галлия путем добавления хлорида натрия и кальцинирования с сажей для восстановительного обогащения. Затем полученный продукт прокачивают при 900 °С. Хлорид натрия и углеродный порошок составляют 20 % и 5 % соответственно. Хлорирующий агент вместе с оксидом галлия образуют низкокипящий хлорид галлия в саже, а большая часть железа остается в шлаке. Степень извлечения галлия составляет 46 % [76]. Оборудование, подвергнутое коррозии соляной кислотой, полученной при производстве улетучивающей добавки для хлорирования, является серьезной проблемой, поэтому нельзя увеличить концентрацию добавляемого хлорирующего агента. Слишком малое количество хлорирующего агента затрудняет эффективное разрушение кристаллической структуры. Увеличение температуры хлорирования увеличит эффект хлорирования, но увеличит потребление энергии и коррозию оборудования [75].

Метод погружения заключается в следующем: оксид галлия может реагировать с щелочами и концентрироваться в растворе. Шлака ванадиевого производства добавляют к щелочному раствору. Степень извлечения галлия составляет всего 13,5 % при 270 °С в течение 2 часов. Кроме того, галлий не отделяется от железа и стоимость этого метода высока [75, 77].

Причиной, по которой степень извлечения галлия не является высокой в процессе извлечения галлия из шлака ванадиевого производства методом погружения, может быть то, что галлий в иммерсионной жидкости реагирует с другими веществами с образованием осадка, который теряется вместе с осадком на фильтре. Галлий очень близок по химическим свойствам

к алюминию, а содержание диоксида кремния в шлаке ванадиевого производства высоко, поэтому выпавший осадок $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ теряется вместе с осадком на фильтре [75].

Метод восстановительной плавки: смесь, содержащая шлак ванадиевого производства и кокс, нагревается до 1600 °С, чтобы получить сплав железа с галлием, а затем галлий извлекают из анодной массы электролизом. Процесс имеет проблемы, связанные с длительным технологическим процессом, высокой стоимостью, низкой степенью извлечения галлия, составляющей всего 64,9 % [75, 78].

Восстановительный электролиз чугуна - кислотный гидролиз – экстракция. В качестве сырья используют ванадиевый хвостовой шлак, а для восстановительной плавки и электролиза железа добавляют кокс. Железо в хвостовом шлаке сначала извлекается в электролитическое железо; затем анодный шлам подвергают кислотному гидролизу, экстракции и электролизу галлия с получением металлических галлия. Кислотный раствор представляет собой соляную кислоту с концентрацией 6 моль/л, соотношение жидкой и твердой фазы составляет 3:1, а выщелачивание проводилось при 95 °С в течение 2 часов. Экстракция галлия проводится с использованием трибутилфосфата. Степень извлечения галлия после электролиза составляет 64,9 % [79, 80]. Проблема заключается в том, что используется громоздкая технологическая схема, высокая стоимость метода, а степень извлечения галлия невысокая [75].

Методом кислотного выщелачивания является смешивание ванадиевый хвостовой шлак 2 М серной кислотой с соотношением Ж-Т 6:1. Процесс ведут при 80 °С в течение 2 часов, причем степень извлечения галлия достигает 80 % [81]. Серная кислота может реагировать с основными компонентами, такими как оксид железа и силикат в шлаке ванадиевого производства, разрушать кристаллическую структуру галлийсодержащей фазы и эффективно переносить галлий в раствор для получения высокой степени обогащения. Однако содержание диоксида кремния в экстрагируемом шлаке ванадиевого производства слишком велико. В процессе выщелачивания и фильтрации серной кислотой силикат, конденсированный в гель, затрудняет фильтрацию и отделение. Кроме того, большое количество ионов двухвалентного железа в фильтрате вызывает последующие трудности экстракции галлия. Процесс также имеет проблемы с охраной окружающей среды, которые затрудняют сброс жидкости кислотного выщелачивания [75].

В способе щелочного выщелачивания в качестве сырья используется шлак ванадиевого производства, и степень выщелачивания галлия высока, что может решить проблемы трудного разделения железа и галлия, но это вызовет трудности при последующей экстракции ванадия

[74-77]. Этот метод разделен на два процесса, один из которых заключается в прямом выщелачивании раствором щелочи шлака ванадиевого производства, а другой - в выщелачивании шлака ванадиевого производства после кальцинирования и спекания с содой. Шлак ванадиевого производства непосредственно выщелачивается раствором щелочи, и ванадий, хром и галлий переходят в раствор, а железо остается в шлаке, что исключает сложность отделения железа. Однако существует проблема, заключающаяся в том, что степень извлечения ванадия и хрома высока, а степень извлечения галлия, наоборот, низка. При соотношении шлак:CaO:Na₂CO₃ 100:120:40 в процессе совместного выщелачивания в разбавленной щелочи может привести к следующим результатам: степень извлечения ванадия и хрома составит более 90 %, в то время как, степень извлечения галлия менее 85 %. Затем галлий удаляется из фильтрата путем электролиза или флокуляции гуматом натрия. Способ технически осуществим, но количество используемой щелочи велико и неэкономично. Этот метод не применим к традиционному процессу извлечения шлама из шлака ванадиевого производства и может быть рассмотрен в процессе извлечения кальцинирования ванадиевого шлака [75].

В способе обжига шлак ванадиевого производства смешивают с известью и кальцинированной содой в соотношении 1:0,4:0,4, его обжигают при 700-1100 °С в течение 2 часов, а затем выщелачивают с помощью раствора щелочи концентрацией 100 г/л в течение 1 часа. Степень извлечения галлия составляет менее 55 % [75, 81].

В настоящее время основные причины, из-за которых эффект извлечения галлия из шлака ванадиевого производства ванадия невелик:

1. Галлий в хвостовом шлаке ванадиевого производства присутствует в твердой фазе, где алюмосиликат, оксид железа и оксид галлия образуют сложную кристаллическую структуру. Вся кристаллическая структура должна быть полностью разрушена, и галлий может быть от нее диссоциирован.

2. Содержание диоксида кремния в извлекаемом шлаке ванадиевого производства является высоким, в процессе выщелачивания и фильтрации образуется большое количество силикатного геля в процессе кислотного выщелачивания, поэтому его трудно фильтровать, скорость выщелачивания галлия низкая.

3. В экстрагируемом хвостовом шлаке ванадиевого производства содержится большое количество железа, что вызывает присутствие большого количества ионов железа в фильтрате, в процессе извлечения, и степень извлечения галлия не является высокой [75].

Следует избегать потери ресурсов галлия при извлечении из шлака ванадиевого производства. Специфическим направлением развития является извлечение галлия из шлака

ванадиевого производства при помощи технологической схемы, включающей в себя следующие операции: высокотемпературный щелочной обжиг - выщелачивание при высокой температуре - щелочная экстракция (ионообменная сорбция) - электролиз - получение металлического галлия [75].

Сначала к шлаку ванадиевого производства добавляют соль щелочного металла для высокотемпературного обжига, чтобы разрушить сложную структуру алюмосиликата галлия. Ключом к тому, чтобы галлий был извлечен из остатков ванадия, является разрушение сложной структуры алюмосиликата галлия [75].

Во-вторых, прокаленный продукт подвергают щелочному выщелачиванию под давлением для удаления железа, а ванадий, хром и галлий одновременно переходят в раствор щелочи. Затем полученный раствор подвергают щелочной экстракции или ионному обмену для извлечения галлия. Заключительным этапом является извлечение ванадия и хрома из остатка выщелачивания [75].

1.5.4 Извлечение галлия из углей и отходов угольной промышленности

Одним из перспективных источников редких и рассеянных элементов являются угли, в которых содержание ценных для промышленности металлов является весьма значительным, что позволяет отнести угли к перспективным источниками получения таких металлов как вольфрам, ванадий, германий, скандий, галлий, титан, цирконий и иттрий. Высокие содержания в углях этих металлов отмечены исследователями в работах [82-84]. Авторы отмечают, что повышенное содержание металлов в углях приурочено к участкам тектонической нарушенности пластов в угольных бассейнах геосинклинального типа (Кузбасс). Содержание таких металлов, как германий, галлий, ванадий, вольфрам в углях Кузбасса могут достигать нескольких десятков грамм, а содержания титана и циркония – нескольких сотен грамм на тонну [85].

Незначительные количества галлия содержится в углеродной массе углей, а также благодаря изоморфному замещению алюминия в его оксиде - в минералогической составляющей. Химические свойства данного металла позволяют сделать предположение о том, что форма вхождения галлия представляет собой адсорбированные сульфиды, карбонаты, хлориды. Авторы делают предположение о том, что галлий способен образовывать сложные карбиды и карбонилы. Однако по состоянию на текущий момент детальных исследований по этому вопросу не проводилось [85].

Использование углей в качестве топлива для теплоэлектростанций сопровождается образованием шлаков, содержащих следовые количества галлия. Минералогическая

составляющая применяемых углей содержит большую часть соединения галлия, при этом образуются соединения данного металла с углеродом, кислородом, хлором, серой, которые являются легколетучими компонентами. По мнению авторов, это позволяет концентрировать вышеназванные соединения в возгонах процессов сжигания, газификации, полукоксования и коксования углей при определенных условиях, тем не менее, данные процессы сильно затруднены из-за ряда объективных факторов [85].

При сжигании углей в сильно окислительной атмосфере наибольшая концентрация галлия приходится на шлаки, в то время как сжигание в условиях недостатка кислорода сопровождается в свою очередь большей степенью возгонки. Летучие золы содержат более высокую концентрацию галлия по сравнению с углями. Концентрация летучих зол обусловлена летучестью низших оксидов и сульфидов [85].

Общая цепочка технологии Моргана и Девиса [85, 86] состоит из следующих этапов:

1. Выщелачивание пыли газовых заводов раствором соляной кислотой;
2. Отгонка из маточного кислотного остатка тетрахлорида германия;
3. Операция восстановления трехвалентного железа до двухвалентного;
4. Извлечение галлия экстракцией с применением диэтилового эфира в качестве легколетучего экстрагента;
5. Отгонка диэтилового эфира кипячением;
6. Перевод хлоридов редких металлов в сульфаты;
7. Разбавление полученного раствора водой;
8. Нейтрализация разбавленного раствором гидроксидом аммония;
9. Добавление раствора гидроксида натрия, в результате чего галлий выпадает в осадок в виде гидроксида;
10. Отделения примесей (переосаждение полученного гидроксида) [85].

Побочные продукты каменно-угольной промышленности также могут служить исходным сырьем для извлечения ценных металлов. В частности применяются варианты экстракции галлия и германия из промывных вод смолоотделительных систем или золы, а также из пылей и сажистых уносов [85].

В работе [85] в качестве сырья использовались сажистые озоленные уносы одной из газостанций. После первичной обработки при температуре 150 °С соляной кислотой золы в дистилляционных аппаратах, для получения германия отгоняли тетрахлорид германия, а также содержащиеся пары соляной кислоты. Следующим шагом являлась 30-минутная промывка

водой кислотных остатков при кипячении. Фильтрация образовавшегося раствора позволяла выделиться в качестве осадка оксида кремния.

С целью отделения трехвалентного железа от алюминия и галлия, проводилось его восстановивление до двухвалентного тиосульфатом натрия. Следующим шагом было осаждение гидроксидов алюминия и галлия из полученного раствора (с применением 10 % раствора гексацианоферрата калия). Обработка раствором соляной кислоты проводилась после промывки и фильтрации. Алюминий, сера, титан, ванадий, железо галлий относились к числу элементов, содержавшихся в результирующем осадке. Следующим шагом следом за отделением раствора от серы шло осаждение галлия раствором гексацианоферрата калия [85].

Оксиды, образовавшиеся на предыдущем этапе, до выщелачивания водой сплавляли с пероксидом натрия. Авторы отмечают, что полученные оксиды содержат 0,3-0,75 % галлия в пересчете на чистый металл. Нейтрализация гидроксидом аммония галлийсодержащего раствора позволяет получить слабокислые растворы, которые в дальнейшем обрабатываются раствором соляной кислоты концентрацией 6 н., из которых затем следовало извлечение галлия при помощи экстракции диэтиловым эфиром. Остаток растворяли соляной кислоты после отгонки эфира. После чего следовала стадия осаждения гидроксида галлия осаждался из полученного раствора [85].

Следующей операцией является обескремнивание и удаление оксида алюминия. С этой целью полученный осадок сплавляют с двухвалентным оксидом меди. Результатом последней операции является образование шлака и штейна, в котором содержатся следующие элементы: железо, медь, мышьяк, сера, германий и галлий. Образовавшийся штейн растворили в растворе хлорида железа при одновременном пропускании через раствор хлора. Полученный раствор после добавления 7 н. серной кислоты подвергали кипячению. Первую образовавшуюся фракцию отбрасывали. Вторую получающуюся фракцию использовали для получения тетрахлорида германия; галлий извлекали из кубового остатка при помощи дистилляции [85].

Далее следовало отделение содержащего галлий кубового остатка от примесей обработкой алюминиевыми стружками в выпарном аппарате с целью осаждения прочих примесных компонентов, в том числе и меди. Операция экстракции с применением изопропилового эфира с образованием хлорида галлия происходит после добавления соляной кислоты в отфильтрованный раствор. Извлекают хлорид галлия в этом случае раствором соляной кислоты, так как он растворен в эфире. Осаждение молибдена и мышьяка из полученного раствора происходило в результате обработки сероводородом. Окисление некоторых компонентов раствора в результате добавления концентрированной азотной

кислоты, предшествует стадии нейтрализации избытком раствора гидроксида натрия. Полученный галлиевый концентрат отправляют на электролиз [85].

Оксид галлия был получен с помощью растворения в соляной кислоте осадков гидроксидов галлия и германия. Далее германий осаждается в виде дисульфида германия или германата магния. При этом предварительная нейтрализация плава или спека слабоконцентрированным раствором соляной кислоты позволяет осадить большую часть оксида кремния и гидроксида алюминия [87].

Галлий можно извлечь экстракцией, для этого нужно полученные щелочные галлийсодержащие растворы перевести в солянокислые. После чего эфирный экстракт обрабатывают избытком гидроксидом натрия. На заключительном этапе с помощью электролиза получают галлий. В данном варианте извлечения из золы итоговая степень его извлечения составляет около 80 % [82-84,85, 87].

Получение глинозема, также как извлечение галлия обуславливает спекание при 1325-1375 °С, которое производят для смешанных с известняком углистых продуктов, таких как зола и пр. [88, 89]. Подобно оксиду алюминия оксид галлия также в процессе спекания с известью образует галлаты кальция ($5\text{CaO}\cdot 3\text{Ga}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$). Растворимые тетрагидросокомплексы алюминия и галлия переходят в раствор после выщелачивания спека с помощью раствора соды, а в шламе сохраняется кремнезем с гидроксидом железа. При этом степень извлечения галлия достигает уровня 90-93 % [87].

Для рентабельного извлечения редких и рассеянных металлов из летучих возгонов необходимо, чтобы их концентрация была выше уровня, который позволит окупить их дальнейшую переработку. В случае использования продуктов возгонки извлечение редких металлов может происходить по различным технологиям:

- сублимация в атмосфере углекислого газа при температуре более 700 °С содержащихся соединений при пониженном давлении (также можно использовать в качестве среды аргон)
- отгонка редких элементов в пыль в условиях высоких температур с помощью восстановления золы (при температуре около 1000 °С);
- вариант с восстановлением при помощи водорода при температуре более 500 °С.

Восстановительный обжиг при температуре 1000 °С и выше может помочь достигнуть дополнительного обогащения золы. При этом авторы предполагают использовать в качестве восстановителя угарный газ, кокс, водород или метан [82-84].

Японские исследователи предложили охлаждать и промывать образующиеся дымовые газы растворами кислот и щелочей, так как сжигание углей обуславливает переход в возгоны

значительной части галлия, что ведет за собой их потерю с отходящими дымовыми газами. В предложенном варианте редкие металлы, содержащиеся в отходящих газах, переходят в раствор. Галлий, германий и железо могут быть осаждены танином после фильтрации и отделения нерастворимых примесей и сажи [82-84].

Предложен также вариант извлечения галлия из полученных в процессе промывки газа или орошения возгонов водных растворов. Технология данного процесса такова: после концентрации упариванием водного раствора до 1/17 первоначального объема, экстрагируют фенолы эфиром. Органическая масса, как продукт дальнейшего концентрирования образующегося раствора, содержит в себе редкие металлы. Осадок, образующийся в результате, сплавляют с гидроксидом натрия, предварительно подвергнув озолению при 600-700 °С. Отгонка германия из раствора, а также экстракция из получившегося остатка галлия становятся возможными после выщелачивания сплава раствором соляной кислоты [82-84].

После промывания кислыми и щелочными растворами возгонов, получается раствор, окисленная версия включает включение иных элементов до состояния, в котором концентрация таких компонентов, как соли двухвалентного или трехвалентного железа, никеля, меди или алюминия должна быть в 3 раза больше, чем германия и кремния вместе взятых. На следующем этапе, в случае добавления соли двухвалентного железа, никеля или меди галлий и германий соосаждают при значениях $pH=6-8$, в случае, если были добавлены соли трехвалентного железа или алюминия то при $pH=4-6$ [82-84].

Возможность использования альтернативного метода извлечения галлия из полученных водных растворов обусловлена образованием смолистого органического осадка при окислении кислородом воздуха пропуская его через раствор в течение 2-3 часов при температуре до 75-85 °С смешанной с раствором щелочи до значения $pH=8-9$, в котором содержится значительная доля германия и галлия. Сначала из полученных водных растворов удаляют аммиак нагреванием полученного раствора до 75-85 °С.

К образовавшемуся раствору добавляют концентрированную серную кислоту до значения $pH=2-3$. При этом образуется смолистый органический осадок, в котором содержится значительная доля германия и галлия. Из образовавшегося осадка после ряда подготовительных операций извлекаются германий в виде тетрахлорида. Галлий экстрагируется изопропиловым эфиром с последующим осаждением его гидроксида, растворением полученного осадка в растворе гидроксида натрия и дальнейшим электролизом полученного раствора [82-84].

1.5.5 Извлечение галлия из растворов экстракционными методами

На выбор класса экстрагентов при извлечении галлия из растворов влияет его ионное состояние. Самый распространенный и хорошо изученный вариант предполагает использование нейтральных экстрагентов для извлечения металла из солянокислых растворов [91]. В этом случае, как сообщают авторы, экстракция происходит с образованием комплексов $\text{GaCl}_3 \cdot n\text{S}$ благодаря работе сольватного механизма. В случае применения соляной кислоты с высокой концентрацией используется гидратно-сольватный механизм экстракции с образованием комплекса вида $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_m\text{Sn}]\text{GaCl}_4$.

На отечественных и зарубежных предприятиях галлий экстрагируют преимущественно из солянокислых растворов, поскольку его степень извлечения из растворов других минеральных кислот слишком низка, а процесс экстракции трудоемок. В настоящее время в качестве экстрагента в промышленности используется только трибутилфосфат. При экстракции галлия из солянокислых растворов его коэффициент распределения повышается с уменьшением значения pH раствора, что ведет к увеличению концентрации соляной кислоты [91].

Введение в раствор соляной кислоты в количестве, немного превышающем необходимое для образования соединения HGaCl_4 , дает рост на несколько порядков коэффициента распределения. При этом важным фактом является то, что экстракции подвергаются исключительно чисто хлоридные комплексы, в то время как смешанные комплексы в данных условиях не образуются. Замена части соляной кислоты на серную в системе соляная кислота-серная кислота, которая является наиболее значимой с практической точки зрения, не снижает степень извлечения галлия и удешевляет технологический процесс. При экстракции галлия в промышленности из сернокислых растворов заданную концентрацию хлорид-ионов получают добавлением в раствор хлорида натрия [91].

В промышленности для экстракционных процессов используют растворы экстрагентов в органических веществах, не взаимодействующие с экстрагируемым веществом и экстрагентом, позволяют улучшить эксплуатационные характеристики полученного раствора. В настоящее время в качестве такого разбавителя используют керосин, что позволяет регулировать технологические свойства органической фазы, такие как плотность, вязкость, поверхностное натяжение, которые оказывают существенное влияние на кинетику диффузионного переноса компонента из одной фазы в другую и скорость расслаивания фаз при осуществлении экстракции [91].

Низкая способность алюминия к комплексообразованию объясняется отсутствием у него d-электроны, что отличает данный металл от галлия и индия. Во взаимодействие алюминия со

слабыми комплексообразователями при таких как хлорид- и нитрат-ионы это свойство проявляется особенно характерно. Это приводит к тому, что при совместной экстракции галлия и алюминия в присутствии соляной кислоты коэффициент распределения галлия превосходит на несколько порядков аналогичный показатель алюминия. Хлорид и нитрат алюминия широко используются в качестве высаливателей при экстракции не только галлия, но и множества других элементов [91].

В кислых технологических растворах содержатся примесные компоненты, такие как железо, мышьяк, медь, цинк. Концентрации этих компонентов могут превышать концентрацию галлия в несколько раз. Одним из таких компонентов является железо, которое может присутствовать в виде трехвалентного и двухвалентного иона или их смеси. Трехвалентное железо образует в этих условиях такие же комплексы, как и галлий; что предопределяет сходство поведения этих комплексов при экстракции. Двухвалентное железо в отличие от трехвалентного плохо экстрагируется. При совместной экстракции с галлием хлорид железа (II) действует как высаливатель. Для проведения экстракции галлия в присутствии трехвалентного железа его обычно восстанавливают железным скрапом, стружкой, железным или алюминиевым порошком [91].

Экстракция примесных компонентов, которые не склонны образовывать устойчивые комплексы с хлорид-ионом, такие как никель, магний, кальций, подавляется в присутствии больших концентраций трехвалентного железа. Присутствие в растворе мышьяка (как в виде As^{3+} так и в виде As^{5+}) является крайне нежелательным вариантом примеси. Эти примесные компоненты хорошо экстрагируются хлоридом мышьяка из растворов с концентрацией соляной кислоты больше 6 моль/л и 0,13 г/л мышьяка [91].

Авторами [91] рассмотрена экстракция галлия трибутилфосфатом. Зольные уносы, образующиеся в процессе газификации и сжигании каменных углей, содержат от 50 до 350 г/т галлия. Их выщелачивают серной кислотой концентрацией 8 М при температуре 120 °С в течение 2 часов; при этом в раствор переходит до 96 % галлия. Из макрокомпонентов переходят в раствор алюминий, железо, магний и титан и микрокомпоненты цинк, свинец, кадмий, молибден, медь, мышьяк, германий и сурьма.

Экстракцию проводят раствором трибутилфосфата в керосине концентрацией 15 %, что позволяет минимизировать его потери с водной фазой, а также способствует усовершенствованной очистке от примесей. В результате разбавления полученного раствора соляной кислотой получают готовый для экстракции вариант, в котором концентрация серной кислоты составляет 4 М, а концентрация соляной кислоты - 1,5 М. Концентрация галлия в

образующемся растворе составляет в среднем около 30 мг/л и может варьироваться в диапазоне от 10 до 80 мг/л. До 95-98 % галлия позволяет извлекать однократная экстракция в свою органическую фазу. Железо, которое крайне хорошо экстрагируется (в экстракт из состава макрокомпонентов только оно переходит в большом количестве, причем его концентрация в органической фазе достигает 1,3 моль/л.) практически подавляет экстракцию большинства примесных микрокомпонентов, из них в экстракте присутствуют только мышьяк и германий. [91].

Удаление из экстракта железа, мышьяка и германия достигается на стадии промывки полученного экстракта. Вариантом растворителя, содержащим восстановители таким как трихлорид титана или перекись водорода первоначально с помощью промывки экстракта железо удаляется. В результате однократной промывки практически полностью удаляется трехвалентное железо. Для удаления мышьяка экстракт промывают раствором соляной кислоты концентрацией 3,5 М, содержащей окислитель. Наиболее высокие показатели удаления мышьяка за одну ступень более 90 %. Параллельно вышеуказанным полуметаллом удалению подвергается также и значительная доля германия. Реэкстракция водой позволяет повысить концентрацию галлия в реэкстракте и обеспечивает выделение галлия из экстракта при соотношении органической и водной фазы более 1. Использование метода электролиза позволяет получить металлический галлий из реэкстракта, другим вариантом является осаждение гидроксида галлия, притом, что в осадок извлекается до 85 % галлия, [91].

В работе [92] сообщается о разработке эффективной технологии для экстрагирования галлия с использованием растворителя из солянокислого раствора с помощью ионной жидкости Cyphos IL 104, разбавленной толуолом. Наблюдаемая в результате скорость экстракции была очень быстрой. Было обнаружено, что процент экстракции галлия увеличивается с увеличением концентрации соляной кислоты в сырье и 99,8% экстракция галлия достигается с помощью 3 М раствора соляной кислоты. Стехиометрия образования комплекса галлий-Cyphos IL 104 была равна 1:1, а соответствующие экстрагированные виды были предположительно являлись $[R_3R'PGaCl_4]$. Присутствие хлорида натрия увеличивало процентное содержание галлия. Термодинамические параметры, рассчитанные по результатам исследования изменения температуры, показали, что процесс был самопроизвольным и эндотермическим. При заданной экстракционной способности ионной жидкости проводилось исследование реэкстракции органической фазы с использованием четырех реэкстрагентов, а именно HCl, H₂SO₄, NH₃ и HNO₃, каждый из которых имел концентрацию 0,5 моль/л. Было обнаружено, что эффективность соляной кислоты была самой низкой, а остальные три могли реэкстрагировать

более 90 % галлия из органической фазы. Исследования двойного разделения проводили с использованием ионов металлов часто связанных с галлием (Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}), и этот процесс был расширен для изучения рекстракции галлия из растворов выщелачивания фотодиодов и красного шлама.

1.5.6 Получение галлия электролизным способом

В работе [93] авторами исследовалось влияние ванадия на процесс выделения галлия из щелочных технологических алюминатных растворов с использованием галламного электрода. Экспериментально установлено, что при проведении электролиза галлия ванадий оказывает отрицательное влияние на процесс выделение галлия из щелочных технологических растворов.

Алюминиевая промышленность дает основное количество галлия (около 90 %). На данном производстве металл получают из результатов процесса переработки бокситовых или нефелиновых руд - относительно богатых технологических растворов содержащих до 0,180-0,250 г/л галлия [93].

Потребности в данном редком металле в отечественной промышленности постоянно возрастают. Темпы роста достигали величин, при которых количество производимого галлия в России недостаточно. Этим авторы работы объясняют необходимость использования бедных галлийсодержащих алюминатных растворов для выделения галлия. Получаемые при переработке алуниита технологические растворы «Гянджинского глиноземного завода» могут служить одним из потенциальных источников галлия в России. [93].

В настоящее время не существует промышленной технологии извлечения галлия из этих растворов. В указанном растворе содержание галлия составляет 0,10-0,13 г/л, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных, в то время как высокое содержание ванадия (до 0,40 г/л) сильно затрудняет их переработку традиционными способами [93].

В виду того, что ванадат-ионы восстанавливаются галламой до низших степеней окисления ванадия. Это, в свою очередь, приводит к быстрому разложению галламы алюминия. Отрицательное влияние содержащегося в растворе ванадия на технологический процесс цементации галлия, по мнению авторов, является следствием образования микропар ванадий-галлий или ванадий-алюминий, в которых ванадий служат катодом и поэтому вызывают переход алюминия в раствор, что, в конечном итоге, приводит к разрушению галламы алюминия [93].

Авторы считают, что дополнительным отрицательным фактором является образование на поверхности катода пассивирующей пленки гидроксида ванадия, что негативно влияет на скорость диффузии ионов галлия к поверхности катода [93].

1.5.7 Извлечение галлия сорбцией

Ионный обмен является широко используемой методикой для извлечения галлия из Байеровских растворов в процессе обработки глинозема. Однако разработка дешевых, селективных, многоразовых и экологически чистых полимерных материалов имеет большое значение. Новые смолы должны быть устойчивыми как к высокощелочной среде Байеровских растворов, так и к кислой среде, используемой для отгонки. В этом исследовании хитозан сочетался с диоксидом кремния. Гибридная адсорбентная матрица хитозан-диоксид кремния (CS) была химически иммобилизована с органическими лигандами 8-гидроксихинолин (8-HQO) и 8-гидроксихинальдин (8-HQA), последний из которых является C2-метилированным аналогом первого. Адсорбция Ga(III) и Al(III) с помощью CS, функционализированных 8-HQO и 8-HQA, изучалась в зависимости от кинетики, равновесной концентрации, значения показателя pH и температуры, чтобы определить условия для получения самой высокой селективности для Ga(III). С 8-HQA-функционализированным адсорбентом селективная десорбция загруженных ионов металлов серной кислотой приводила к лучшему разделению Ga(III)/Al(III) по сравнению с 8-HQO-CS. В отличие от смол, которые в настоящее время используются, значительных потерь при загрузке Ga(III) не наблюдалось после семи последовательных циклов щелочной адсорбции и кислотной десорбции. Также было возможно отделить Ga(III) от синтетического Байеровского раствора с использованием ионообменной колонки с 8-HQA-функционализированного CS в качестве стационарной фазы. Изученные адсорбенты считаются перспективными материалами для извлечения галлия из Байеровских растворов с меньшим воздействием на окружающую среду и менее дорогостоящими, значительно снижая стоимость смолы [96].

При низких концентрациях галлия в растворе (менее 30 мг/л) для его извлечения более эффективными могут оказаться сорбционные процессы, поскольку потери экстрагента будут достаточно высоки. С целью извлечения галлия из низкоконцентрированных растворов могут использоваться различные виды ионообменных смол. Сорбцию галлия из технологических солянокислых растворов, получаемых при растворении анодных сплавов в минеральных кислотах, проводят с использованием низкоосновного анионита АН-31 или высокоосновной ионообменной смолы АВ-16. Сорбцию осуществляют из растворов с концентрацией соляной кислоты 3,7 моль/л. В виду того, что трехвалентное железо сорбируется совместно с галлием, его предварительно восстанавливают. После проведения сорбции насыщенную галлием ионообменную смолу промывают раствором соляной кислоты концентрацией 5 М с целью десорбции ионов галлия. Достигается практически полное отделение галлия от сопутствующего

ему алюминия в данных растворах, однако емкость данных ионообменных смол по галлию мала. В качестве неорганических ионообменников могут использоваться высокодисперсные порошки неорганических соединений, которые не разлагаются в растворах с низким значением pH. Одним из таких сорбентов в перспективе может стать активный диоксид марганца, который способен извлекать галлий из кислых растворов со значением pH 2 [96].

Для извлечения галлия из технологических алюминатных растворов Байеровского производства перспективно применение экстрагентов или ионообменных смол. Основными преимуществами экстракционных методов является их высокая производительность и простота управления процессом. Преимуществами ионообменного метода являются низкие затраты электроэнергии в процессе сорбции, отсутствие потерь реагентов и загрязнения технологических растворов экстрагентами. Потери экстрагентов при экстракции больших объемов технологических алюминатных растворов Байеровского производства, что вместе со значительной их стоимостью ведет к удорожанию всего процесса извлечения галлия. Кроме того, метод ионного обмена значительно проще в аппаратурном оформлении. Основные его недостатки заключаются в небольшой производительности процесса и высокая стоимость применяемых сорбентов. Авторы предлагают извлекать галлий из технологических алюминатных растворов импрегнированными материалами, что позволит совместить достоинства сорбционного и экстракционного метода и избежать их недостатков. Предлагаемые импрегнированными материалы позволяют практически полностью сократить потери экстрагента, что положительно скажется на технологическом процессе, так как алюминатные растворы не будут загрязняться органическими веществами. Авторы сообщают, что в настоящее время в России и выбор экстрагентов для извлечения галлия из сильнощелочных растворов сильно ограничен, в то время как за границей промышленное применение для извлечения галлия из щелочных Байеровских растворов находят такие экстрагенты как 7-алкенил- или 7-алкил-8-оксихинолины (реагент Kelex 100), который в России не выпускается и его стоимость слишком высока [91].

В работе [97] предложено простое решение крупной технологической проблемы, а именно извлечения галлия из бокситовой руды и алюминиево-галлиево-разделение. Из-за чрезвычайно большой площади поверхности и функциональных групп кислорода для высокоселективной сорбции Ga^{3+} из смесей Al^{3+}/Ga^{3+} использовался оксид графита. Полученный в соответствии с Hummers-методом, он имеет различные химические свойства кислорода, которые образуют координационные связи с ионами металлов. Исследована сорбционная емкость и селективность оксида графита к Al^{3+} , Ga^{3+} и их смесям. Результаты экспериментов показали гораздо более

высокое сродство оксидов графита к ионам Ga^{3+} , чем к Al^{3+} . Также авторы провели эксперимент на оксиде алюминия-галлия, полученном по методу Байера из реальной бокситовой руды. Результаты исследования показали, что Ga^{3+} также накапливается на поверхности оксида графита. Это говорит о том, что высокая селективность данного сорбента по галлию может быть использована для извлечения галлия в промышленном масштабе, решая, таким образом, проблему его извлечения из богатых источников галлия для дальнейшего использования полупроводниковой промышленности [91, 97].

1.6 Изотермы ионного обмена и методики расчета констант ионообменных равновесий

В настоящее время имеется большое количество моделей описания термодинамического равновесия, которые единогласно сводятся к тому, что изотермы сорбции приводят к линейной форме. По линейной форме с использованием аппроксимационного уравнения проводят расчет характеристик, таких как, константа равновесия, значения энергии Гиббса, значение величины сорбции. Наиболее часто используемыми моделями для описания равновесий являются уравнения Френдлиха, Ленгмюра, Редлиха-Петерсона и Дубинина-Радушкевича. У данных моделей существует ряд допущений и ограничений, в результате чего термодинамическое описание ионообменных процессов либо ограничивается описанием какого-либо узкого концентрационного предела изотерм сорбции, либо при применении этих моделей искажаются получаемые результаты.

В работе [98] изучена сорбция редкоземельных элементов базальтовой породой в зависимости от pH в интервале значений 2,7-8, ионной силы 0,025- 0,5 М NaCl и концентрации растворов РЗЭ в интервале 10^{-7} - 10^{-4} моль/л. Результаты эксперимента показали, что сорбция преимущественно тяжелых редкоземельных металлов происходит при высокой ионной силе и значении pH=7. При уменьшении ионной силы происходит увеличение сорбции редкоземельных металлов, что указывает на 2 типа сорбционных участков: обменный и специфический участок. Сорбция описывалась с применением не электростатической модели (Generalised Composite). Авторами рассматривались два вида реакций на поверхности твердой фазы ионита - катионообменная реакция с участием ионов Na^+ и комплексообразование ионов редкоземельных металлов с дальнейшей сорбцией полученных комплексов. Константу ионообменного равновесия рассчитали по уравнению Ленгмюра:

$$[Eu]_{sorbed} = S_{max} \cdot \frac{K_L \cdot [Eu]_{aq}}{1 + K_L \cdot [Eu]_{aq}} \quad (1)$$

где K_L - константа Ленгмюра, л/моль;

$[Eu]_{\text{sorbed}}$ - концентрация европия в твердой фазе, моль/г;

$[Eu]_{\text{aq}}$ - концентрация европия в равновесном растворе, моль/л;

S_{max} - установленная плотность участков, моль/г.

Рассчитанные значения S_{max} при различной ионной силе и константа сорбции K_L приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Экспериментальные условия и параметры Ленгмюра (максимальная плотность участка S_{max} и константа сорбции K_L) для Eu(III).

pH	Ионная сила (NaCl), моль/л	$S_{\text{max}}, 10^{-5}$ моль/г	K_L , л/моль
5,6±0,2	0,025	9,0±1,1	10 ⁴
5,6±0,2	0,5	6,9±1,1	2·10 ³

Авторы работы [99] в качестве основных термодинамических моделей для расчета констант ионного обмена редкоземельных металлов на биосорбентах использовали адсорбционную модель Ленгмюра и уравнение Фрейндлиха. В работе проведен обзор по биосорбции следующих редкоземельных металлов: лантан, неодим, церий, эрбий, иттербий, европий, самарий празеодим и диспрозий. Авторами сделан вывод об адекватности термодинамических моделей для описания сорбционного процесса.

Авторами [100] изучено влияние температуры, pH и ионной силы раствора на сорбцию ионов цезия, никеля и 14 лантаноидов на монтмориллоните. В работе получены значения коэффициентов распределения между раствором и монтмориллонитовой фракцией бетонита МХ-80.

Процесс сорбции описывался двумя механизмами: катионообменным механизмом в поверхностном слое монтмориллонита и комплексообразованием на поверхности его частиц. Расчеты проводились на основе моделирования процесса сорбции с использованием изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха, выделяя специфические константы как функции от температуры, и рассчитывая значения энтальпии, используя уравнения Вант-Гоффа [100].

В работе [101] изучена адсорбция тербия на полигидроксиэтилметакрилат-гидроксиапатита композите, который модифицировали фитиновой кислотой. Термодинамические расчеты проводились с помощью моделей изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича. Основными параметрами сорбции, рассчитанными по моделям изотерм Ленгмюра (2), Фрейндлиха (3) и Дубинина-Радускевича (4), является величина сорбционной емкости Q , моль/кг:

$$Q = \frac{K_L X_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$Q = X_F C_e^\beta \quad (3)$$

$$Q = X_{DR} e^{-K_{D-Re}^2} \quad (4)$$

и константы ионообменного равновесия X_L и X_F , представленные в таблице 4.

Таблица 4 - Параметры, полученные при использовании моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича для сорбции Tb^{3+}

Параметр	П(ГЭМК-ГАП)	П(ГЭМК-ГАП)-фит	ГАП
Модель Ленгмюра			
X_L , моль/кг	0,69	0,31	0,24
K_L , л/моль	1612	97750	3294
R^2	0,979	0,960	0,955
Модель Фрейндлиха			
X_F	2,64	0,53	0,62
β	0,29	0,10	0,20
R^2	0,957	0,878	0,943
Модель Дубинина-Радушкевича			
E , кДж/моль	11,6	17,7	12,7
R^2	0,977	0,983	0,982

Несмотря на то, что используемые модели хорошо описывают экспериментальные данные ($R^2 > 0,96$), различия в значениях констант ионообменных равновесий не дают единого представления о термодинамике и механизме процесса сорбции.

В работе [102] проведено сравнительное исследование применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Редлиха-Петерсона и Дубинина-Радушкевича для описания экспериментальных изотерм адсорбции фтора на двух образцах оксигидроксида алюминия, представляющих собой гидроксид и оксид алюминия. Путем сопоставления коэффициентов регрессии, показано, что модель Фрейндлиха лучше других описывает экспериментальные данные.

Таким образом, математическое описание изотерм сорбции ионов классическими методами путем линеаризации известных уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха и нелинейным методом с использованием эмпирического уравнения изотермы Редлиха-Петерсона, является недостаточным для выявления термодинамических характеристик ионного обмена и определению константы ионообменного равновесия. Кроме того, используемые термодинамические методики не позволяют установить форму сорбируемого иона в поверхностном слое Штерна-Гельмгольца ионообменной смолы.

Поэтому разработка новых методик, основанных на едином термодинамическом подходе и применимых в качестве единой модели, является актуальной.

Выводы по главе 1

Анализ литературных данных показал:

1) Галлий редко образует промышленные скопления, он встречается в небольших количествах в разнообразной группе геологических сред и чаще всего в связи с залежами алюминия и цинка.

2) Основными перспективными сырьевыми источниками галлия являются отходы переработки бокситовых руд по методу Байера – оборотные алюминатные сильнощелочные растворы.

3) Основными методами извлечения галлия являются экстракционные, флотационные, использование электролиза. Однако наиболее перспективным способом является сорбционный метод, в частности ионный обмен, который позволяет производить селективное отделение галлия от примесных компонентов, не нарушая общей технологической схемы процесса.

4) Имеющиеся модели расчета термодинамических характеристик сорбции не учитывают такие параметры как значение ионной силы, влияние высаливателей и строгую стехиометрию ионообменного процесса. Используемые термодинамические методики не позволяют установить форму сорбируемого иона в поверхностном слое Штерна-Гельмгольца ионообменной смолы.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основными объектами исследования являются:

- галлийсодержащие растворы, моделирующие химический состав оборотных растворов алюминатного производства, полученных при переработке бокситов по способу Байера;
- процесс ионного обмена с использованием слабоосновных анионитов АН-31 и D-403, как частный случай гетерогенной химической реакции, подчиняющейся конкретным стехиометрическим соотношениям, что позволяет использовать применительно к нему уравнение изотермы, определяющее дифференциальное сродство к твердой фазе ионообменной смолы, и закон действующих масс.

2.1 Характеристики ионообменных смол D-403 и АН-31

Анионообменная смола D-403 представляет собой слабоосновный макропористый полистирольный хелатный анионит. Активной функциональной группой является третичный атом азота с оксигидрильными группами в β , γ , δ положениях, которые снижают подвижность неподеленной электронной пары электронов у атома азота вследствие отрицательного индуктивного эффекта. Основные физико-химические характеристики ионообменной смолы D-403 представлены в таблице 5. Данный сорбент произведен в Китае, фирма-производитель – Jiangsu Su Qing Water Treatment Co., LTD [103].

Структурная формула функциональной группы анионита имеет вид:

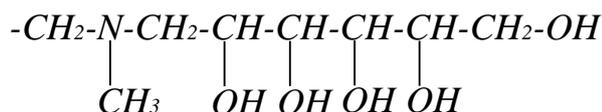


Таблица 5 - Физико-химические характеристики сорбента D-403

Показатель	Значение
Размер частиц, мм	(0,4 – 1,25 мм) \geq 95%
Объемная обменная емкость (сухой), ммоль·мл ⁻¹	\geq 0,9
Полная обменная емкость (сухой), ммоль·г ⁻¹	\geq 2,7
Содержание влаги, %	48 – 55
Истинная плотность, г·мл ⁻¹	1,08 – 1,18
Объемная плотность, кг·л ⁻¹	0,68 – 0,78
Сферичность, %	90
Внешний вид	молочно-белые гранулы
Ионная форма	свободное основание

полученный раствор количественно переносили в колбу объемом 1 л, после чего доводили объем раствора до метки дистиллированной водой, закрывали колбу пробкой и тщательно перемешивали. Точную концентрацию раствора гидроксида натрия определяли методом кислотно-основного титрования с фенолфталеином. Отбирали аликвоту 1 мл раствора гидроксида натрия и переносили в коническую колбу на 250 мл. Затем добавляли дистиллированную воду до высоты уровня жидкости в колбе 1,5-2 см, добавляли 2-3 капли фенолфталеина и титровали 0,1 н. раствором соляной до перехода окраски раствора от малиновой к бесцветной.

2.2.2 Спектрофотометрический метод

Определение концентрации галлия, как в присутствии алюминия, так и без него.

Необходимые реактивы:

ксиленоловый оранжевый, 0,1 % водный раствор;

раствор ацетатного буфера (рН 1,8).

Ход анализа

Концентрацию гидрогалолат-ионов в исходном и равновесном растворе определяли спектрофотометрическим методом с ксиленоловым оранжевым. Отбирали аликвоту 1 мл и количественно переносили ее в мерную колбу объемом 25 мл, добавляли 15 мл ацетатного буфера, добавляли 2 мл индикатора (ксиленолового оранжевого) и доводили до метки ацетатным буфером. Для приготовления раствора сравнения в колбу объемом 25 мл добавляли все реагенты кроме исследуемого раствора тетрагидрогалолатата натрия, доводили объем раствора в колбе до метки ацетатным буфером. Анализ проводили с использованием фотоколориметра UNICO. Измерение оптической плотности проводили при длине волны 425 нм. Градуировочную зависимость полученной оптической плотности раствора от концентрации галолат-ионов строили в виде линейного тренда, выходящего из начала координат [105].

2.2.3 Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) с использованием PANalytical Epsilon 3.

Концентрацию галлия, алюминия, хрома и ванадия в исходных и равновесных растворах после сорбции определяли с использованием рентгенофлуоресцентного метода анализа с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра PANalytical Epsilon 3.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в исследуемом образце. При

облучении исследуемого материала мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце.

Спектрометр PANalytical Epsilon 3 предназначен для высокоточного и воспроизводимого анализа химического состава исследуемого образца и позволяет определять элементы от натрия до урана и определения концентрации указанных элементов в широком интервале от долей ppm до 100 %.

В спектрометре Epsilon 3 используется металлокерамическая рентгеновская трубка производства PANalytical мощностью до 15 Вт, максимальным током 3 мА и максимальным напряжением 30 кВ, с тонким бериллиевым окном, «острым» фокусом, выдающим полезную мощность на уровне стандартной трубки мощностью 50 Вт, благодаря чему возможен очень точный и глубокий анализ любых материалов. Для регистрации характеристического флуоресцентного излучения атомов используется Si-дрейфовый детектор с низким уровнем шума. Скорость счета достигает 200000 имп./с, при этом не требуется вакуумирование камеры и поляризация первичного пучка [106, 107].

2.3 Методики анализов

2.3.1 Подготовка анионитов для испытания

Необходимые реактивы:

NaCl, 5 % водный раствор;

H₂SO₄, 2 н. водный раствор;

NaOH, 1 н. водный раствор;

анионообменные смолы: Purolite A845 Plus, Purolite A847 Plus, Purolite PPA100 Plus, Purolite A103 Plus, LH-D301, LH-D201, LH-D301G, 201x7, LH-202, AN-31, D-403.

Ход эксперимента

В ходе эксперимента аниониты переводили в ОН-форму. Подготовка ионообменных смол проводилась в два этапа. На первом этапе сорбент помещали в стеклянный химический стакан объемом 500 мл, после чего ионообменную смолу заливали десятикратным объемом раствора хлорида натрия концентрацией 5 %. Через 24 часа сорбент отделяли от отработанного раствора хлорида натрия, затем промывали анионит дистиллированной водой объемом 3 л. На второй стадии анионит помещали в колонку диаметром 1,5 см так, чтобы получившаяся высота слоя сорбента составляла примерно 50 см и пропускали через слой ионообменной 500 мл раствора серной кислоты концентрацией 2 н. со скоростью примерно 3 мл/мин., затем

промывали слой ионита в колонке дистиллированной водой с той же скоростью пропускания до значения показателя $pH=7$ на выходе из колонки. После чего через слой сорбента пропускали 500 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 1 н. Далее вновь промывали дистиллированной водой слой ионообменной смолы в колонке до значения показателя $pH=7$ на выходе из колонки [108, 109].

2.3.2 Определение емкости анионитов АН-31 и D-403 по гидроксильным группам

Сорбция гидроксильных групп на ионообменных смолах АН-31 и D-403.

Необходимые реактивы:

раствор гидроксида натрия, 1 моль/л;

раствор соляной кислоты, 0,1 моль/л;

ионообменная смола АН-31 в сульфатной форме;

ионообменная смола D-403 в сульфатной форме.

Ход эксперимента

Перед работой анионит D-403 переводили в сульфатную форму, по методике, описанной в п. 2.3.1.

Установка состояла из бюретки диаметром 12 мм, закрепленной в штативе, (сорбционная колонка) к концу которой прикреплялся силиконовый шланг. Шланг пропусклся через перистальтический насос, регулирующий скорость пропускания раствора через слой сорбента. Для подачи раствора использовалась стеклянная установленная сверху сорбционной колонки воронка. Колонка заполнялась ионообменными смолами АН-31 или D-403 в сульфатной форме, при этом высота их слоя составляла около 20 см.

Через слой сорбента пропускали раствор гидроксида натрия концентрацией 1 моль/л со скоростью 1 мл/мин., которая регулировалась с помощью перистальтического насоса. На выходе из колонки отбирали порции раствора объемом 3 мл до проскока и по 5 мл после проскока для ионитов АН-31 и D-403. Эксперимент проводили до полного насыщения исследуемой ионообменной смолы гидроксогруппами. В исходном и равновесных растворах концентрацию раствора щелочи определяли методом кислотно-основного титрования по методике, описанной в п. 2.2.1.

Полную динамическую обменную емкость рассчитывали суммированием количества поглощенного галлат-иона из каждой порции пропущенного через сорбционную колонку раствора по формуле (5):

$$ПДОЕ = \frac{1}{m} \sum_{C_n=0}^{C_n=C_0} (V_{n+1} - V_n) \cdot (C_0 - C_n) \quad (5)$$

где C_0 - исходная концентрация раствора, мг/мл;

C_n - текущая концентрация раствора на выходе из колонки, мг/мл;

m - масса ионообменной смолы, г;

V_{n+1} , V_n - объем раствора, соответствующий концентрации раствора на выходе из колонки C_{n+1} и C_n .

Значение динамической обменной емкости до проскока, рассчитанное по формуле (6) [110]:

$$ДОЕ_{II} = \frac{I}{m} \cdot C_0 \cdot V_{II}, \quad (6)$$

где m - масса ионообменной смолы, г;

V_{II} - объем раствора до проскока, мл.

На рисунке 4 представлены выходные кривые сорбции гидроксильных групп для анионитов АН-31 и D-403.

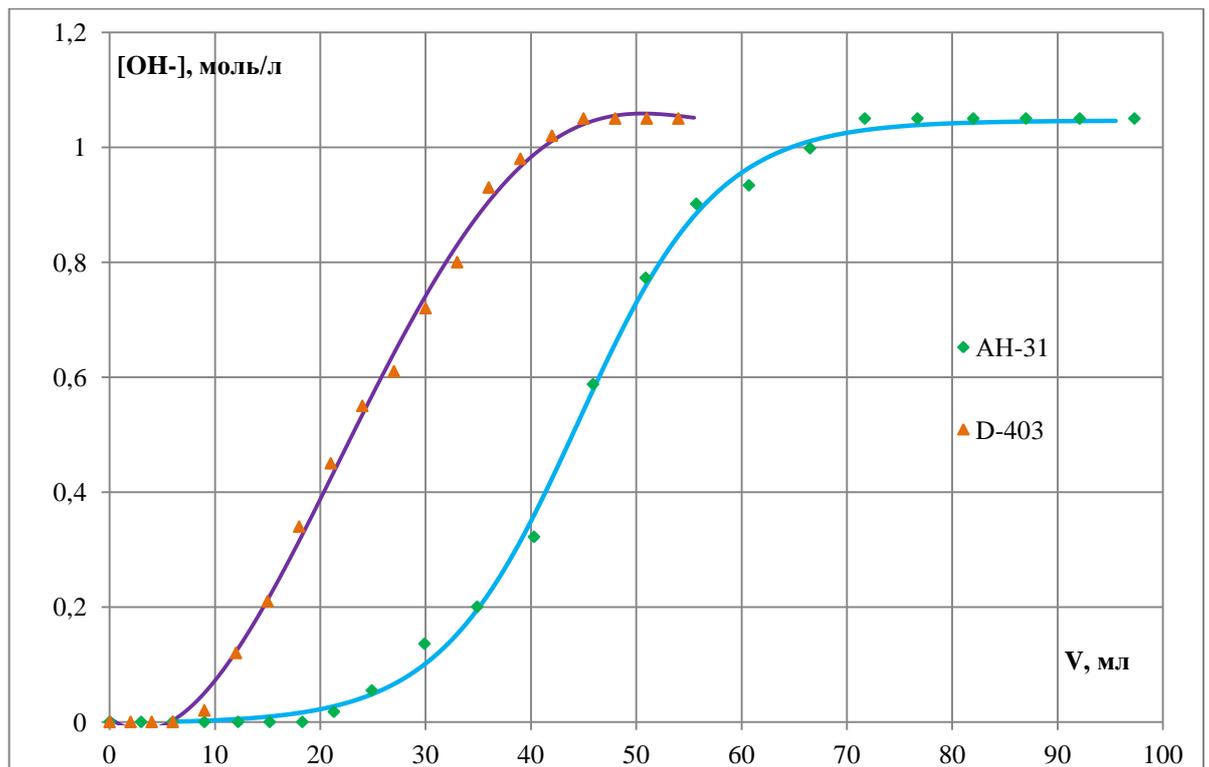


Рисунок 4 - Выходные кривые сорбции гидроксильных групп на ионообменных смолах АН-31 и D-403

В результате эксперимента получено значение емкости анионита АН-31 равное 8,60 экв/кг и для анионита D-403 1,22 экв/кг.

2.3.3 Определение емкости анионита АН-31 и D-403 по галлат-ионам

Сорбция галлат-ионов на ионообменных смолах АН-31 и D-403.

Необходимые реактивы:

раствор тетрагидроксогаллата натрия, 0,05 моль/л;

анионит АН-31;

анионит D-403.

Ход эксперимента

Перед работой аниониты переводили в ОН-форму, по методике, описанной в п. 2.3.1.

Установка собиралась, как описано в п. 2.3.2. Колонка заполнялась анионитом АН-31 или D-403 в ОН-форме. Высота слоя сорбента составляла 70 см.

Через слой сорбента пропускали раствор тетрагидроксогаллата натрия концентрацией 0,05 моль/л со скоростью примерно 1 мл/мин и отбирали порции прошедшего раствора объемом 5 мл до проскока и объемом 10 мл после проскока. Раствор галлата натрия пропускали до полного насыщения ионообменной смолы тетрагидроксогаллат-ионами. Определяли концентрацию галлат-ионов в исходном и равновесном растворах фотометрическим методом с использованием фотоколориметра UNICO с ксиленоловым оранжевым, а также РФА с использованием спектрометра PANalytical Epsilon3.

Значения ПДОЕ и ДОЕ рассчитывали по формулам (5) и (6), соответственно.

2.3.4 Проведение сорбции в статических условиях

Сорбция гидроксогаллат-, гидроксоалюминат-, хромат- и ванадат-ионов на анионитах D-403 и АН-31.

Необходимые реактивы:

рабочий раствор тетрагидроксогаллата натрия, 0,4 моль/л;

рабочий раствор тетрагидроксоалюмината натрия, 1 моль/л;

рабочий раствор ванадата натрия, 0,5 моль/л;

рабочий раствор хромата натрия, 1 моль/л;

раствор гидроксида натрия, 1,25 моль/л;

анионит АН-31 в ОН-форме;

анионит D-403 в ОН-форме.

Ход эксперимента

В работе изучали сорбцию ванадат-, хромат-ионов, анионных комплексов галлия и алюминия анионитом D-403 ОН-форме, а также анионных комплексов галлия и алюминия

ионообменной смолой АН-31 ОН-форме из щелочных растворов со значением рН 13-14 в статических условиях методом переменных концентраций при температуре 298 К.

Перед работой аниониты D-403 и АН-31 переводились в ОН-форму, по методике, описанной в п. 2.3.1.

В коническую колбу на 100 мл отбирали аликвоту соответствующего модельного раствора объемом 20 мл, добавляли 2 см³ ионообменных смол АН-31 или D-403 в ОН-форме. Колбу закрывали пробкой и интенсивно перемешивали в термостатируемом шкафу в течение 5-6 часов при температуре 25 °С и скорости перемешивания 120 об./мин. Равновесный раствор после проведения сорбции декантировали от сорбента. Отработанную смолу отправляли на регенерацию, полученный равновесный раствор анализировали на содержание галлия, алюминия, хрома и ванадия.

Концентрацию галлия, как в индивидуальных растворах, так и в растворах, содержащих алюминий, определяли спектрофотометрическим методом с ксиленоловым оранжевым; концентрацию галлия, алюминия, хрома и ванадия определяли РФА с использованием спектрометра PANalytical Epsilon3.

Рабочий раствор тетрагидроксогаллата натрия готовили следующим образом: взвешивали навеску оксида галлия марки «ч.д.а.» на аналитических весах, навеску гидроксида натрия на технических весах; затем растворяли навеску гидроксида натрия в 300 мл дистиллированной воды в термостойкой колбе объемом 500 мл; количественно переносили навеску оксида галлия в эту же колбу. Образовавшуюся смесь нагревали в колбонагревателе до 90 °С и непрерывно перемешивали стеклянной палочкой до полного растворения оксида галлия. После получения прозрачного бесцветного раствора его охлаждали до 25 °С и переливали в мерную колбу на 1000 мл, доводили уровень раствора в колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали.

Рабочий раствор тетрагидроксоалюмината натрия готовили следующим образом: взвешивали навеску оксида алюминия марки «ч.д.а.» на аналитических весах, навеску гидроксида натрия на технических весах; затем растворяли навеску гидроксида натрия в 300 мл дистиллированной воды в термостойкой колбе объемом 500 мл; количественно переносили навеску оксида алюминия в эту же колбу. Образовавшуюся смесь нагревали в колбонагревателе до 90 °С и непрерывно перемешивали стеклянной палочкой до полного растворения оксида алюминия. После получения прозрачного бесцветного раствора его охлаждали до 25 °С и переливали в мерную колбу на 1000 мл, доводили уровень раствора в колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали.

Рабочий раствор ванадата натрия готовили растворением соответствующего количества двенадцативодного ортованадата натрия марки «х.ч.» в 1,25-молярном растворе гидроксида натрия.

Рабочий раствор хромата натрия готовили растворением соответствующего количества оксида хрома (VI) марки «х.ч.» в растворе гидроксида натрия концентрацией 1,25 н.

При проведении эксперимента использовались следующие модельные растворы:

- 1) Растворы тетрагидроксоалюмината натрия с концентрацией от 0,01 до 0,5 моль/кг;
- 2) Растворы тетрагидроксогаллата натрия с концентрацией от 0,001 до 0,157 моль/кг;
- 3) Растворы хромата натрия с концентрацией от 0,001 до 0,633 моль/кг;
- 4) Растворы ванадата натрия с концентрацией от 0,001 до 0,534 моль/кг;
- 5) Растворы тетрагидроксогаллата натрия с концентрацией от 0,001 до 0,157 моль/кг, содержащие 0,05 моль/кг хромата натрия;
- 6) Растворы тетрагидроксогаллата натрия с концентрацией от 0,001 до 0,157 моль/кг, содержащие 0,12 моль/кг тетрагидроксоалюмината натрия.

Модельные растворы 1-4 готовили путем разбавления соответствующих рабочих растворов раствором гидроксида натрия концентрацией 1,25 моль/л в мерных колбах на 50 мл.

Модельный раствор 5 готовили следующим образом: в мерную колбу на 100 мл отбирали соответствующий объем раствора тетрагидроксогаллата натрия концентрацией 0,4 моль/л (1-35 мл), добавляли в эту же колбу 5 мл раствора хромата натрия концентрацией 1 моль/л и доводили до метки раствором гидроксида натрия концентрацией 1,25 моль/л и тщательно перемешивали. Для приготовления разбавленных растворов применяли метод последовательного разбавления, для чего в мерную колбу на 500 мл отбирали 50 мл раствора тетрагидроксогаллата натрия концентрацией 0,4 моль/л и доводили до метки раствором гидроксида натрия концентрацией 1,25 моль/л и тщательно перемешивали. После чего из этой колбы отбирали в мерную колбу на 100 мл от 2,5 до 50 мл полученного раствора, добавляли в эту же колбу 5 мл раствора хромата натрия концентрацией 1 моль/л и доводили до метки раствором гидроксида натрия концентрацией 1,25 моль/л и тщательно перемешивали.

Модельный раствор 6 готовили следующим образом: в мерную колбу на 100 мл отбирали соответствующий объем раствора тетрагидроксогаллата натрия концентрацией 0,4 моль/л (1-35 мл), добавляли в эту же колбу 12 мл раствора тетрагидроксоалюмината натрия концентрацией 1 моль/л и доводили до метки раствором гидроксида натрия концентрацией 1,25 моль/л и тщательно перемешивали. Для приготовления разбавленных растворов применяли метод последовательного разбавления, для чего в мерную колбу на 500 мл отбирали 50 мл

раствора тетрагидроксогаллата натрия концентрацией 0,4 моль/л и доводили до метки раствором гидроксида натрия концентрацией 1,25 моль/л. После чего из этой колбы отбирали в мерную колбу на 100 мл от 2,5 до 50 мл полученного раствора, добавляли в эту же колбу 12 мл раствора тетрагидроксоалюмината натрия концентрацией 1 моль/л и доводили до метки раствором и тщательно перемешивали гидроксида натрия концентрацией 1,25 моль/л.

По полученным экспериментальным данным строили изотермы сорбции галлия, алюминия, хрома и ванадия и с помощью термодинамического расчета вычисляли значения кажущихся констант равновесия, предельной сорбции и энергий Гиббса реакций ионного обмена соответствующих ванадат-, хромат-ионов, анионных гидроксокомплексов галлия и алюминия на ионообменных смолах АН-31 и D-403.

2.3.5 Проведение сорбции в динамических условиях

Сорбция гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов в динамических условиях на анионитах D-403 и АН-31

Необходимые реактивы:

рабочий раствор тетрагидроксогаллата натрия, 0,4 моль/л;

рабочий раствор тетрагидроксоалюмината натрия, 1 моль/л;

раствор гидроксида натрия (NaOH), 1,25 моль/л;

анионит АН-31 в ОН-форме;

анионит D-403 в ОН-форме.

Ход эксперимента

В работе изучали процесс сорбции гидроксокомплексов галлия и алюминия анионитами D-403 и АН-31 ОН-форме из щелочных растворов со значением pH 13-14 при температуре 298 К в динамических условиях.

Перед работой аниониты D-403 и АН-31 переводили в ОН-форму, по методике, описанной в п. 2.3.1.

В качестве модельных использовались следующие растворы:

1. раствор тетрагидроксогаллата натрия с концентрацией 0,05 моль/л;
2. раствор тетрагидроксоалюмината натрия с концентрацией 0,1 моль/л.

Модельные растворы 1 и 2 готовили путем разбавления соответствующих рабочих растворов раствором гидроксида натрия концентрацией 1,25 моль/л в мерных колбах на 1000 мл.

Рабочие растворы тетрагидроксогаллата натрия и тетрагидроксоалюмината натрия готовили как указано в п. 2.3.4.

Установка собиралась, как описано в п. 2.3.2. Колонка заполнялась анионитами АН-31 или D-403 в ОН-форме на высоту слоя 25 см.

Модельные растворы 1 и 2, содержащие галлат- или алюминат-ионы, пропускали через слой ионообменной смолы АН-31 или D-403 в сорбционной колонке. Скорость пропускания модельного раствора составляла примерно 1 мл/мин. Отбирали порции прошедшего через слой ионообменной смолы раствора объемом 5 мл до проскока и объемом 10 мл после проскока. Модельные растворы пропускали через колонку до полного насыщения ионообменной смолы соответствующим компонентом.

Концентрацию галлат-ионов в исходных и равновесных растворах определяли спектрофотометрическим методом с использованием фотоколориметра UNICO с ксиленоловым оранжевым; концентрацию галлия и алюминия также определяли РФА с использованием спектрометра PANalytical Epsilon 3.

По экспериментальным данным вычисляли значения полной динамической обменной емкости по формуле (5) и динамической обменной емкости до проскока по формуле (6) для галлат- и алюминат-ионов на ионообменных смолах D-403 и АН-31.

2.3.6 Проведение сорбционного разделения анионных гидроксокомплексов галлия и алюминия

Сорбционное разделение тетрагидроксогаллат- и тетрагидроксоалюминат-ионов на анионообменных смолах D-403 и АН-31 с использованием фронтального варианта ионообменной хроматографии.

Необходимые реактивы:

раствор гидроксида натрия, 1,25 н.;

рабочий раствор тетрагидроксоалюмината натрия, 1 моль/л;

рабочий раствор тетрагидроксогаллата натрия, 0,4 моль/л;

ионообменная смола АН-31 в ОН-форме;

ионообменная смола D-403 в ОН-форме.

Ход эксперимента

В работе изучали сорбционное разделение тетрагидроксогаллат-ионов от тетрагидроксоалюминат-ионов анионитами фронтальным вариантом ионообменной хроматографии на ионообменных смолах D-403 и АН-31 в ОН-форме из модельных щелочных растворов со значением показателя рН больше 13 в динамических условиях. Температура во

проведения эксперимента составляла 298 К. Перед работой ионообменные смолы D-403 и АН-31 переводили в ОН-форму, по методике, описанной в п. 2.3.1.

В качестве модельных использовался раствор тетрагидроксогаллата натрия с концентрацией 0,05 моль/л, содержащие 0,1 моль/л тетрагидроксоалюмината натрия, приготовленный следующим образом: в мерную колбу на 1000 мл отбирали 125 мл раствора тетрагидроксогаллата натрия концентрацией 0,4 моль/л, добавляли в эту же колбу 100 мл раствора алюмината натрия концентрацией 1 моль/л и доводили до метки раствором гидроксида натрия концентрацией 1,25 моль/л и тщательно перемешивали.

Рабочая установка описана в п. 2.3.2, колонка заполнялась анионитами АН-31 или D-403 в ОН-форме на высоту слоя 25 см.

Модельный раствор, содержащий галлий и алюминий пропускали через слой ионообменной смолы в сорбционной колонке. Скоростью пропускания составляла примерно 1 мл/мин. В процессе эксперимента отбирали порции прошедшего раствора до проскока алюминат- и галлат-ионов объемом 5 мл и объемом 10 мл после проскока. Модельный раствор пропускали через сорбционную колонку до полного насыщения ионообменной смолы всеми компонентами, входящими в модельный раствор.

Концентрацию галлат-ионов как в индивидуальных растворах, так и в растворах, содержащих алюминат-ионы определяли спектрофотометрическим методом с использованием фотоколориметра UNICO с ксиленоловым оранжевым; концентрацию галлия и алюминия, также определяли РФА с использованием спектрометра PANalytical Epsilon3.

По экспериментальным данным вычисляли значения полной динамической обменной емкости и динамической обменной емкости до проскока галлат- и алюминат-ионов, а также рассчитывали количество циклов для полного разделения исследуемых растворов на ионообменных смолах D-403 и АН-31.

2.3.7 Проведение кинетического эксперимента

Сорбция гидроксогаллат-ионов на анионите D-403 при температурах 298, 308, 318 и 328 К.

Необходимые реактивы:

раствор гидроксида натрия, 1,25 моль/л;

рабочий раствор тетрагидроксогаллата натрия, 0,4 моль/л;

анионит D-403 в ОН-форме.

Ход эксперимента

В работе изучали сорбцию галлат-ионов ионообменной смолой с D-403 при температурах 298, 308, 318 и 328 К в зависимости от времени контакта жидкости с твердой фазой анионита.

Перед работой анионит D-403 переводился в ОН-форму, по методике, описанной в п. 2.3.1.

В коническую колбу на 100 мл отбирали аликвоту модельного раствора объемом 20 мл, добавляли 2 см³ прогретого до нужной температуры анионита D-403 в ОН-форме. Колбу закрывали пробкой и интенсивно перемешивали в течение необходимого времени (от 2 до 45 минут) при соответствующей температуре (298, 308, 318 и 328 К) и скорости перемешивания 120 об./мин. Раствор после проведения эксперимента декантировали от ионообменной смолы. Отработанный сорбент регенерировали, полученный равновесный раствор анализировали на содержание галлат-ионов.

Концентрацию галлия определяли спектрофотометрическим методом с ксиленоловым оранжевым, а также РФА с использованием спектрометра и PANalytical Epsilon 3.

В качестве модельных использовались следующие растворы:

- 1) Раствор тетрагидроксогаллата натрия концентрацией 0,2124 моль/л;
- 2) Раствор тетрагидроксогаллата натрия концентрацией 0,114 моль/л.

Модельные растворы 1 и 2 готовили путем разбавления соответствующих рабочих растворов раствором гидроксида натрия концентрацией 1,25 моль/л в мерных колбах на 500 мл.

Рабочий раствор тетрагидроксогаллата натрия готовили по методике, описанной в п. 2.3.4.

По полученным экспериментальным данным строили кинетические кривые сорбции галлат-ионов и с помощью кинетического расчета вычисляли значения констант скорости процесса сорбции анионных комплексов галлия на ионообменных смолах, значения энергии активации ионного обмена и выявляли лимитирующую стадию процесса ионного обмена.

2.3.8 Десорбция ионообменных смол после насыщения

Десорбция ионообменных смол АН-31 и В-403 после насыщения галлат- или алюминат-ионами.

Необходимые реактивы:

- раствор азотной кислоты, 2 н.;
- раствор серной кислоты, 2 н.;
- раствор соляной кислоты, 2 н.;
- раствор хлорида натрия, 5 %;

- раствор хлорида натрия, 25 %;
- раствор гидроксида натрия, 0,5 моль/л;
- раствор гидроксида натрия, 2 моль/л;
- анионит D-403, насыщенный галлием (п. 2.3.5);
- анионит D-403, насыщенный галлием и алюминием (п. 2.3.6);
- анионит D-403, насыщенный алюминием (п. 2.3.5);
- анионит АН-31, насыщенный галлием (п. 2.3.5);
- анионит АН-31, насыщенный галлием и алюминием (п. 2.3.6);
- анионит АН-31, насыщенный алюминием (п. 2.3.5).

Ход эксперимента

Из ионитов, полученных в п. 2.3.5. и п. 2.3.6 отбирали порцию по 10 мл. Каждую порцию ионитов D-403 или АН-31 помещали в установку. Собирали рабочую установку. Установка состояла из бюретки диаметром 12 мм, закрепленной в штативе, к концу которой прикреплялся силиконовый шланг. Шланг пропусклся через перистальтический насос, регулирующий скорость пропускания раствора через слой сорбента. Колонка заполнялась отработанным сорбентом D-403 или АН-31, насыщенным галлат- или алюминат-ионами. После чего проводили десорбцию. Десорбцию анионитов D-403 и АН-31 проводили 2 н. растворами HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , NaOH ; 5 % раствором NaCl ; 25 % раствором NaCl ; 0,5 н. раствором NaOH . Растворы пропускали через слой ионообменной смолы в сорбционной колонке. Скорость пропускания составляла примерно 1 мл/мин. В процессе эксперимента порции раствора прошедшего через слой отработанного сорбента в колонке объемом 10 мл. После чего проводили измерение содержания в этих пробах галлия и алюминия. Раствор через слой сорбента в колонке пропускали до полного исчезновения алюминия и галлия в растворе, выходящем из ионообменной колонки.

Концентрацию галлия как в индивидуальных растворах, так и в растворах, содержащих алюминий определяли спектрофотометрическим методом с использованием фотоколориметра UNICO с ксиленоловым оранжевым; концентрацию галлия и алюминия, также определяли РФА с использованием спектрометра PANalytical Epsilon 3.

2.4 Термодинамическая модель расчета ионообменных равновесий

Ионный обмен, как частный случай гетерогенной химической реакции, строго подчиняется конкретным стехиометрическим соотношениям. Это позволяет использовать применительно к нему уравнение изотермы, определяющее дифференциальное сродство к твердой фазе ионообменной смолы, и закон действующих масс. Необходимым условием

термодинамического описания является выяснение истинной стехиометрии конкретного ионообменного процесса, чему посвящена данная работа.

Используемая в работе термодинамическая модель основана на линейаризации уравнения закона действующих масс, модифицированного для ионообменной реакции.

Наличие межйонных взаимодействий во внутреннем электролите ионообменной смолы способно приводить не только к частичной или полной дегидратации сорбируемых ионов, но и к изменению их формы. С целью установления особенностей ионного обмена галлат- и алюминат-ионов на слабоосновных анионитах и определения механизма сорбции процесс ионного обмена моделировали, предполагая образование всех возможных анионных форм данных элементов в твердой фазе ионообменной смолы: $[Me(OH)_4]^-$, $[Me(OH)_5]^{2-}$, $[Me(OH)_6]^{3-}$.

Процесс сорбции возможных анионных форм галлия и алюминия выразили соответствующими уравнениями (7-9):



для которых закон действующих масс имеет следующий вид:

$$K = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_4]^-} \cdot a_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-} \cdot a_{[Me(OH)_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_4]^-} \cdot [OH^-] \cdot \gamma_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-} \cdot [Me(OH)_4]^- \cdot \gamma_{[Me(OH)_4]^-}}, \quad (10)$$

$$K = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_5]^{2-}} \cdot a_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-}^2 \cdot a_{[Me(OH)_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_5]^{2-}} \cdot [OH^-] \cdot \gamma_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-} \cdot [Me(OH)_4]^- \cdot \gamma_{[Me(OH)_4]^-}}, \quad (11)$$

$$K = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_6]^{3-}} \cdot a_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-}^3 \cdot a_{[Me(OH)_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_6]^{3-}} \cdot [OH^-] \cdot \gamma_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-} \cdot [Me(OH)_4]^- \cdot \gamma_{[Me(OH)_4]^-}}, \quad (12)$$

где K – константа ионообменного равновесия;

a_{OH^-} , $a_{[Me(OH)_4]^-}$ – активности соответствующих анионов в растворе, моль/кг;

$\Gamma_{[Me(OH)_4]^-}$, $\Gamma_{[Me(OH)_5]^{2-}}$, $\Gamma_{[Me(OH)_6]^{3-}}$ – значения концентраций соответствующего гидроксокомплекса в твердой фазе ионита, моль/кг;

$\Gamma_{[OH]^-}$ – равновесное количество свободных оснований, моль/кг;

γ_{OH^-} , $\gamma_{[Me(OH)_4]^-}$ – коэффициенты активности соответствующих анионов.

Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат- и алюминат-ионов проведено путем линейаризации уравнения закона действующих масс при следующих допущениях:

- 1) идеальности твердой фазы (коэффициенты активности в твердой фазе равны единице);
- 2) зависимости среднеионных коэффициентов активностей электролитов от ионной силы раствора и зарядов ионов и слабой зависимости от индивидуальной природы аниона.

Значения предельной сорбции ионов Γ_∞ (моль/кг) выразили уравнениями (13-15) в соответствии с реакциями ионного обмена (5-7), а значения коэффициентов активности комплексных ионов металлов в растворе - через среднеионные коэффициенты активности (16, 17):

$$\Gamma_\infty = \Gamma_{OH^-} + \Gamma_{[Me(OH)_4]^-}, \quad (13)$$

$$\Gamma_\infty = \frac{1}{2} \Gamma_{OH^-} + \Gamma_{[Me(OH)_4]^-}, \quad (14)$$

$$\Gamma_\infty = \frac{1}{3} \Gamma_{OH^-} + \Gamma_{[Me(OH)_4]^-}. \quad (15)$$

$$\gamma_{\pm NaOH} = \sqrt{\gamma_{Na^+} \cdot \gamma_{OH^-}} \Rightarrow \gamma_{OH^-} = \frac{\gamma_{\pm NaOH}^2}{\gamma_{Na^+}}, \quad (16)$$

$$\gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]^-} = \sqrt{\gamma_{Na^+} \cdot \gamma_{[Me(OH)_4]^-}} \Rightarrow \gamma_{[Me(OH)_4]^-} = \frac{\gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]^-}^2}{\gamma_{Na^+}}. \quad (17)$$

Уравнения (10-12) преобразовали в формулы (18-20):

$$\Gamma_{[Ga(OH)_4]^-} = \frac{\Gamma_\infty \cdot K \cdot [Ga(OH)_4]^- \cdot \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]^-}^2}{[OH^-] \cdot \gamma_{\pm NaOH}^2 + K \cdot [Ga(OH)_4]^- \cdot \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]^-}^2} \quad (18)$$

$$\sqrt{\Gamma_{[Ga(OH)_5]^{2-}}} = \frac{2\Gamma_\infty \cdot \sqrt{K \cdot [Ga(OH)_4]^-} \cdot \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]^-}}{\sqrt{[OH^-]} \cdot \gamma_{\pm NaOH} + 2 \cdot \sqrt{K \cdot \Gamma_{[Ga(OH)_5]^{2-}}} \cdot [Ga(OH)_4]^- \cdot \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]^-}} \quad (19)$$

$$\sqrt[3]{\Gamma_{[Ga(OH)_6]^{3-}}} = \frac{3\Gamma_\infty \cdot \sqrt[3]{K \cdot [Ga(OH)_4]^-} \cdot \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]^-}^2}{\sqrt[3]{[OH^-]} \cdot \gamma_{\pm NaOH}^2 + 3 \cdot \sqrt[3]{K \cdot \Gamma_{[Ga(OH)_6]^{3-}}} \cdot [Ga(OH)_4]^- \cdot \gamma_{\pm Na[Ga(OH)_4]^-}^2} \quad (20)$$

линейная форма закона действующих масс после математического преобразования [111] имеет вид (21-23):

$$\frac{1}{\Gamma_{[Me(OH)_4]^-}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \cdot \frac{[OH^-] \cdot \gamma_{\pm NaOH}^2}{[Me(OH)_4]^- \cdot \gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]^-}^2}, \quad (21)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[Me(OH)_5]^{2-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{2\Gamma_\infty K^{1/2}} \cdot \frac{[OH^-]^{1/2} \cdot \gamma_{\pm NaOH}}{[Me(OH)_4]^{-1/2} \cdot \gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]^-} \cdot \Gamma_{[Me(OH)_4]^-}^{1/2}}, \quad (22)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[Me(OH)_6]^{3-}}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{3\Gamma_{\infty} K^{1/3}} \cdot \frac{[OH^-]^{1/3} \cdot \gamma_{\pm NaOH}^{2/3}}{[Me(OH)_4^-]^{1/3} \cdot \gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]}^{2/3} \cdot \Gamma_{[Me(OH)_4]^-}^{2/3}} \quad (23)$$

При определении среднеионных коэффициентов активности электролитов выбор вида аппроксимирующего уравнения определялся исходя из наиболее достоверного математического описания справочных данных [112].

На основании удовлетворительного согласования значений предельной сорбции соответствующих ионов, рассчитанных по экспериментальным данным из линейного уравнения действующих масс со значениями предельной сорбции анионитов АН-31 и D-403 по сертификату и полной динамической обменной емкостью по гидроксо-ионам, устанавливали формы сорбирующихся ионов в твердой фазе ионита.

Решая графически систему уравнений (21-23) зависимости концентрационных аргументов $f(c)_1$, $f(c)_2$ и $f(c)_3$ (24-26) от величины сорбции анионных форм металлов:

$$f(c)_1 = \frac{[OH^-] \cdot \gamma_{\pm NaOH}^2}{[Me(OH)_4^-] \cdot \gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]}^2} \quad (24)$$

$$f(c)_2 = \frac{[OH^-]^{1/2} \cdot \gamma_{\pm NaOH}}{[Me(OH)_4^-]^{1/2} \cdot \gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]} \cdot \Gamma_{[Me(OH)_4]^-}^{1/2}} \quad (25)$$

$$f(c)_3 = \frac{[OH^-]^{1/3} \cdot \gamma_{\pm NaOH}^{2/3}}{[Me(OH)_4^-]^{1/3} \cdot \gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]}^{2/3} \cdot \Gamma_{[Me(OH)_4]^-}^{2/3}} \quad (26)$$

по полученному значению величины предельной сорбции ионов Γ_{∞} , совпадающей с заявленной в сертификате и определенной в настоящей работе путем титрования анионита раствором NaOH, переведенного в OH-форму, определили формы соответствующих гидроксо-комплексов галлия и алюминия [113-117].

Для определения термодинамических характеристик сорбции хромат ионов анионитами АН-31 и D-403 использовали уравнение ионного обмена (27), для которого закон действующих масс имеет вид (29) и его линейная форма представлена уравнением (31). Для ванадат-ионов реакция ионного обмена представлена формулой (28), закон действующих масс формулой (30) и его линейная форма (32).

Для реакции ионного обмена хромат-ионов (27) и ванадат-ионов (28) на ионите:



$$K = \frac{\Gamma_{[CrO_4]^{2-}} \cdot a_{OH^-}^2}{\Gamma_{OH^-}^2 \cdot a_{[CrO_4]^{2-}}} = \frac{\Gamma_{[CrO_4]^{2-}} \cdot [OH^-]^2 \cdot \gamma_{OH^-}^2}{\Gamma_{OH^-}^2 \cdot [CrO_4^{2-}] \cdot \gamma_{[CrO_4]^{2-}}} \quad (29)$$

$$K = \frac{\Gamma_{VO_4^{3-}} \cdot a_{OH^-}^3}{\Gamma_{OH^-}^3 \cdot a_{VO_4^{3-}}} = \frac{\Gamma_{VO_4^{3-}} \cdot [OH^-]^3 \cdot \gamma_{OH^-}^3}{\Gamma_{OH^-}^3 \cdot [VO_4^{3-}] \cdot \gamma_{VO_4^{3-}}} \quad (30)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{CrO_4^{2-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{2 \cdot K^{1/2} \cdot \Gamma_\infty} \cdot \frac{[OH^-] \cdot \gamma_{\pm NaOH}^2}{\Gamma_{CrO_4^{2-}}^{1/2} \cdot [CrO_4^{2-}]^{1/2} \cdot \gamma_{\pm NaCrO_4}^{3/2}}, \quad (31)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{VO_4^{3-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{3 \cdot \Gamma_\infty \cdot K^{1/3}} \cdot \frac{\gamma_{\pm NaOH}^2 \cdot [OH^-]}{\Gamma_{VO_4^{3-}}^{2/3} \cdot \gamma_{Na_3PO_4}^{4/3} \cdot [VO_4^{3-}]^{1/3}} \quad (32)$$

где $f(c) = \frac{[OH^-] \cdot \gamma_{\pm NaOH}^2}{\Gamma_{CrO_4^{2-}}^{1/2} \cdot [CrO_4^{2-}]^{1/2} \cdot \gamma_{\pm NaCrO_4}^{3/2}}$ является концентрационным аргументом для

хромат-ионов и $f(c) = \frac{\gamma_{\pm NaOH}^2 \cdot [OH^-]}{\Gamma_{VO_4^{3-}}^{2/3} \cdot \gamma_{Na_3PO_4}^{4/3} \cdot [VO_4^{3-}]^{1/3}}$ для ванадат-ионов.

Выводы к главе 2

Макропористые ионообменные смолы АН-31 и D-403 отечественного и китайского производства имеют определенные различия в строении полимерного каркаса смолы, что приводит к различным электронным эффектам, которые оказывают влияние на селективность сорбента.

Представлен обзор используемых в работе методов анализа, которые включают в себя рентгенофлуоресцентный метод с привлечением рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра PANalytical Epsilon 3; спектрофотометрический метод с использованием фотоколориметра UNICO; кислотно-основное титрование.

Приведены методики проведения экспериментов:

- подготовка анионитов для испытания;
- определение емкости анионитов АН-31 и D-403 по гидроксильным группам и галлат-ионам;
- проведение сорбции в статических условиях;
- проведение сорбции в динамических условиях;
- проведение сорбционного разделения галлат- и алюминат-ионов методом фронтального варианта ионообменной хроматографии;
- десорбция ионообменных смол АН-31 и D-403 после насыщения.

Описана термодинамическая модель математического анализа ионообменных равновесий.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ НА СЛАБООСНОВНЫХ ИОНИТАХ

3.1 Выбор селективного анионита

Для эффективного извлечения галлия из алюминатных щелочных растворов исследована сорбция галлия в виде гидроксо-комплексов при значении pH выше 10 с использованием слабоосновных и сильноосновных анионитов представленных на мировом рынке: Purolite A845 Plus, Purolite A847 Plus, Purolite PPA100 Plus, Purolite A103 Plus, LH-D301, LH-D201, LH-D301G, 201x7, LH-202, АН-31, D-403. Исследования проводили по методике, описанной в п. 2.3.4, в статических условиях, в результате которых были получены значения степени извлечения галлия на анионитах, представленные в таблице 7.

Таблица 7 - Экспериментальные значения степени извлечения галлат-ионов различными сорбентами

Анионит	$\alpha, \%$
Purolite A845 Plus	5,6
Purolite A847 Plus	5,2
Purolite PPA100 Plus	2,9
Purolite A103 Plus	4,8
LH-D301	8,1
LH-D201	10,2
LH-D301G	3,8
201x7	6,4
LH-202	6,8
АН-31	26,4
D-403	63,3

Из таблицы 7 видно, что максимальное значение степени извлечения достигается на анионитах АН-31 и D-403.

Для выбранных анионитов АН-31 и D-403 было исследовано поглощение галлия из щелочных растворов и определены величины ПДОЕ по формуле (5) и ДОЕ по формуле (6) по методике, описанной в п. 2.3.3.

Для анионитов D-403 и АН-31 выходные кривые сорбции представлены на рисунке 4.

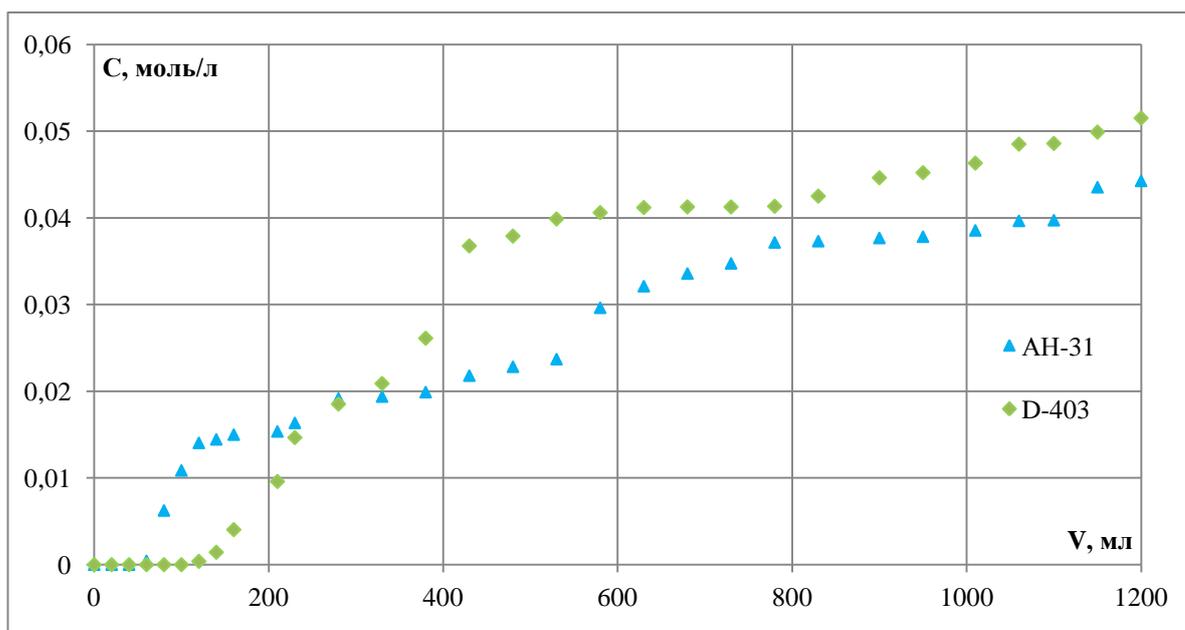


Рисунок 5 - Выходная кривая сорбции галлат-иона на анионитах АН-31 и D-403

Немонотонный характер кривых на рисунке 5 объясняется влиянием кинетических факторов на сорбцию в динамических условиях, приводящих к некоторому искривлению кривой поглощения в случае протекания гелевой диффузии - диффузии в зерне ионита.

Для анионита D-403 значение динамической обменной емкости составило 7,6 г галлия на 1 кг сухой смолы. ПДОЕ для анионита D-403 – 0,265 моль на 1 л или 0,379 моль (26,3 г) на 1 кг смолы. А для анионита АН-31 – ПДОЕ 27,4 г галлия на 1 кг смолы, ДОЕ 2,4 г на 1 кг смолы. Таким образом, сорбционная способность анионита D-403 из щелочных растворов по отношению к галлат-ионам не уступает сорбционной способности селективного сорбента АН-31, а емкость до проскока у D-403 значительно выше.

3.2 Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионообменной смоле АН-31

Слабоосновный анионит АН-31, содержащий в качестве активной функциональной группы вторичные и третичные алифатические аминогруппы, должен обмениваться ионами лишь при $\text{pH} < 7$. Проникая в фазу смолы, ионы металла создают такие условия, при которых возможна диссоциация координационно связанной воды, однако высокую сорбционную емкость по галлию и алюминию из высокощелочных растворов сложно объяснить простым уравнением ионного обмена.

Электростатическое взаимодействие между ионами во внутреннем электролите выражено в большей степени, чем во внешнем растворе. Это обусловлено меньшей степенью

гидратации ионов в концентрированном растворе в фазе ионита, меньшем среднем расстоянии между ионами и более низкой диэлектрической проницаемостью. Все перечисленные факторы могут приводить к изменению формы сорбирующихся ионов, выявлению которых посвящена данная работа.

Сорбцию индивидуальных анионных комплексов в статических условиях проводили из модельных растворов по методике, описанной в п. 2.3.4.

Значения исходных и равновесных концентраций галлат- и алюминат-ионов в исследуемом растворе C_0 и C_∞ , моль/кг, величины сорбции Γ , моль/кг, рассчитывали по формуле (33):

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_\infty) \cdot V \cdot \rho}{m}, \quad (33)$$

где V - объем модельного щелочного раствора, мл;

ρ – плотность модельного щелочного раствора, г/см³;

m – масса сухого анионита, г.

Концентрации исходные и равновесные, значение сорбции комплексных ионов и среднеионные коэффициенты активности соответствующих соединений [117, 118], приведены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8 – Экспериментальные данные по сорбции галлат-ионов на ионообменной смоле АН-31

C_0 , моль/кг	C_∞ , моль/кг	Γ , моль/кг	C_{NaOH} , моль/кг	$\gamma(\text{NaOH})$	$\gamma(\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4])$
0,3081	0,2744	0,8322	1,2837	0,6803	0,6053
0,2618	0,2259	0,7805	1,2859	0,6803	0,6052
0,2170	0,1866	0,7260	1,2804	0,6802	0,6053
0,1989	0,1735	0,7046	1,2754	0,6801	0,6054
0,1755	0,1475	0,6555	1,2780	0,6801	0,6056
0,1266	0,1091	0,5620	1,2675	0,6800	0,6061
0,1150	0,0976	0,5278	1,2674	0,6800	0,6062
0,0915	0,0721	0,4367	1,2694	0,6800	0,6066
0,0701	0,0564	0,3681	1,2637	0,6799	0,6069
0,0473	0,0357	0,2575	1,2616	0,6799	0,6074
0,0231	0,0170	0,1329	1,2561	0,6798	0,6080
0,0119	0,0086	0,0690	1,2532	0,6797	0,6083
0,0023	0,0020	0,0149	1,2504	0,6797	0,6085

Таблица 9 – Экспериментальные данные по сорбции алюминат-ионов на ионообменной смоле АН-31

C_0 , моль/кг	C_∞ , моль/кг	Γ , моль/кг	C_{NaOH} , моль/кг	$\gamma(\text{NaOH})$	$\gamma(\text{Na[Al(OH)}_4])$
0,4337	0,3767	1,1527	1,3071	0,6769	0,6072
0,4286	0,3758	1,1520	1,3028	0,6768	0,6073
0,4030	0,3743	1,1509	1,2787	0,6763	0,6078
0,4253	0,3723	1,1494	1,3030	0,6767	0,6074
0,4160	0,3702	1,1477	1,2959	0,6768	0,6073
0,3843	0,3328	1,1071	1,3016	0,6766	0,6076
0,3294	0,2893	1,0351	1,2901	0,6762	0,6079
0,3484	0,2794	1,0150	1,3190	0,6764	0,6077
0,2982	0,2734	1,0021	1,2747	0,6768	0,6073
0,2907	0,2563	0,9626	1,2845	0,6768	0,6073
0,2800	0,2297	0,8929	1,3003	0,6761	0,6081
0,2708	0,2179	0,8589	1,3029	0,6768	0,6073
0,2302	0,2119	0,8406	1,2683	0,6759	0,6083
0,2452	0,1935	0,7821	1,3016	0,6766	0,6075
0,1848	0,1755	0,7197	1,2593	0,6762	0,6080
0,2052	0,1634	0,6755	1,2918	0,6760	0,6082
0,1741	0,1531	0,6360	1,2711	0,6762	0,6080
0,1462	0,1332	0,5557	1,2631	0,6772	0,6070
0,1462	0,1240	0,5168	1,2723	0,6768	0,6073
0,1294	0,1111	0,4601	1,2683	0,6761	0,6081

*Значения среднееионных коэффициентов активности для $\text{Na[Ga(OH)}_4]$ и $\text{Na[Al(OH)}_4]$ принимали равными для NaClO_4 при той же ионной силе

Изотермы сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионообменной смоле АН-31 при температуре 298 К представлены на рисунке 6.

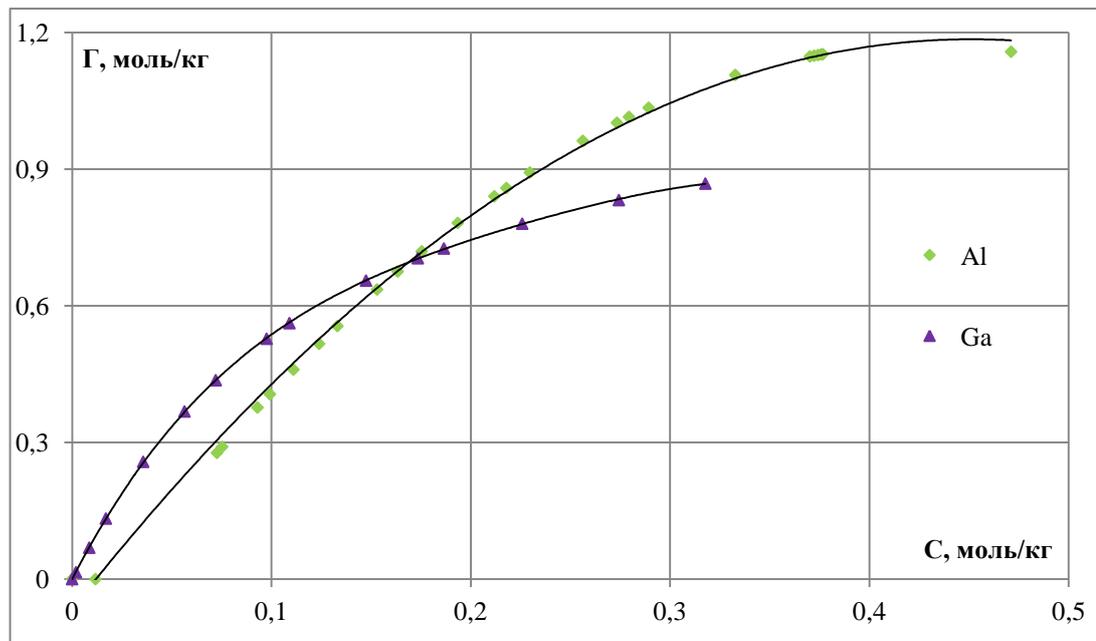


Рисунок 6 – Изотермы сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионообменной смоле АН-31

Известно, что аминогруппы слабоосновных анионитов склонны к образованию комплексных соединений с некоторыми металлами, поэтому вполне вероятно, что процесс сорбции в щелочных растворах проходит по механизму, описанному уравнениями (7-9) [120].

Большинство литературных источников [119-122] обосновывает существование галлия и алюминия в щелочных растворах при значениях pH больше 12 преимущественно в виде иона тетрагидроксогаллата $[Ga(OH)_4]^-$. При проведении термодинамического анализа изотермы ионного обмена было рассмотрено существование только этой формы галлат-ионов в щелочном растворе и возможность сорбции в твердой фазе ионообменной смолы, а именно в слое Штерна-Гельмгольца галлия и алюминия в виде $[Me(OH)_4]^-_{(s)}$, $[Me(OH)_5]^{2-}_{(s)}$, $[Me(OH)_6]^{3-}_{(s)}$, которые выразили соответствующими уравнениями (7-9), для которых закон действующих масс имеет вид, описанный выражениями (10-12). Линейные формы закона действующих масс для графического построения изотермы сорбции в координатах обратной величины сорбции от концентрационного аргумента представлены уравнениями (21-23).

Линейные формы изотерм сорбции, построенные на основании расчетных данных таблиц 10 и 11, представлены на рисунках 7 и 8.

Таблица 10 – Обратные величины сорбции анионных форм изотермы сорбции гидроксогаллат-ионов и значения концентрационных аргументов

$\frac{1}{\Gamma_{[Ga(OH)_n]^{m-}}}$, кг/моль	$f(c)_1$	$f(c)_2$	$f(c)_3$
1,2016	5,9085	2,6645	2,0433
1,2813	7,1929	3,0358	2,2772
1,3774	8,6658	3,4549	2,5428
1,4193	9,2767	3,6286	2,6537
1,5256	10,9298	4,0835	2,9411
1,7793	14,6277	5,1017	3,5911
1,8948	16,3315	5,5628	3,8849
2,2900	22,1283	7,1186	4,8776
2,7170	28,1079	8,7390	5,9202
3,8832	44,2906	13,1145	8,7411
7,5223	92,5416	26,3841	17,3651
14,4932	180,9932	51,2170	33,6252
67,0698	799,2637	231,5306	153,1962

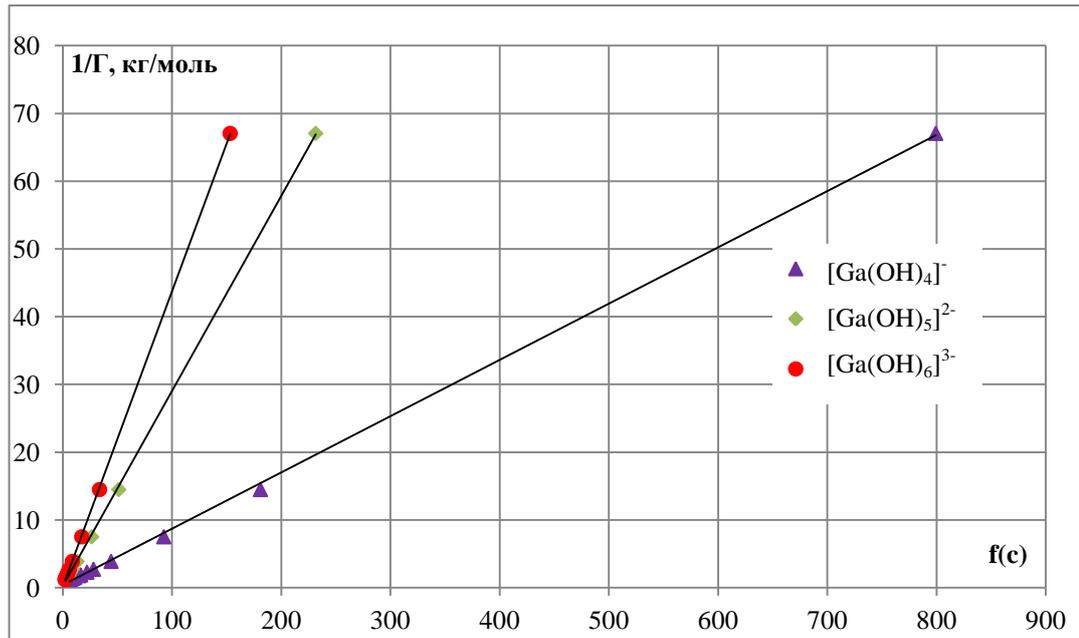


Рисунок 7 – Линейные формы изотермы сорбции галлат-ионов на ионообменной смоле АН-31

Таблица 11 – Данные для построения линейных форм изотермы сорбции алюминат-ионов на анионите АН-31

$\frac{1}{\Gamma_{[Al(OH)_n]^{n-}}}$, кг/моль	f(c) ₁	f(c) ₂	f(c) ₃
0,8675	4,3126	1,9343	1,4806
0,8680	4,3061	1,9333	1,4804
0,8689	4,2301	1,9172	1,4726
0,8700	4,3426	1,9438	1,4869
0,8713	4,3472	1,9462	1,4889
0,9032	4,8498	2,0930	1,5816
0,9661	5,5178	2,3088	1,7269
0,9852	5,8488	2,4005	1,7839
0,9979	5,7893	2,4035	1,7930
1,0389	6,2255	2,5432	1,8870
1,1199	6,9983	2,7996	2,0628
1,1643	7,4244	2,9401	2,1590
1,1896	7,3903	2,9650	2,1868
1,2786	8,3410	3,2657	2,3891
1,3895	8,8768	3,5120	2,5782
1,4803	9,7669	3,8024	2,7764
1,5723	10,2725	4,0189	2,9394
1,7994	11,8077	4,6095	3,3688
1,9349	12,7459	4,9660	3,6271
2,1737	14,1158	5,5392	4,0554

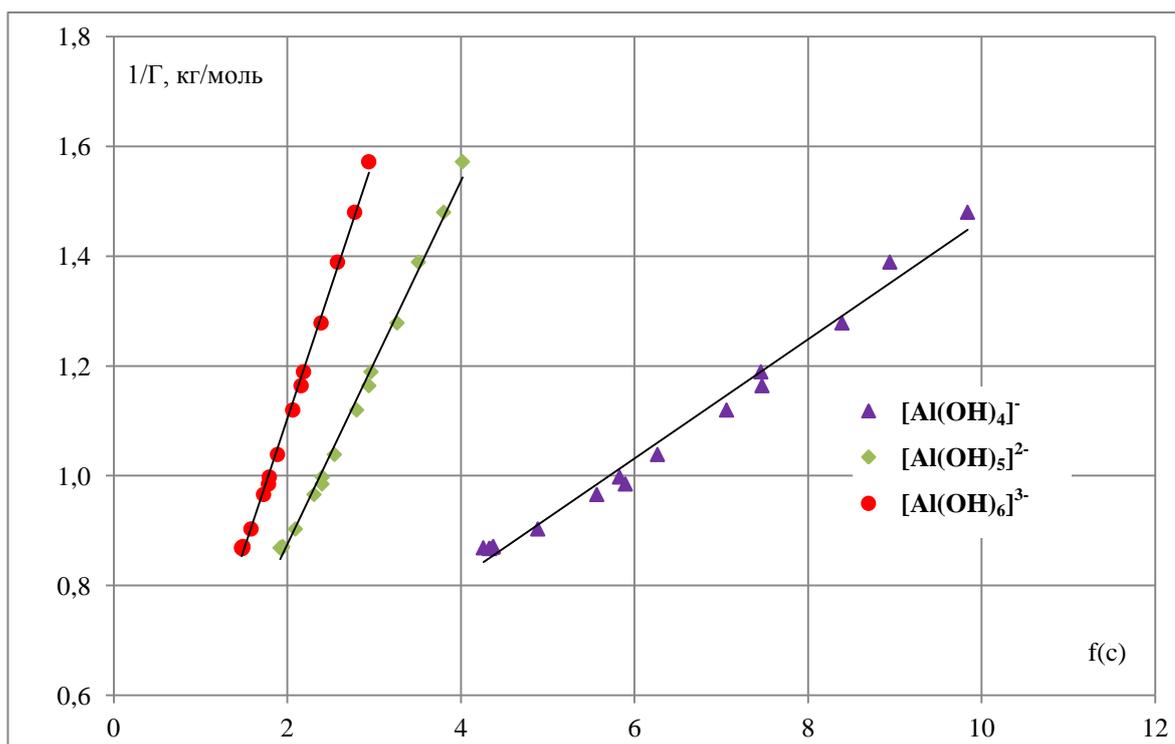


Рисунок 8 – Линейная форма изотерм сорбции алюминат-ионов на ионообменной смоле АН-31

Полученные аппроксимирующие уравнения, коэффициенты корреляции и рассчитанные по ним значение полной емкости анионита [117] представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Значения предельной сорбции комплексного иона и емкости анионита анионных гидроксокомплексов галлия и алюминия на анионите АН-31 при температуре 298 К и ионной силе 1,25 моль/кг

Ион	Аппроксимационное уравнение	$\Gamma_{[Me(OH)_m]^{n-}}$, моль/кг	Γ_{∞} , экв/кг
$[Ga(OH)_4]^-$	$y=0,083x+0,4218, R^2=0,99$	$2,38\pm 0,12$	$2,38\pm 0,12$
$[Ga(OH)_5]^{2-}$	$y=0,288x+0,2428, R^2=0,99$	$4,13\pm 0,21$	$8,26\pm 0,42$
$[Ga(OH)_6]^{3-}$	$y=0,4361x+0,1700, R^2=0,99$	$5,90\pm 0,30$	$17,70\pm 0,90$
$[Al(OH)_4]^-$	$y=0,1085x+0,3805, R^2=0,98$	$2,63\pm 0,19$	$2,63\pm 0,19$
$[Al(OH)_5]^{2-}$	$y=0,3311x+0,2131, R^2=0,99$	$4,19\pm 0,21$	$8,38\pm 0,42$
$[Al(OH)_6]^{3-}$	$y=0,4765x+0,1515, R^2=0,99$	$6,60\pm 0,33$	$19,80\pm 0,99$

Полученные значения предельной сорбции пентагидроксогаллат-ионов и пентагидроксоалюминат-ионов ($8,26\pm 0,42$ и $8,38\pm 0,42$ экв/кг соответственно) удовлетворительно согласуются со значением полной статической обменной емкости анионита АН-31 по гидроксо-ионам ($8,60\pm 0,59$ экв/кг), и данным сертификата (более 6,19 экв/кг). Величины кажущихся констант равновесия ионного обмена и энергий Гиббса двухзарядного комплекса галлия составляют $K=0,18\pm 0,02$ и $\Delta_r G_{298}^0=4,29\pm 0,05$ кДж/моль; для пентагидроксоалюминат-иона: $K=0,14\pm 0,02$ и $\Delta_r G_{298}^0=3,17\pm 0,05$ кДж/моль.

Соответственно, ионный обмен гидроксокомплексов ионов протекает по реакциям (8) для галлия и алюминия на анионите АН-31 [117].

Положительные значения энергии Гиббса для двухзарядных комплексных ионов галлия и алюминия характеризуют смещение ионообменного равновесия в сторону вытеснения гидроксо-ионами галлат-ионов и алюминат-ионов с поверхности твердой фазы, что объясняет заниженные относительно сертификата и ПОЕ гидроксо-ионов величины сорбции галлат- и алюминат-ионов, равные 0,83 моль/кг и 1,16 моль/кг, согласно полученной изотерме (рисунок 6).

3.3 Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионообменной смоле АН-31 при совместном присутствии в растворе

Для подтверждения полученных значений предельной сорбции галлия и константы ионообменного равновесия изучена изотерма адсорбции галлат-ионов из алюминатных щелочных растворов. Экспериментальные результаты сорбции галлат-ионов в присутствии 0,11 моль/кг алюминат-ионов представлены в таблице 13 и на рисунке 9.

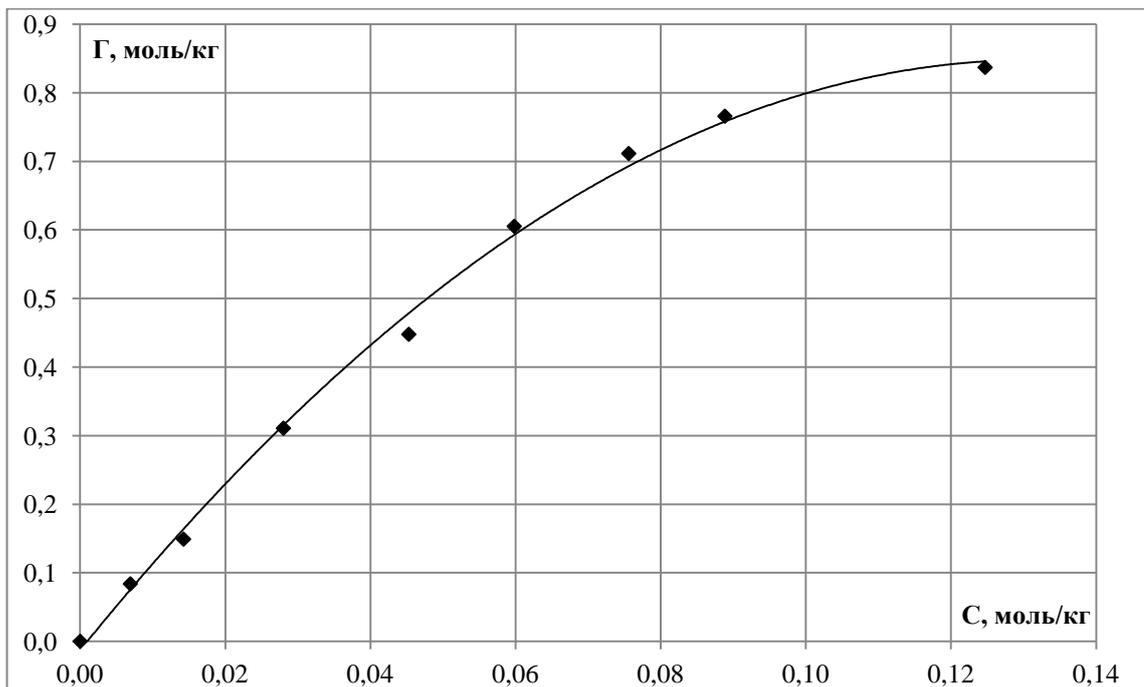


Рисунок 9 – Изотерма сорбции галлат-ионов на ионообменной смоле АН-31 в присутствии алюминия

Таблица 13 – Экспериментальные данные по сорбции галлат-ионов на ионообменной смоле АН-31 в присутствии алюминия

C_0 , моль/кг	$C_{\text{ср}}$, моль/кг	Γ , моль/кг	C_{NaOH} , моль/кг	$\gamma(\text{NaOH})$	$\gamma(\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4])$	$C(\text{Al})_0$, моль/кг	$C(\text{Al})_{\text{ср}}$, моль/кг
0,1612	0,1247	0,8368	1,27	0,6803	0,6057	0,1078	0,1078
0,1245	0,0888	0,7656	1,27	0,6803	0,6061	0,1055	0,1055
0,1045	0,0756	0,7112	1,27	0,6802	0,6064	0,1086	0,1086
0,0831	0,0598	0,6051	1,26	0,6801	0,6067	0,1048	0,1048
0,0617	0,0453	0,4477	1,26	0,6799	0,6071	0,1053	0,1053
0,0413	0,0280	0,3107	1,25	0,6799	0,6075	0,1068	0,1068
0,0206	0,0142	0,1489	1,25	0,6798	0,6080	0,1189	0,0922
0,0105	0,0069	0,0838	1,25	0,6797	0,6083	0,1186	0,0949

Линейная форма изотермы сорбции для реакции ионного обмена (8), построенная по экспериментальным данным таблицы 14, представлена на рисунке 10.

Таблица 14 – Экспериментальные данные для построения линейной формы изотермы сорбции гидроксогаллат-ионов на анионите АН-31 в присутствии гидроксоалюминат-ионов

$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}}}$	$f(c)_3$
1,195043	8,075538026
1,306087	9,537020494
1,406058	10,53767988
1,652608	12,62342194
2,233836	16,86400434
3,218215	25,13605066
6,714212	51,21438503
11,93726	95,41160985
21,29637	180,1082761

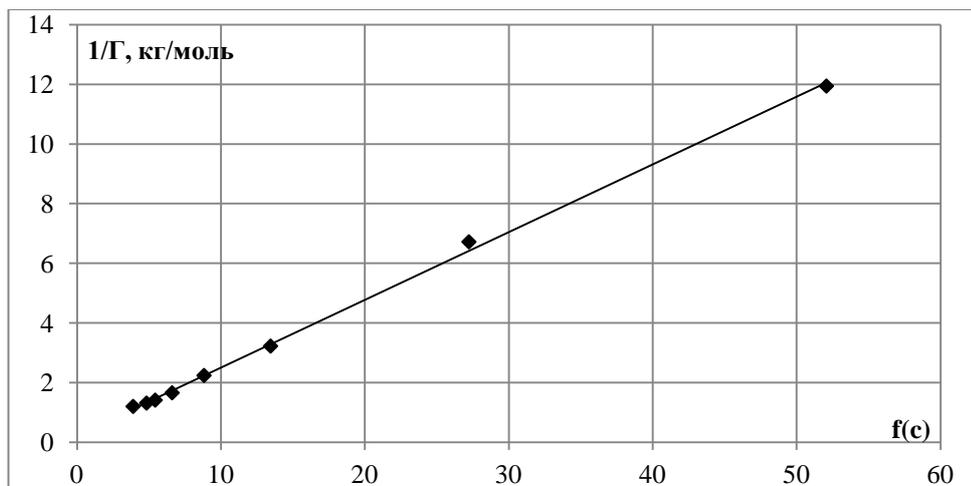


Рисунок 10 – Линейная форма изотермы сорбции галлат-ионов на ионообменной смоле АН-31 в присутствии алюминат-ионов

Согласно аппроксимационному уравнению $y=0,2271x+0,2319$, $R^2=0,99$ значение полной емкости ионита в процессе сорбции пентагидроксогаллат-ионов из алюминатных щелочных растворов составило величину $8,62\pm 0,43$ экв/кг, константа ионообменного равновесия $K=0,26\pm 0,02$ и значение энергии Гиббса ионного обмена $\Delta_r G^0_{298}=3,35\pm 0,17$ кДж/моль, что удовлетворительно согласуется со значениями предельной сорбции ионов галлия $8,26\pm 0,42$ экв/кг, $K=0,18\pm 0,02$ и $\Delta_r G^0_{298}=4,29\pm 0,05$ кДж/моль из щелочных растворов в отсутствие алюминат-ионов.

Согласно экспериментальным данным (таблица 13) гидрокоалюминат-ион начинает сорбироваться в твердую фазу ионита лишь при достижении трех-пятикратного увеличения исходной концентрации алюминат-ионов по отношению к галлат-ионам в исходном растворе.

При практически одинаковых значениях констант ионообменного равновесия для галлат- и алюминат-ионов селективность поглощения однопипных многоатомных анионов, образованных элементами одной группы периодической системы, будет повышаться с возрастанием основности анионов, что объясняется усилением их гидратации и большим нарушении структуры воды по сравнению с анионами меньшего размера, вследствие чего их переход в фазу смолы предпочтительней [117].

3.4 Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат-ионов и алюминат-ионов на ионообменной смоле D-403

Величину сорбции галлат-ионов и алюминат-ионов анионитом D-403 определяли по методике, описанной в п. 2.3.4.

Достоверность значений равновесной концентрации галлия и алюминия в растворе после сорбции подтверждена сходимостью результатов рентгенофлуоресцентного и спектрофотометрического методов анализа. Величину сорбции Γ (моль/кг) рассчитывали по формуле (28).

В таблице 15 представлены значения исходных и равновесных концентраций галлат-ионов [115, 116, 122-124] и в таблице 16 алюминат-ионов, где C_0 и C_∞ , величины сорбции Γ и обратных концентраций ионов в фазе анионита $1/\Gamma$, ионная сила раствора I , среднеионные коэффициенты активности γ_{\pm} NaOH и Na[Ga(OH)₄], взятые из табличных данных среднеионных коэффициентов активностей NaOH и NaClO₄ и коэффициенты распределения между твердой и жидкой фазами D , рассчитанными по формуле (34):

$$D_{T/ж} = \frac{\Gamma}{C_\infty} \quad (34)$$

Таблица 15 - Экспериментальные данные по сорбции галлат-иона на ионообменной смоле D-403

$C_0 \cdot 10^2$	$C_\infty \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^3$	D	1/ Γ	I моль/кг	γ_{\pm}^*			
						NaOH	Na ₃ [Ga(OH) ₆]	Na[Ga(OH) ₄]	Na ₂ [Ga(OH) ₅]
0,05	0	6,78	-	147,60	1,25	0,690	0,213	0,618	0,288
0,10	0,06	13,45	224,2	74,37	1,25	0,690	0,213	0,618	0,288
0,20	0,11	27	245,5	37,04	1,25	0,690	0,213	0,618	0,288
0,25	0,67	26,19	39,1	38,18	1,26	0,690	0,212	0,618	0,288
0,50	0,86	59,08	68,7	16,93	1,26	0,690	0,212	0,618	0,287
1,00	2,34	109,37	46,7	9,14	1,27	0,690	0,211	0,618	0,286
1,50	4,43	151,00	34,1	6,62	1,29	0,690	0,211	0,617	0,285
2,00	6,11	198,37	32,5	5,04	1,30	0,690	0,210	0,617	0,284
2,50	10,98	200,28	18,2	4,99	1,32	0,690	0,208	0,616	0,281
3,00	11,01	271,16	24,6	3,69	1,33	0,690	0,208	0,616	0,281
3,50	13,39	308,61	23,0	3,24	1,34	0,691	0,207	0,616	0,279
4,00	15,00	357,02	23,8	2,80	1,36	0,691	0,206	0,615	0,278
4,50	19,32	366,77	19,0	2,73	1,38	0,691	0,205	0,615	0,276
5,00	21,81	402,64	18,5	2,48	1,39	0,691	0,204	0,614	0,275

Таблица 16 Экспериментальные данные по сорбции алюминат-иона на ионообменной смоле D-403

$C_0 \cdot 10^2$	$C_\infty \cdot 10^2$	$\Gamma \cdot 10^2$	D	1/ Γ	I моль/кг	γ_{\pm}^*			
						NaOH	Na[Al(OH) ₄]	Na ₂ [Al(OH) ₅]	Na ₃ [Al(OH) ₆]
51,02	49,38	79,64	1,6	1,26	1,30	0,676	0,608	0,607	0,607
53,31	48,36	78,62	1,6	1,27	1,27	0,677	0,607	0,608	0,608
49,20	47,26	77,51	1,6	1,29	1,27	0,676	0,608	0,608	0,608
45,88	43,48	73,62	1,7	1,36	1,29	0,676	0,608	0,608	0,608
44,05	41,44	71,46	1,7	1,40	1,29	0,676	0,608	0,608	0,608
41,41	38,91	68,72	1,8	1,46	1,27	0,676	0,608	0,608	0,608
40,51	36,97	66,58	1,8	1,50	1,28	0,676	0,608	0,608	0,608
37,40	36,58	66,14	1,8	1,51	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
36,66	34,93	64,27	1,8	1,56	1,27	0,676	0,608	0,608	0,608
36,86	32,90	61,94	1,9	1,61	1,26	0,677	0,608	0,608	0,608
33,99	31,06	59,77	1,9	1,67	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
31,39	29,92	58,40	2,0	1,71	1,27	0,676	0,608	0,608	0,608
29,41	27,81	55,81	2,0	1,79	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
28,89	27,77	55,77	2,0	1,79	1,25	0,676	0,608	0,608	0,608
27,62	26,17	53,75	2,1	1,86	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
26,78	25,26	52,58	2,1	1,90	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
25,49	24,09	51,06	2,1	1,96	1,25	0,676	0,608	0,608	0,608
22,29	21,83	48,04	2,2	2,08	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
20,78	20,18	45,76	2,3	2,19	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
19,26	18,60	43,50	2,3	2,30	1,25	0,676	0,608	0,609	0,609
17,23	16,84	40,89	2,4	2,45	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
16,88	16,04	39,68	2,5	2,52	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
14,62	14,45	37,19	2,6	2,69	1,26	0,676	0,609	0,608	0,608
14,84	14,13	36,68	2,6	2,73	1,25	0,676	0,608	0,608	0,608
12,78	12,02	33,19	2,8	3,01	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
12,11	11,21	31,78	2,8	3,15	1,25	0,676	0,608	0,609	0,609
10,90	10,45	30,43	2,9	3,29	1,25	0,676	0,608	0,609	0,608
10,86	10,41	30,35	2,9	3,29	1,25	0,676	0,608	0,609	0,609
10,15	10,12	29,83	2,9	3,35	1,25	0,676	0,609	0,608	0,608
9,05	7,99	25,77	3,2	3,88	1,28	0,676	0,608	0,608	0,608
6,11	5,63	20,73	3,7	4,82	1,26	0,676	0,608	0,608	0,608
5,55	4,67	18,47	4,0	5,42	1,25	0,676	0,608	0,608	0,608
3,74	3,53	15,52	4,4	6,44	1,27	0,676	0,609	0,608	0,608

$C_0 \cdot 10^2$	$C_\infty \cdot 10^2$	$\Gamma \cdot 10^2$	D	1/ Γ	I моль/кг	γ_{\pm}^*			
						NaOH	Na[Al(OH) ₄]	Na ₂ [Al(OH) ₅]	Na ₃ [Al(OH) ₆]
2,80	2,35	12,05	5,1	8,30	1,25	0,676	0,608	0,608	0,608
1,45	1,42	8,84	6,2	11,31	1,27	0,676	0,609	0,609	0,609
0,96	0,90	6,64	7,4	15,05	1,25	0,676	0,609	0,607	0,607

На рисунке 11 представлена изотерма сорбции галлат-иона, построенная на основании экспериментальных данных таблицы 15, а на рисунке 12 изотерма сорбции алюминат-ионов, построенная по экспериментальным данным таблицы 16.

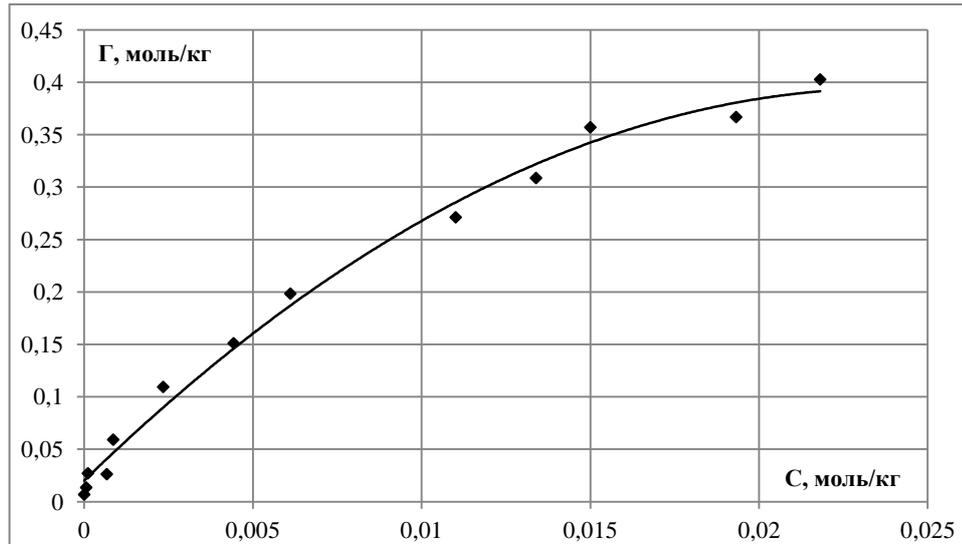


Рисунок 11 - Изотерма сорбции галлат-иона на ионообменной смоле D-403

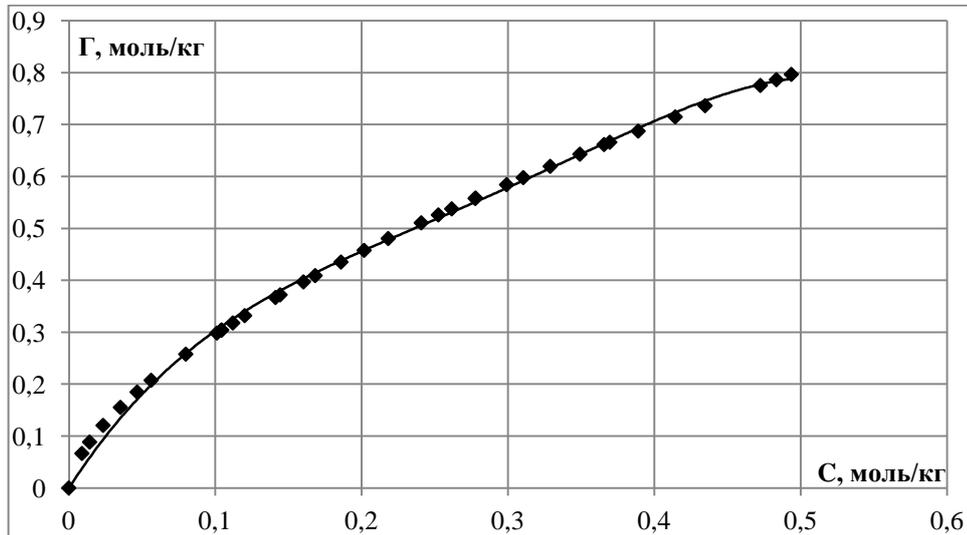


Рисунок 12 – Изотерма сорбции алюминат-ионов на ионообменной смоле D-403

Выбор вида аппроксимирующего уравнения при определении среднеионных коэффициентов активности электролитов определялся исходя из наиболее достоверного математического описания справочных данных.

Для определения сорбируемой формы галлия из щелочных растворов в твердой фазе анионита использовали закон действующих масс для описания ионообменных равновесий по методике, описанной в п. 2.4. Для реакций ионного обмена (7-9) галлат-ионов выразили значения констант ионообменного равновесия по формулам (10-12), которые преобразовали в формулы (21-23).

Зависимости обратной величины концентрации одно-, двух- и трехзарядных галлат-ионов в фазе ионита от аргумента представлены на рисунке 13.

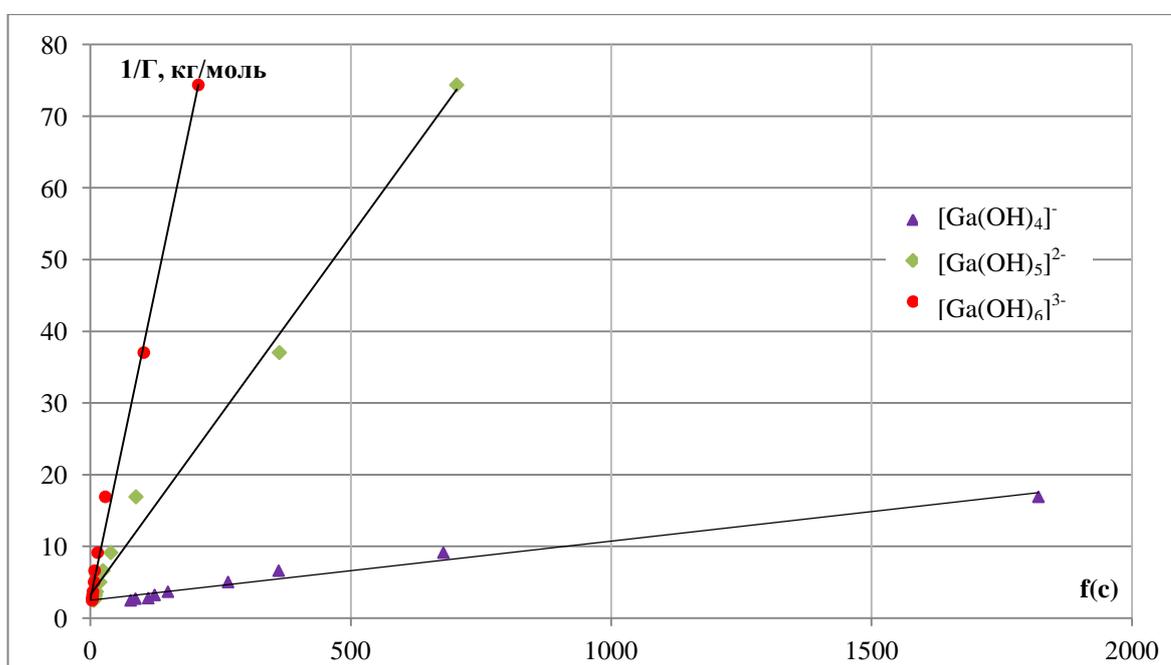


Рисунок 13 - Линейная форма изотерм сорбции галлат-ионов на анионите D-403

Обработка методом наименьших квадратов позволила получить следующие аппроксимирующие уравнения:

$$\frac{1}{\Gamma_{[Ga(OH)_4]^-}} = 0,008 \cdot f(c) + 2,486; R^2 = 0,98 \quad (35)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[Ga(OH)_5]^{2-}}} = 0,100 \cdot f(c) + 3,244; R^2 = 0,99 \quad (36)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[Ga(OH)_6]^{3-}}} = 0,345 \cdot f(c) + 2,646; R^2 = 0,99 \quad (37)$$

Значения предельной концентрации ионов в фазе ионита вычисляли как обратную величину свободного члена аппроксимирующего уравнения:

- для однозарядного галлат-иона значения предельной сорбции равно $0,38 \pm 0,02$ моль/кг,
- для двухзарядного – $0,31 \pm 0,02$ моль/кг,
- для трехзарядного – $0,38 \pm 0,02$ моль/кг.

Значение предельной сорбции ионов согласуется со значением ПДОЕ анионита D-403 по галлат-ионам, значением емкости анионита по сертификату $1,22 \pm 0,02$ экв/кг и значением емкости по гидроксильным ионам только для трехзарядного иона, что подтверждает сорбцию в поверхностном слое иона $[Ga(OH)_6]^{3-}_{(s)}$.

Величины кажущихся констант равновесия ионного обмена и энергий Гиббса для рассмотренных форм галлия составляют $K=1052 \pm 23$ и $\Delta_r G^0_{298} = -17,25 \pm 0,3$ кДж/моль для двухзарядного; $K=451 \pm 17$ и $\Delta_r G^0_{298} = -15,15 \pm 0,3$ кДж/моль для трехзарядного иона.

Значение предельной сорбции трехзарядного иона $[Ga(OH)_6]^{3-}$ хорошо согласуется с определенным в работе значением ПДОЕ анионита D-403 по галлат-ионам, равным $0,38 \pm 0,02$ моль/кг, значением емкости анионита по сертификату $1,22 \pm 0,02$ экв/кг и значением емкости по гидроксильным ионам равными $1,09$ экв/кг, что подтверждает сорбцию в поверхностном слое иона $[Ga(OH)_6]^{3-}$.

Предельная сорбция одно- и двухзарядных ионов существенно ниже емкости, указанной по сертификату анионита D-403.

Линейные формы изотерм сорбции для различных анионных форм алюминия в твердой фазе анионита представлены на рисунке 14.

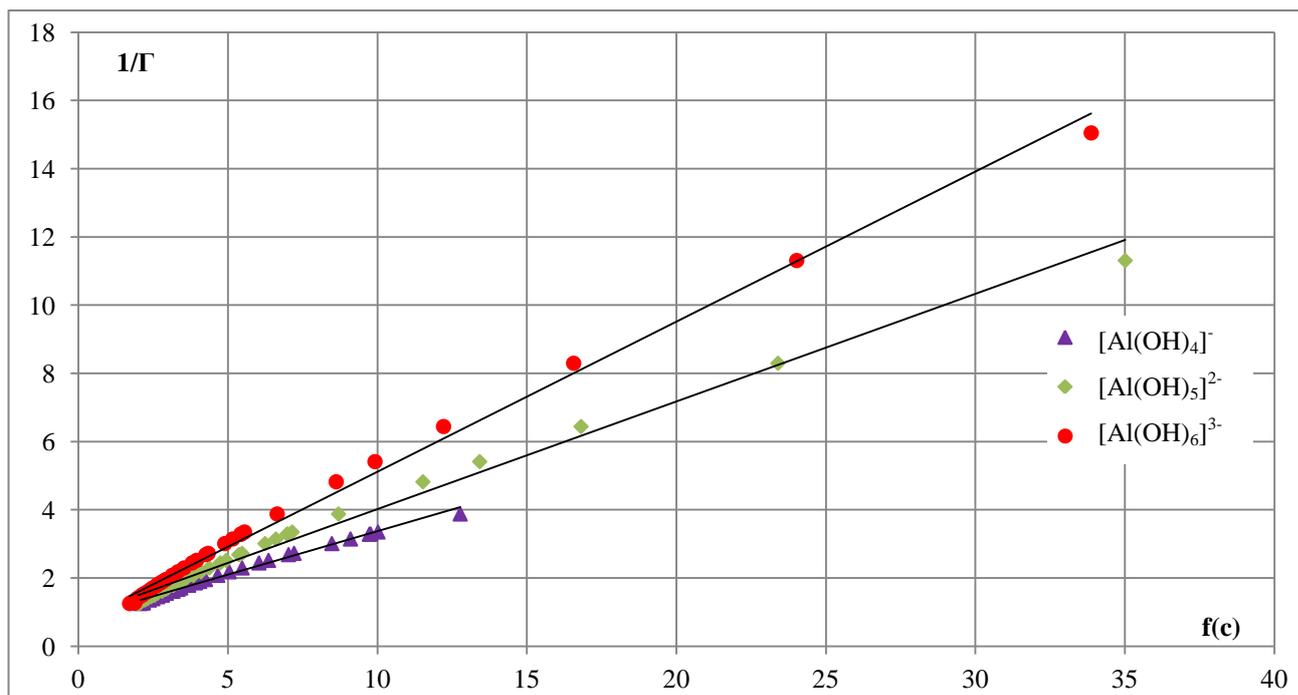


Рисунок 14 – Линейные формы изотермы сорбции алюминия на анионите D-403

При обработке линейных форм получены следующие уравнения аппроксимации, по которым рассчитаны значения полной емкости анионита, константа ионообменного равновесия и энергия Гиббса ионного обмена:

- для $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$: $y=0,2549x+0,8227$, $R^2=0,99$; $\Gamma_\infty=1,22\pm 0,0$ экв./кг; $K=3,23\pm 0,16$; $\Delta_r G^0_{298} = -2,90\pm 0,14$ кДж/моль;

- для $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$: $y=0,3156x+0,8605$, $R^2=0,99$; $\Gamma_\infty=2,34\pm 0,11$ экв./кг; $K=1,86\pm 0,09$; $\Delta_r G^0_{298} = -1,53\pm 0,08$ кДж/моль;

- для $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$: $y=0,4400x+0,7131$, $R^2=0,99$; $\Gamma_\infty=4,21\pm 0,21$ экв./кг; $K=0,16\pm 0,01$; $\Delta_r G^0_{298} = 4,58\pm 0,23$ кДж/моль.

Из полученных данных видно, что полная емкость совпадает с емкостью по сертификату только для тетрагидроксоалюминат-иона, что определяет форму сорбируемого иона в твердой фазе ионообменной смолы D-403. Значение предельной сорбции для тетрагидроксоалюминат-иона составило $0,796\pm 0,037$ моль/кг.

3.5 Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат-ионов в присутствии алюминат-ионов, ванадат- и хромат-ионов

В работе исследованы сорбционные процессы анионных комплексов галлия в виде галлат-ионов в присутствии алюминат-ионов и хромат-ионов, являющимися основными

примесными компонентами технологических растворов, на слабоосновной макропористой хелатной полистирольной ионообменной смоле D-403.

Сорбцию галлат-, алюминат- и хромат-ионов изучали по методике, описанной в п. 2.3.4.

Экспериментальные данные [115, 125] по сорбции галлат-ионов в присутствии алюминат-ионов (исходные и равновесные концентрации, значение сорбции, ионной силы и коэффициенты активности) представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Результаты сорбции галлат-ионов на ионообменной смоле D-403 в присутствии алюминат-ионов

$C_0(\text{Ga})$, моль/кг	$C_\infty(\text{Ga})$, моль/кг	Γ , моль/кг	$C_0(\text{Al})$, моль/кг	$C_\infty(\text{Al})$, моль/кг	$[\text{OH}^-]$, моль/кг	I , моль/кг	$\gamma_{\pm\text{NaOH}}$	$\gamma_{\pm\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]}$
0,157	0,141	0,422	0,12	0,12	1,266	1,391	0,68	0,606
0,126	0,111	0,400	0,12	0,12	1,265	1,361	0,68	0,606
0,106	0,091	0,342	0,13	0,12	1,265	1,341	0,68	0,607
0,085	0,075	0,281	0,12	0,12	1,259	1,325	0,68	0,607
0,063	0,056	0,195	0,12	0,12	1,258	1,306	0,68	0,607
0,041	0,037	0,116	0,12	0,12	1,254	1,287	0,68	0,608
0,022	0,019	0,052	0,13	0,13	1,253	1,269	0,68	0,608
0,010	0,009	0,036	0,12	0,12	1,251	1,259	0,68	0,608
0,005	0,005	0,028	0,12	0,12	1,251	1,255	0,68	0,608
0,001	0,001	0,009	0,12	0,12	1,250	1,251	0,68	0,609

На основании экспериментальных данных построена изотерма сорбции гидроксогаллат-ионов в присутствии 0,12 моль/кг алюминия на анионообменной смоле D-403 в ОН-форме при температуре 298 К из щелочных растворов, представленная на рисунке 15.

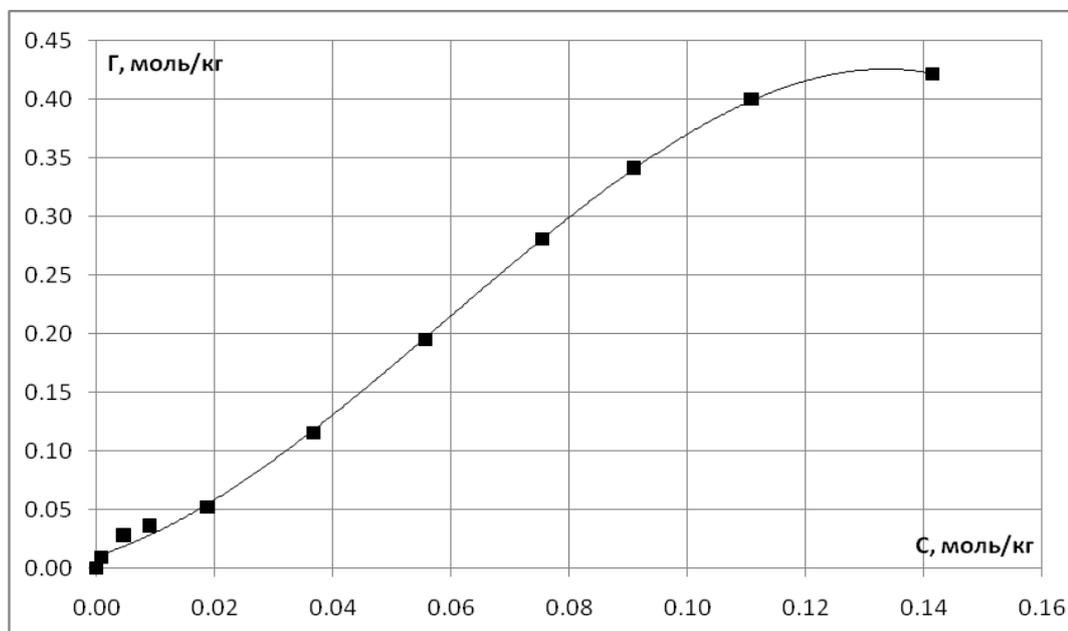


Рисунок 15 – Изотерма сорбции галлат-ионов в присутствии алюминия на анионообменной смоле D-403

Термодинамическое описание проводилось по методу, описанному в п. 2.4. Линейная зависимость концентрационного аргумента от величины обратной сорбции представлена на рисунке 16.

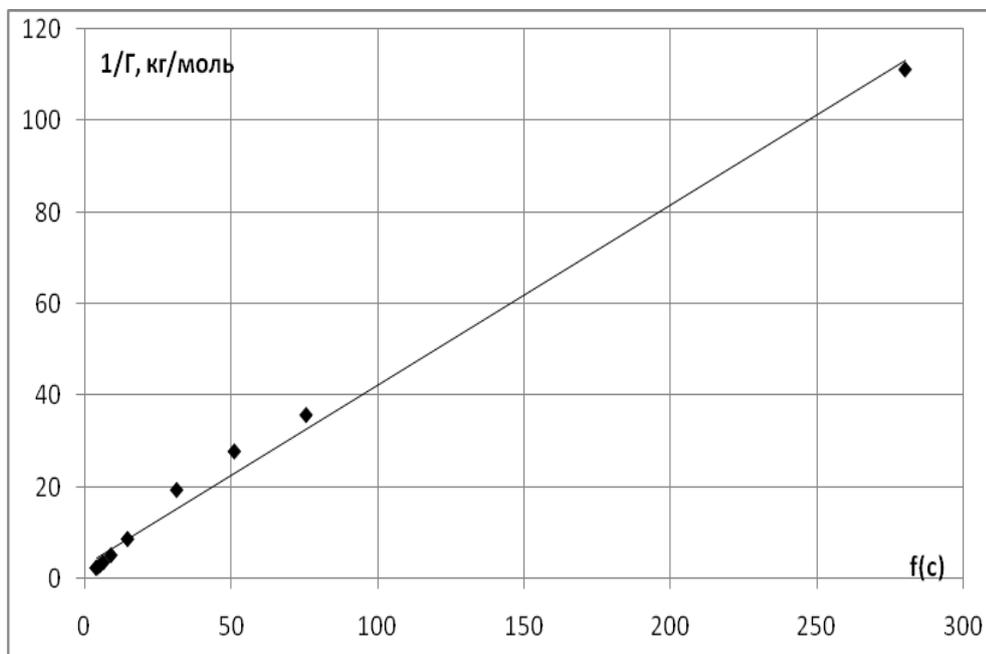


Рисунок 16 – Линейная форма изотермы сорбции тетрагидрогосгаллат-ионов в присутствии тетрагидроксиалюминат-ионов на ионообменной смоле D-403 в ОН-форме из щелочных растворов

На основании линейной формы изотермы сорбции гидрогосгаллат-ионов в присутствии гидроксиалюминат-иона получено аппроксимирующее уравнение

$$\frac{1}{\Gamma_{[Ga(OH)_6]^{3-}}} = 2,95 + 0,39 \cdot f(c), R^2 = 0,99,$$

по свободному члену которого рассчитали значение емкости смолы, а по тангенсу угла наклона - константу ионообменного равновесия и энергию Гиббса ионного обмена: $K=421 \pm 21$; $\Delta_r G_{298}^0 = -15,0 \pm 0,4$ кДж/моль.

Величина емкости анионообменной смолы $\Gamma_\infty = 1,02 \pm 0,05$ экв/кг в пределах удовлетворительной погрешности совпадает с величиной емкости анионита D-403 по сертификату 1,22 экв/кг и значением сорбции гидрокси-ионов 1,09 экв/кг, что подтверждает изменение формы сорбируемого гидрогосгаллат-иона в слое Штерна-Гельмгольца твердой фазы смолы. Полученная константа ионного обмена гидрогосгаллат-иона в присутствии тетрагидроксикомплексов алюминия совпала со величиной константы ионного обмена $K=451 \pm 17$ при осуществлении сорбционного эксперимента в отсутствие ионов $[Al(OH)_4]^-$ в полном соответствии с независимостью константы ионного равновесия от наличия других компонентов раствора.

В ходе эксперимента по сорбции галлия на ионообменной смоле D-403 при увеличении содержания алюминия в растворе вплоть до соотношения к галлию 120:1, характерное для технологических алюминатных щелочных растворов, не наблюдается извлечение тетрагидроксоалюминат-ионов в твердую фазу анионита. Химическое сродство тетрагидроксогаллат-ионов к твердой фазе смолы D-403 выше сродства тетрагидроксокомплексов алюминия в соответствии с величинами энергии Гиббса ионообменного равновесия, составляющего для иона $[Al(OH)_4]^-$ значение $-2,91 \pm 0,15$ кДж/моль.

Для определения термодинамических характеристик сорбции хромат- и ванадат-ионов, являющихся характерными примесными компонентами оборотных щелочных технологических растворов, изучен процесс ионного обмена ионов хрома и ванадия на ионообменной смоле D-403.

Результаты эксперимента по сорбции хромат- и ванадат-ионов приведены [115, 126] в таблице 18, на рисунке 17 представлены изотермы сорбции.

Таблица 18 – Результаты сорбции хромат- и ванадат-ионов на анионите D-403 в OH-форме при температуре 298 К из щелочных растворов

C_0 , моль/кг	$C_{ср}$, моль/кг	Γ , моль/кг	$[OH^-]$, моль/кг	I , моль/кг	$\gamma_{\pm NaOH}$	$\gamma_{\pm Na_2CrO_4}^*$
CrO_4^{2-}						
0,633	0,610	0,757	1,274	3,079	0,676	0,200
0,524	0,504	0,731	1,270	2,763	0,676	0,208
0,428	0,400	0,605	1,278	2,449	0,676	0,218
0,427	0,399	0,603	1,278	2,447	0,676	0,218
0,253	0,241	0,322	1,262	1,972	0,676	0,236
0,169	0,161	0,185	1,257	1,734	0,676	0,248
0,084	0,081	0,075	1,253	1,493	0,676	0,262
0,068	0,066	0,060	1,252	1,449	0,676	0,265
0,042	0,040	0,037	1,252	1,371	0,676	0,270
0,009	0,008	0,018	1,251	1,273	0,676	0,278
0,005	0,004	0,017	1,250	1,263	0,676	0,278
VO_4^{3-}						
0,315	0,292	0,591	1,272	3,027	0,676	0,151
0,217	0,199	0,476	1,269	2,460	0,676	0,164
0,104	0,098	0,195	1,256	1,846	0,676	0,181
0,054	0,051	0,079	1,254	1,557	0,676	0,192
0,044	0,041	0,060	1,253	1,496	0,676	0,194
0,032	0,030	0,044	1,252	1,433	0,676	0,197
0,022	0,020	0,031	1,251	1,373	0,676	0,199
0,011	0,010	0,020	1,251	1,311	0,676	0,202
0,005	0,005	0,016	1,250	1,278	0,676	0,204

*Для соединений Na_2CrO_4 и Na_3VO_4 среднеионные коэффициенты активности брали равными для Na_2SO_4 и $K_3[Fe(CN)_6]$ при данной ионной силе [111, 127]

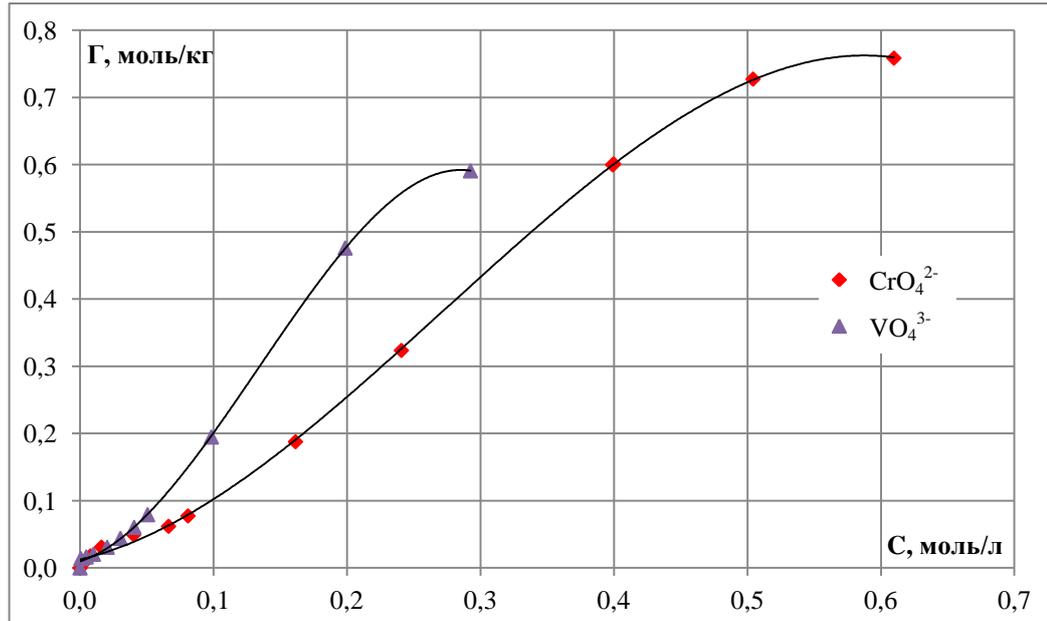


Рисунок 17 – Изотермы сорбции хромат-ионов и ванадат-ионов на ионообменной смоле

Линейные формы изотерм сорбции ионов хрома и ванадия приведены на рисунке 18, рассчитанные по аппроксимирующим уравнениям значения емкости смолы и константы ионообменного равновесия для хромат-ионов составили: $\Gamma_{\infty} = 1,24 \pm 0,06$ экв/кг и $K = 24,9 \pm 1,3$, для ванадат-ионов: $\Gamma_{\infty} = 1,28 \pm 0,06$ экв/кг, $K = 67,7 \pm 3,4$.

Более низкое значение констант ионообменного равновесия хромат-ионов $\Delta_r G_{298}^0 = -9,4 \pm 0,5$ кДж/моль и ванадат-ионов $\Delta_r G_{298}^0 = -12,3 \pm 0,6$ кДж/моль по сравнению с тетрагидроксогаллат-ионами характеризует менее прочную связь ионов CrO_4^{2-} и VO_4^{3-} с ионогенными группами анионита.

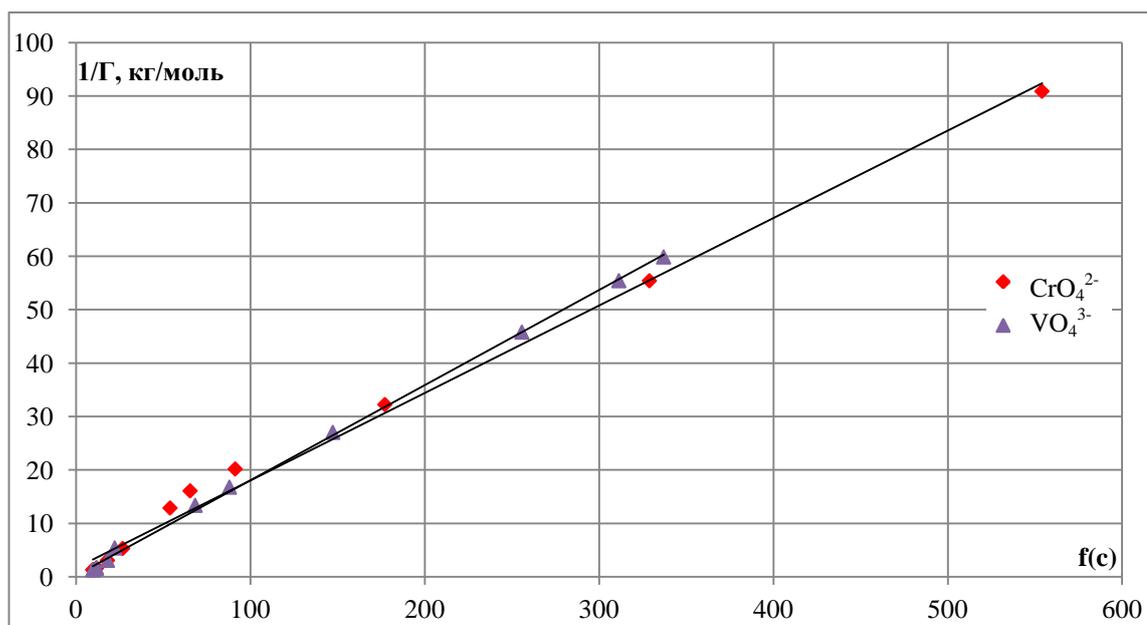


Рисунок 18 – Линейная форма изотерм сорбции хромат- и ванадат-ионов на ионообменной смоле D-403

По значениям энергий Гиббса ионного обмена, полученных в данной работе для галлат-алюминат-, хромат- ванадат-анионов и рассчитанных в работах [128] для анионов: GeO_3^{2-} , $[Zn(OH)_4]^{2-}$, представлен ряд сорбируемости на поверхности твердой фазы анионита D-403. С понижением значения энергии Гиббса ионного обмена растет вытеснительная способность анионов в ряду:

Анион	GeO_3^{2-} **	$[Ga(OH)_6]_{(s)}^{3-}$	CrO_3^{2-}	VO_4^{3-}	$[Zn(OH)_4]^{2-}$ **	$[Al(OH)_4]^-$
$-\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль	$19,0 \pm 0,5$	$15,2 \pm 0,3$ $15,0 \pm 0,4^*$	$9,4 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,2$	$3,78 \pm 0,2$	$2,91 \pm 0,15$

*в присутствии 0,12 моль/л алюминат-ионов

**[128]

С уменьшением значения энергии Гиббса ионного обмена увеличивается вытеснительная способность анионов в данном ряду. Менее прочная связь хромат-, ванадат-, алюминат- и цинкат-ионов с ионогенными группами смолы должна привести практически к полному вытеснению перечисленных анионов ионами $[Ga(OH)_6]^{3-}$ с поверхности анионита, что характеризует высокую селективность данной смолы по отношению к галлат-ионам и обеспечивает высокую степень очистки технологических щелочных растворов от сопутствующих ионов металлов. [128, 129].

Селективность ионообменной смолы D-403 выше к гидроксогаллат-ионам, так как они образуют более прочную ионную пару с фиксированными ионами в матрице ионообменной смолы. Это свойство позволяет использовать данный анионит для получения галлия с высокой

степенью чистоты и отделения гидроксогаллат-ионов не только от примесных анионов, но и от гидроксоалюминат-ионов, содержание которых более чем в 100 раз превышает количество редкого металла в оборотных технологических растворах.

3.6 Десорбция галлат-ионов из анионита D-403

Для выбора оптимального режима десорбции галлия были исследованы закономерности перехода галлия из сорбента в раствор элюента. Десорбцию проводили по методике, описанной в п. 2.3.7. Выходные кривые десорбции представлены на рисунке 19.

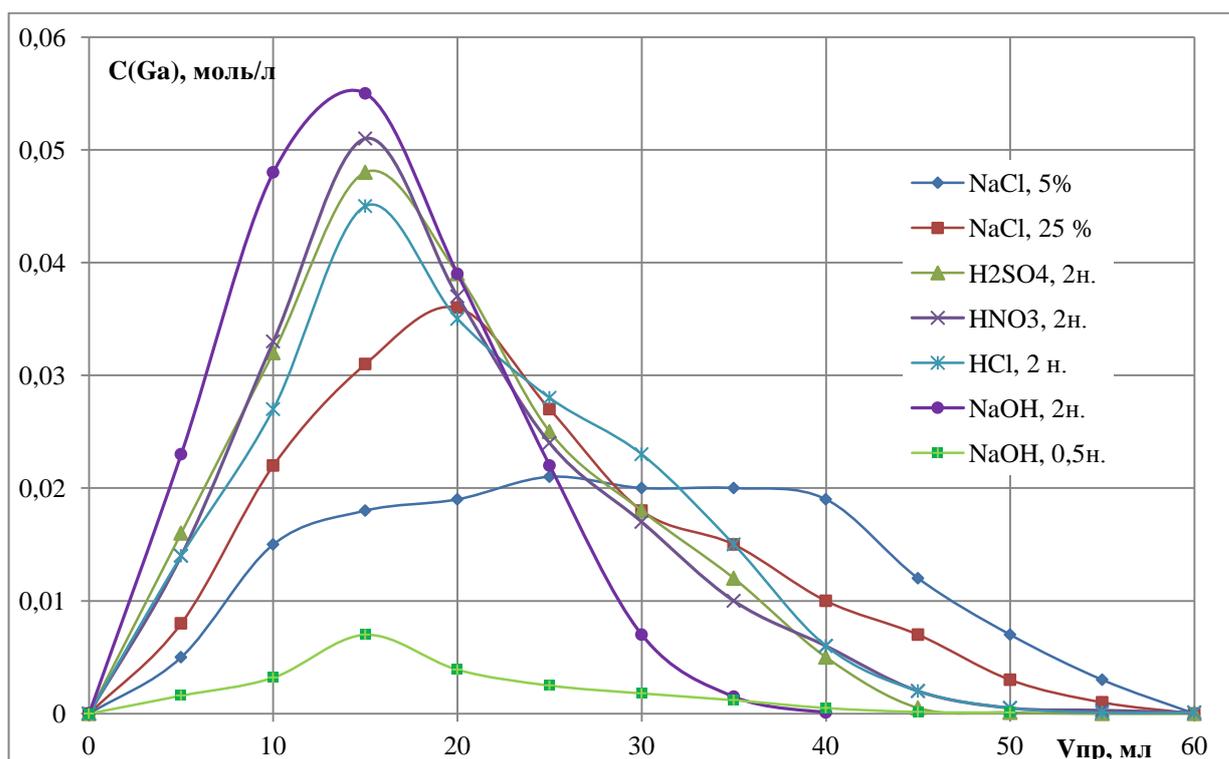


Рисунок 19 - Выходные кривые десорбции галлат-ионов на анионите D-403

Согласно экспериментальным результатам десорбция серной кислотой проходит лучше, чем соляной и азотной. Степень извлечения галлия из анионита D-403 98, 96 и 95 % соответственно. Десорбция 0,5 М раствором гидроксида натрия практически не идет. Десорбция хлоридом натрия протекает не эффективно. Значительное повышение концентрации соли приводит к увеличению степени извлечения с 78 до 85 %.

Десорбция галлия 2 М раствором гидроксида натрия из анионита D-403 проходит наиболее эффективно. Степень извлечения 98 %, что соответствует степени извлечения раствором 2 н. серной кислоты, однако для достижения данного показателя потребовался меньший объем элюента.

Выводы к главе 3

Проведено термодинамическое описание изотерм сорбции гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов из щелочных растворов на слабоосновных анионитах АН-31 и D-403, как в индивидуальном, так и в совместном присутствии. Исследована сорбция примесных компонентов – хромат- и ванадат-ионов на анионите D-403.

Показано, что в процессе сорбции галлия и алюминия из щелочных растворов происходит смена формы ионов во внутреннем электролите твердой фазы ионообменной смолы. Сорбирующимися формами ионов галлия и алюминия на анионите АН-31 являются пентагидроксогаллат и пентагидроксоалюминат-ионы, тогда как на анионите D-403 галлий сорбируется в твердую фазу в форме гексагидроксогаллат-иона, а алюминий тетрагидроксоалюминат-ионов.

Проведено термодинамическое описание изотерм сорбции галлия и алюминия на АН-31, получены значения полной емкости анионита, константы ионообменного равновесия и энергии Гиббса ионного обмена для $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$: $\Gamma_\infty=8,26\pm 0,42$ экв/кг; $K=0,18\pm 0,02$; $\Delta_r G^0_{298}=4,29\pm 0,23$ кДж/моль; для $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ $\Gamma_\infty=8,38\pm 0,42$ экв/кг; $K=0,14\pm 0,02$; $\Delta_r G^0_{298}=3,17\pm 0,05$ кДж/моль. Полученные значения предельной сорбции пентагидроксогаллат-ионов и пентагидроксоалюминат-ионов ($8,26\pm 0,42$ и $8,38\pm 0,42$ экв/кг соответственно) удовлетворительно согласуются со значением полной статической обменной емкости анионита АН-31 по гидроксо-ионам ($8,60\pm 0,59$) экв/кг, и данным сертификата (более 6,19 экв/кг).

Рассчитаны термодинамические и сорбционные характеристики совместной сорбции галлия и алюминия на анионите АН-31 $\Gamma_\infty=8,62\pm 0,43$ экв/кг; $K=0,26\pm 0,02$; $\Delta_r G^0_{298}= 3,35\pm 0,17$ кДж/моль, которые удовлетворительно согласуются со значениями предельной сорбции ионов галлия из щелочных растворов в отсутствие алюминат-ионов.

Рассчитаны термодинамические данные сорбции галлия и алюминия как в совместном присутствии, так и в индивидуальных растворах на ионообменной смоле D-403, являющиеся ионами: $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$: $\Gamma_\infty=0,38\pm 0,02$ экв/кг; $K=451\pm 17$ $\Delta_r G^0_{298}= -15,15\pm 0,3$ кДж/моль; и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$: $\Gamma_\infty=1,22\pm 0,06$ экв/кг; $K=3,24\pm 0,16$; $\Delta_r G^0_{298}= -2,91\pm 0,14$ кДж/моль.

В совместном присутствии значения константы ионообменного равновесия, энергии Гиббса и полной емкости анионита составили: $\Gamma_\infty = 1,02 \pm 0,05$ экв/кг; $K=421\pm 21$; $\Delta_r G^0_{298} = -15,0 \pm 0,4$ кДж/моль. Полученная константа ионного обмена гидроксогаллат-иона в присутствии тетрагидроксокомплексов алюминия совпала со величиной константы ионного обмена $K=451\pm 17$ при осуществлении сорбционного эксперимента в отсутствие ионов

$[Al(OH)_4]^-$ в полном соответствии с независимостью константы ионного равновесия от наличия других компонентов раствора.

Таки образом, на основании соответствия значений сорбции соответствующих ионов, рассчитанных экспериментально из учитывающего особенности ионного обмена линейного уравнения действующих масс, значениям предельной сорбции по сертификату и полной обменной емкости анионитов, определенной в динамических условиях, установлена стехиометрия ионного обмена, характеризующая смену формы сорбируемых тетрагидроксогаллат- и алюминат-ионов из щелочных алюминатных растворов.

Проведено термодинамическое описание изотерм сорбции хромат- и ванадат-ионов на анионите D-403 и рассчитаны следующие характеристики: для хромат-ионов: $\Gamma_\infty = 1,24 \pm 0,06$ экв/кг и $K = 24,9 \pm 1,3$, для ванадат-ионов: $\Gamma_\infty = 1,28 \pm 0,06$ экв/кг, $K = 67,7 \pm 3,4$.

Более низкое значение констант ионообменного равновесия хромат-ионов $\Delta_r G_{298}^0 = -9,4 \pm 0,5$ кДж/моль и ванадат-ионов $\Delta_r G_{298}^0 = -12,3 \pm 0,6$ кДж/моль по сравнению с тетрагидроксогаллат-ионами характеризует менее прочную связь ионов CrO_4^{2-} и VO_4^{3-} с ионогенными группами анионита.

На основании термодинамических величин ионного обмена, рассчитанных по экспериментальным данным, определен ряд сорбционной способности анионов металлов из щелочных растворов.

По значениям энергий Гиббса ионного обмена, полученных в данной работе для галлат-алюминат-, хромат-, ванадат-анионов и рассчитанных в работе [128] для германат- и цинкат-ионов, установлен ряд сорбируемости на поверхности твердой фазы ионообменной смолы D-403. С понижением значения энергии Гиббса ионного обмена растет вытеснительная способность анионов в ряду:

Анион	GeO_3^{2-}	$[Ga(OH)_6]_{(s)}^{3-}$	CrO_3^{2-}	VO_4^{3-}	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$[Al(OH)_4]^-$
$-\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль	$19,0 \pm 0,5$	$15,2 \pm 0,3$ $15,0 \pm 0,4^*$	$9,4 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,2$	$3,78 \pm 0,2$	$2,91 \pm 0,15$

*в присутствии 0,12 моль/л алюминат-ионов

С уменьшением значения энергии Гиббса ионного обмена увеличивается вытеснительная способность анионов в данном ряду. Менее прочная связь хромат-, ванадат-, алюминат- и цинкат-ионов с ионогенными группами смолы должна привести практически к полному вытеснению перечисленных анионов ионами $[Ga(OH)_6]^{3-}$ с поверхности анионита, что характеризует высокую селективность данной смолы по отношению к галлат-ионам и

обеспечивает высокую степень очистки технологических щелочных растворов от сопутствующих ионов металлов.

Высокая селективность анионита D-403 по отношению к германат- и гидроксогаллат-ионам объясняется образованием прочных ионных пар редких металлов с фиксированными ионами матрицы ионообменной смолы под влиянием электрического поля матрицы анионита. На основании различных значений констант ионообменных равновесий возможен прогноз эффективного отделения галлия от сопутствующих компонентов технологических растворов, содержание которых на порядок превышает концентрацию редкого элемента.

Определен оптимальный режим десорбция галлия с анионита D-403. Согласно результатам десорбция серной кислотой протекает более эффективно, чем соляной и азотной. Степень извлечения галлия из анионита D-403 составила 98, 96 и 95 % соответственно. Десорбция 0,5 М раствором гидроксида натрия практически не идет. Десорбция хлоридом натрия протекает не эффективно. Значительное повышение концентрации соли приводит к увеличению степени извлечения с 78 до 85 %.

Десорбция галлия 2 М раствором гидроксида натрия из анионита D-403 проходит наиболее эффективно. Степень извлечения 98 %, что соответствует степени извлечения раствором 2 н. серной кислоты, однако для достижения данного показателя потребовался меньший объем элюента.

ГЛАВА 4. КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА НА АНИОНИТЕ D-403

Проведение кинетических исследований по сорбции галлия осуществлялись по методике, описанной в п. 2.3.7.

Механизм ионообменного процесса включает следующие стадии:

- 1) диффузия ионов из раствора электролита к пленке раствора, непосредственно прилегающей к зерну ионита,
- 2) диффузия ионов к поверхности зерна через тонкую пленку жидкости, в которой не происходит перемешивания,
- 3) диффузия поглощаемых ионов к месту расположения активных функциональных центров, находящихся в зерне ионита,
- 4) химическая реакция двойного обмена противоионов на поглощаемые ионы,
- 5) диффузия противоионов к поверхности сорбента,
- 6) диффузия противоионов через тонкую пленку жидкости на поверхности зерна,
- 7) диффузия противоионов в объем раствора.

Ионный обмен, в целом, является хемосорбционным процессом, так как химические реакции внутри зерен на активных центрах чаще всего протекают со скоростями существенно превышающими скорости диффузионных процессов. Наиболее медленными, то есть лимитирующими итоговую скорость процесса обычно являются третья и пятая стадия (гелевая или внутренняя диффузия) или вторая и шестая стадии (пленочная или внешняя диффузия). На скорость процесса ионного обмена сильно влияет начальная концентрация поглощаемых ионов в растворе электролита. При взаимодействии ионов с низкой концентрацией (менее 0,003 М) и сорбентам, обладающими большой обменной емкостью, скорость обмена контролируется внешней диффузией. В концентрированных растворах (более 0,1 М) лимитирующей стадией является внутренняя диффузия, при этом процесс описывается законами гелевой кинетики. В переходной области существует смешанная кинетика, где учитываются обе диффузионные стадии. Наиболее эффективным и наименее трудоемким экспериментальным методом определения лимитирующей стадии является способ прерывания ионообменного процесса. При лимитировании внутреннедиффузионной кинетики после перерыва начальная скорость ионного обмена выше, чем до перерыва, вследствие того, что концентрация ионов в зерне уменьшается, при этом градиент концентраций ионов в зерне и в растворе возрастает. Для внешнедиффузионного процесса на кривой поглощения отсутствует подобный перегиб.

Экспериментальные данные [130] по сорбции гидроксогаллат-ионов (исходные и равновесные концентрации, время контакта), а также результаты обработки данных

представлены в таблице 19, где $C_{\infty}(Ga)$ – равновесная концентрация гидроксогаллат-ионов, $F(t)$ – относительная доля сорбированного иона.

Таблица 19 – Результаты сорбции тетрагидроксогаллат-ионов на анионите D-403 в ОН-форме при температурах 298 К, 308 К, 318 К и 328 К

t , мин	$C_{\infty}(Ga)$, моль/л	$F(t)$	$1-F(t)$	$\ln(1-F(t))$	\sqrt{t}
298 К					
0	0,2124	0	1,0000	0	0,0000
4	0,2089	0,3746	0,6254	-0,4694	2,0000
8	0,2064	0,6422	0,3578	-1,0277	2,8284
12	0,2055	0,7385	0,2615	-1,3413	3,4641
16	0,2045	0,8455	0,1545	-1,8677	4,0000
20	0,2040	0,8990	0,1010	-2,2931	4,4721
25	0,2036	0,9451	0,0549	-2,9017	5,0000
30	0,2034	0,9631	0,0369	-3,2999	5,4772
45	0,2031	1,0000	0,0000		6,7082
308 К					
0	0,2124	0	1,0000	0	0,0000
3	0,2071	0,5072	0,4928	-0,7077	1,7321
5	0,2059	0,6212	0,3788	-0,9708	2,2361
8	0,2040	0,8017	0,1983	-1,6181	2,8284
12	0,2029	0,9062	0,0938	-2,3669	3,4641
16	0,2023	0,9632	0,0368	-3,3032	4,0000
20	0,2021	0,9822	0,0178	-4,0305	4,4721
25	0,2020	0,9940	0,0060	-5,1119	5,0000
30	0,2019	0,9970	0,0030	-5,7958	5,4772
45	0,2019	1,0000	0,0000		6,7082
318 К					
0	0,2124	0	1,0000	0	0,0000
4	0,2052	0,6441	0,3559	-1,0331	2,0000
8	0,2031	0,8309	0,1691	-1,7775	2,8284
12	0,2019	0,9377	0,0623	-2,7761	3,4641
16	0,2015	0,9733	0,0267	-3,6234	4,0000
20	0,2013	0,9881	0,0119	-4,4278	4,4721
25	0,2012	0,9969	0,0031	-5,7718	5,0000
30	0,2012	0,9987	0,0013	-6,6191	5,4772
45	0,2012	1,0000	0,0000		6,7082
328 К					
0	0,2124	0	1,0000	0	0
2	0,2065	0,4155	0,5845	-0,5370	0,0000
4	0,2031	0,6549	0,3451	-1,0640	1,4142
8	0,2002	0,8592	0,1408	-1,9601	2,0000
12	0,1990	0,9437	0,0563	-2,8764	2,8284
16	0,1985	0,9789	0,0211	-3,8572	3,4641
20	0,1983	0,9913	0,0087	-4,7407	4,0000
25	0,1982	0,9968	0,0032	-5,7543	4,4721
30	0,1982	0,9991	0,0009	-6,9960	5,0000
45	0,1982	1,0000	0,0000		5,4772

Экспериментальные данные сорбции гидроксогаллат-ионов (исходные и равновесные концентрации, время контакта) представлены на рисунке 20.

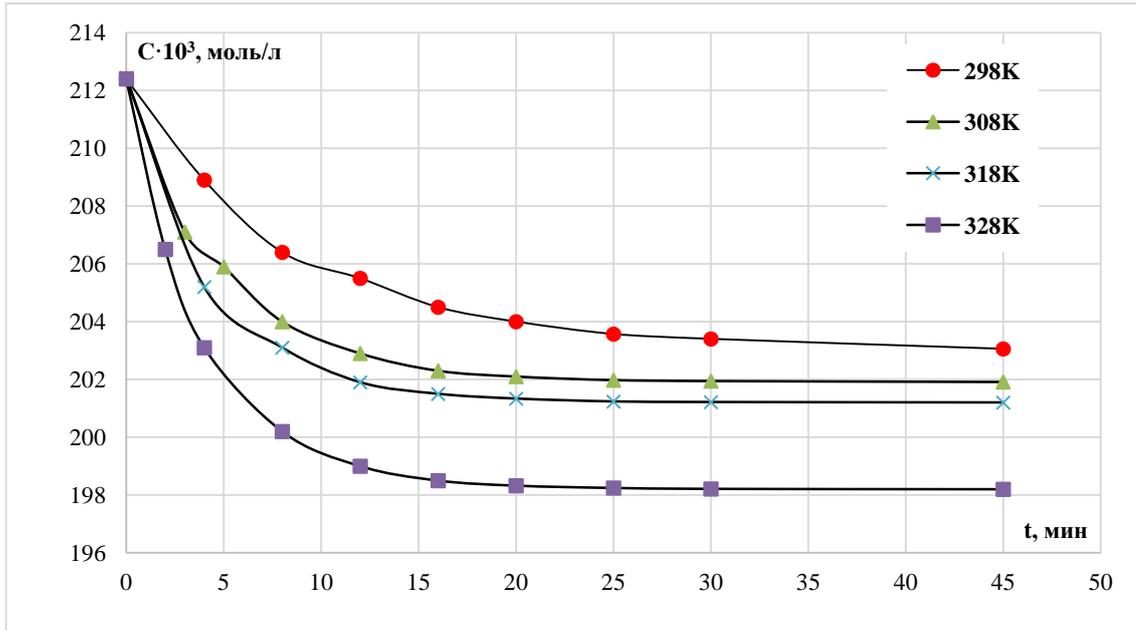


Рисунок 20 – Кинетические зависимости изменения концентрации гидроксогаллат-ионов от времени при значении исходной концентрации галлат-ионов $212 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температурах 298 К, 308 К, 318 К и 328 К и скорости перемешивания 120 оборотов в минуту

Для определения лимитирующей стадии ионообменного процесса воспользовались кинетическими уравнениями, позволяющие установить закономерности пленочной и/или гелевой кинетики.

При лимитировании внешней диффузии, обусловленной медленным проникновением через пленку жидкости, примыкающей к твердой поверхности ионообменной смолы, гидроксогаллат-ионов, наблюдается линейная зависимость (38):

$$\ln(1 - F(t)) = -kt, \quad (38)$$

где k – постоянная для данных условий величина, изменяющаяся при изменении скорости течения раствора в соответствии с изменением коэффициента массопереноса,

t – текущее время, мин;

$F(t)$ – относительная доля сорбированного иона, равная (39):

$$F(t) = \frac{Q}{Q_{\infty}} = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_{\infty}} \quad (39)$$

C_t , C_{∞} , C_0 – текущая, равновесная и исходная концентрации галлия в растворе, моль/л.

Если лимитирующей стадией является внутридиффузионная в зерне ионита, так называемая гелевая диффузия, то справедливым является следующее уравнение:

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_{\infty}} = B\sqrt{t} \quad (40)$$

где B – константа, связанная с коэффициентом диффузии внутри зерна ионита.

Линейные зависимости были получены только для логарифма относительной доли сорбированного иона от времени процесса ионного обмена.

Линейные зависимости, рассчитанные по формуле (39), представлены на рисунке 21, а аппроксимирующие уравнения, полученные методом наименьших квадратов, и значения константы k , фактически являющейся коэффициентом внешнего массопереноса, в таблице 20.

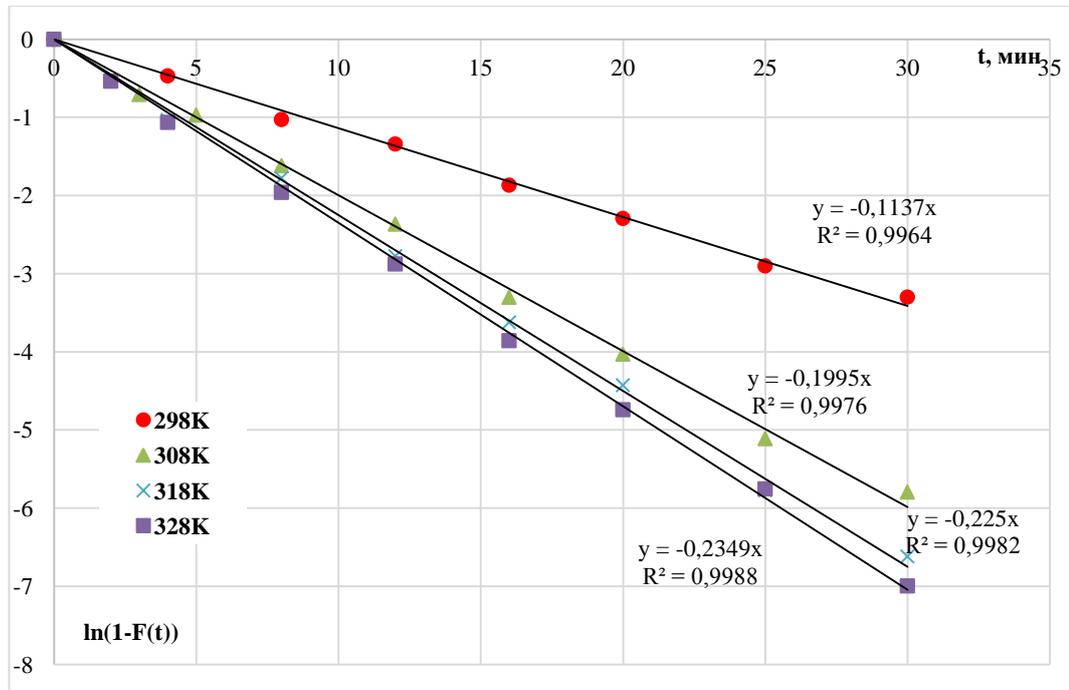


Рисунок 21 – Зависимость степени сорбированного иона от квадратного корня времени протекания процесса сорбции

Таблица 20 – Аппроксимирующие уравнения и коэффициенты внешнего массопереноса

№	Уравнение аппроксимации	$\ln k$
1	$\ln(1 - F(t)) = -0,113 \cdot t$	2,18
2	$\ln(1 - F(t)) = -0,199 \cdot t$	1,61
3	$\ln(1 - F(t)) = -0,225 \cdot t$	1,49
4	$\ln(1 - F(t)) = -0,234 \cdot t$	1,45

Обработка экспериментальных данных [130] по уравнению (40) не привела к линейной зависимости степени сорбированного иона от квадратного корня времени протекания процесса сорбции, что представлено на рисунке 22.

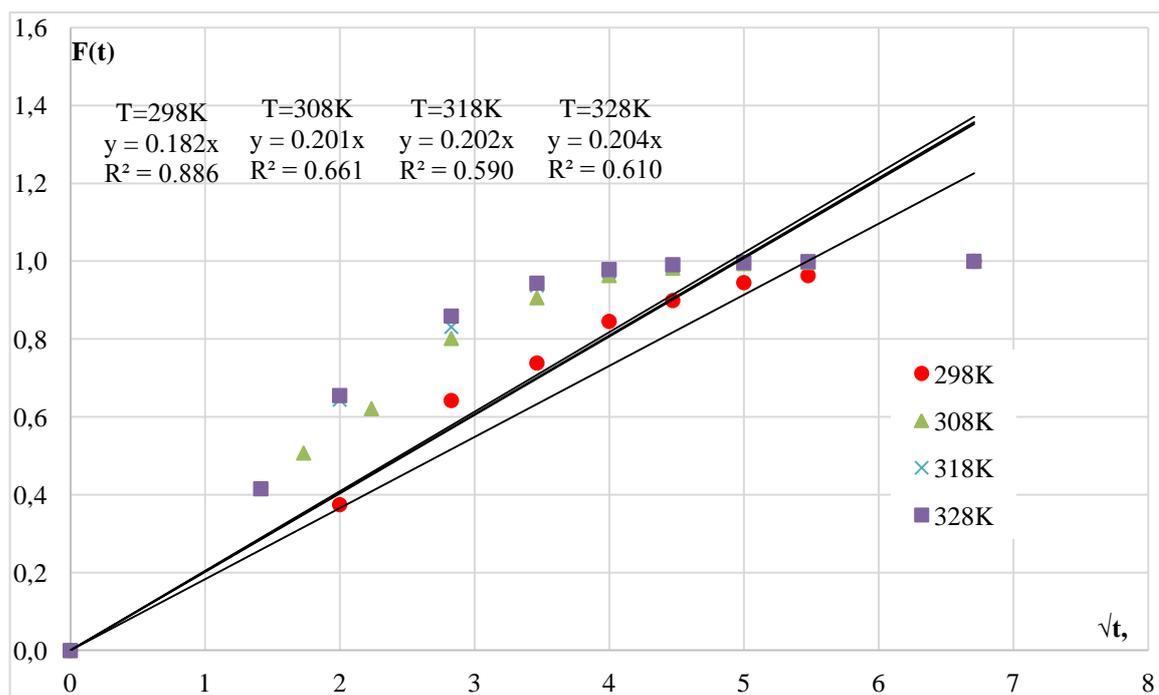


Рисунок 22 – Зависимость степени сорбированного иона от квадратного корня времени протекания процесса сорбции

Характерной чертой именно внешнедиффузионной стадии является увеличение скорости процесса при увеличении концентрации сорбируемого вещества во внешнем растворе. От концентрации вещества зависит пленочная диффузия, представляющая собой перенос вещества через неподвижную пленку (пленку Нернста) у поверхности ионита, толщина которой во много меньше размера гранулы смолы.

Для подтверждения лимитирующего внешнедиффузионного процесса исследован процесс ионного обмена из растворов, содержащих гидроксогаллат-ионы с более низкой концентрацией 0,114 моль/л.

На рисунке 23 приведены кинетические зависимости при 313 и 328 К при перемешивании 120 оборотов в минуту, по тангенсу угла наклона линейных форм кинетических кривых, представленных на рисунке 24, рассчитаны константы внешней диффузии, составляющие $\ln k = 3,44$ для 313 и $\ln k = 3,61$ для 328 К. Понижение скорости сорбции при уменьшении концентрации вещества объясняется уменьшением градиента концентрации в диффузионном слое.

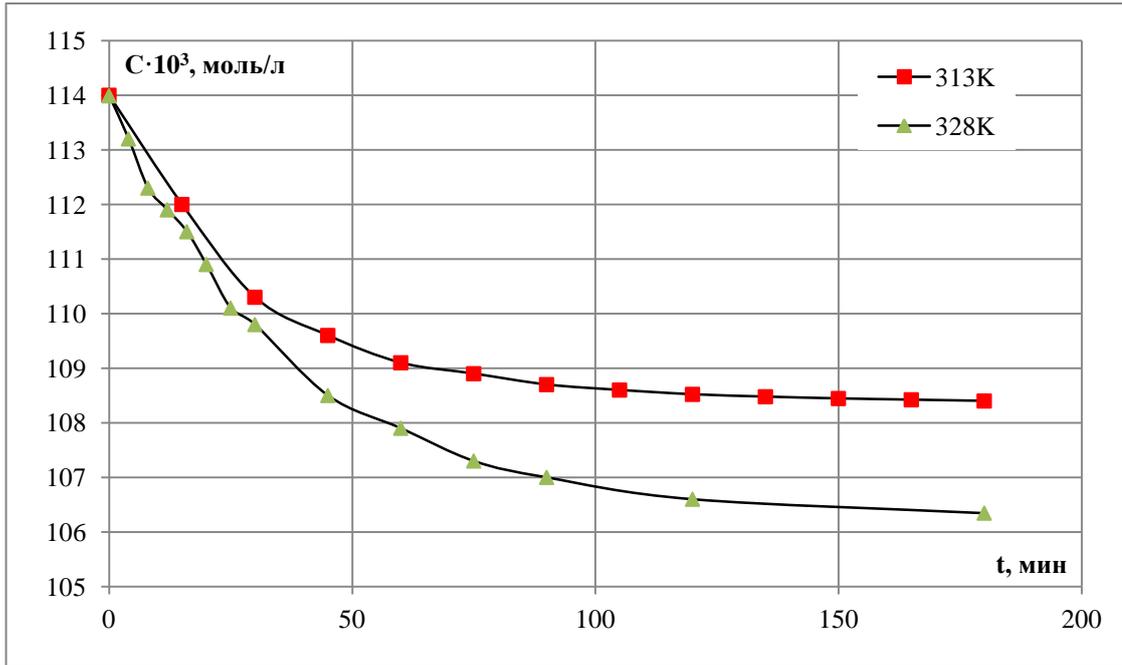


Рисунок 23 – Зависимость концентрации гидроксогаллат-ионов в щелочном растворе от времени контакта фаз при исходной концентрации ионов галлия $114 \cdot 10^{-3}$ моль/л и температурах 313К и 328К

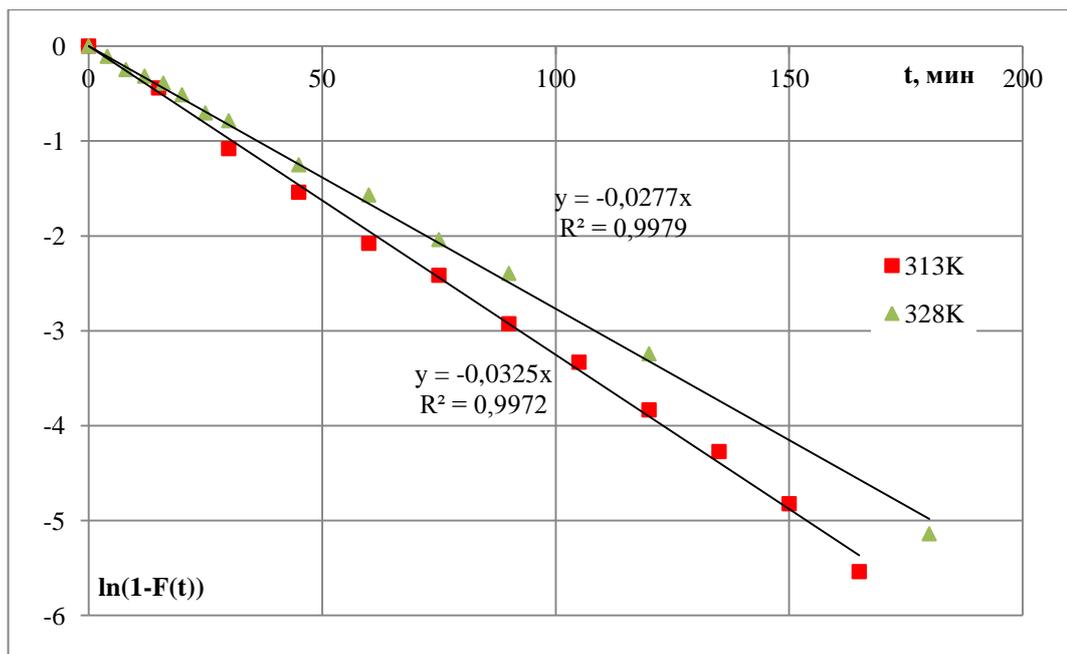


Рисунок 24 – Линейные формы кинетических кривых сорбции гидроксогаллат-ионов при исходной концентрации ионов галлия 0,1140 моль/л и температурах 313К и 328К

По значениям коэффициентов внешнего массопереноса рассчитана энергия активация процесса [130]. Зависимости логарифма коэффициентов массопереноса от обратной температуры приведены на рисунке 25.

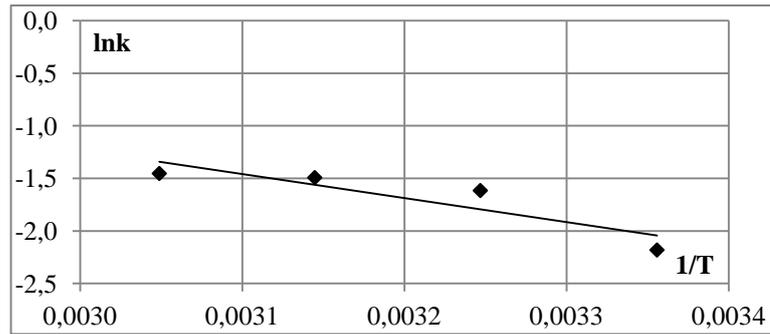


Рисунок 25 - Зависимость логарифма коэффициентов массопереноса от обратной температуры

Энергия активации процесса составила $19,00 \pm 0,95$ кДж/моль, что характерно для неорганических ионов больших геометрических размеров, к которым относится и тетрагидроксогаллат-ион. Обычные величины энергии активации диффузии для неорганических ионов составляют значения от 18,82 до 37,66 кДж/моль, в то время как для органических ионов могут достигать значения 146 кДж/моль [127, 130].

Выводы к главе 4

Определена лимитирующая стадия ионообменного процесса: внешняя диффузия через пленку раствора, прилегающей к твердой фазе ионообменной смолы, что доказывается линейной зависимостью $\ln(1-F(t)) = -kt$. По аппроксимирующим уравнениям линейных зависимостей рассчитаны значения коэффициентов массопереноса, которые составили $k=0,113$ мин⁻¹ для 298 К, $k=0,199$ мин⁻¹ для 308 К, $k=0,225$ мин⁻¹ для 318 К и $k=0,234$ мин⁻¹ для 328 К. Полученные значения коэффициентов массопереноса возрастают на 5-7 % при увеличении температуры на градус, что характерно для внешнедиффузионного процесса ионного обмена.

Для подтверждения лимитирующей стадии внешнедиффузионного процесса исследовали кинетику сорбции при более низких исходных концентрациях галлия в растворе. Полученные коэффициенты массопереноса составили $k=0,027$ мин⁻¹ для 313 К и $k=0,032$ мин⁻¹ для 328 К. Понижение скорости сорбции при уменьшении концентрации вещества объясняется уменьшением градиента концентрации в диффузионном слое.

По значениям коэффициентов внешнего массопереноса рассчитана энергия активации процесса $E_a = 19,00 \pm 0,95$ кДж/моль, характерная для неорганических ионов больших геометрических размеров, к которым относится тетрагидроксогаллат-ион.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГАЛЛИЯ ИЗ ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ

5.1 Разделение галлия и алюминия методом ионообменной хроматографии

В работе изучена совместная сорбция галлия и алюминия на анионите D-403 в виде гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов в щелочном растворе.

Так как рассчитанные значения кажущихся констант ионообменного равновесия, динамической обменной емкости, предельной сорбции для галлат- и алюминат-ионов на ионообменных смолах АН-31 и D-403 имеют различие, провели совместную сорбцию вышеуказанных ионов в динамических условиях [125].

Эксперимент проводили согласно методике, описанной п. 2.3.6.

Выходные кривые совместной сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионообменных смолах D-403 и АН-31 представлены соответственно на рисунках 26 и 27.

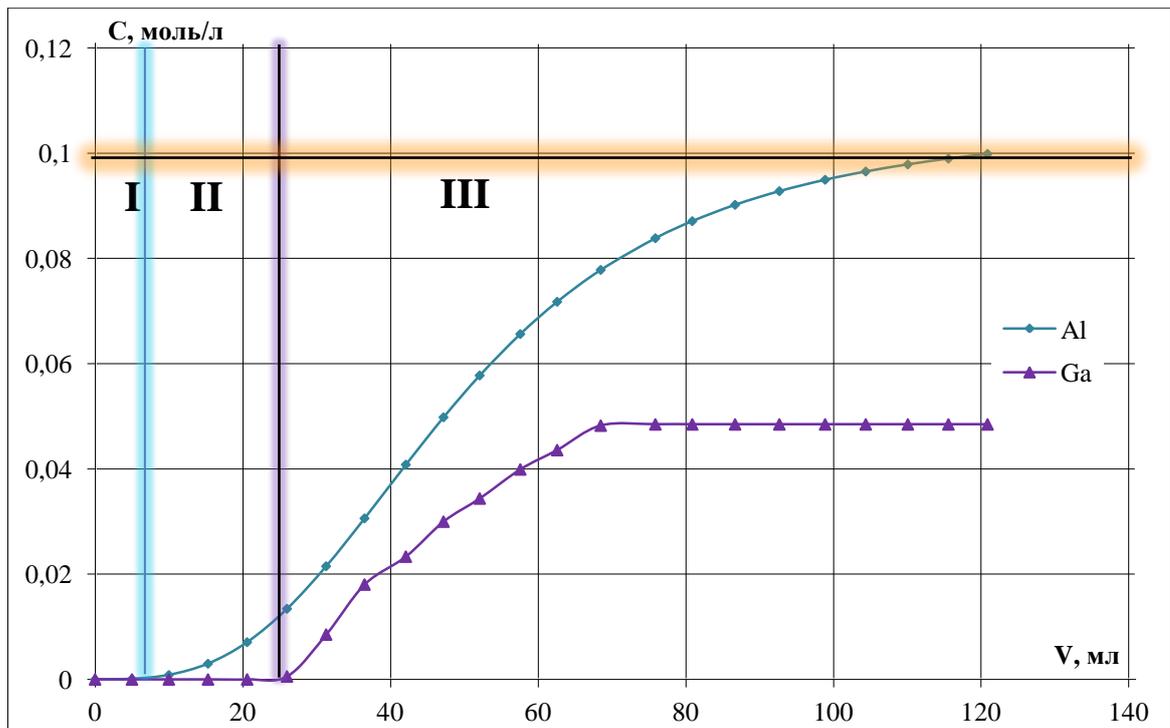


Рисунок 26 - Выходные кривые совместной сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионите D-403

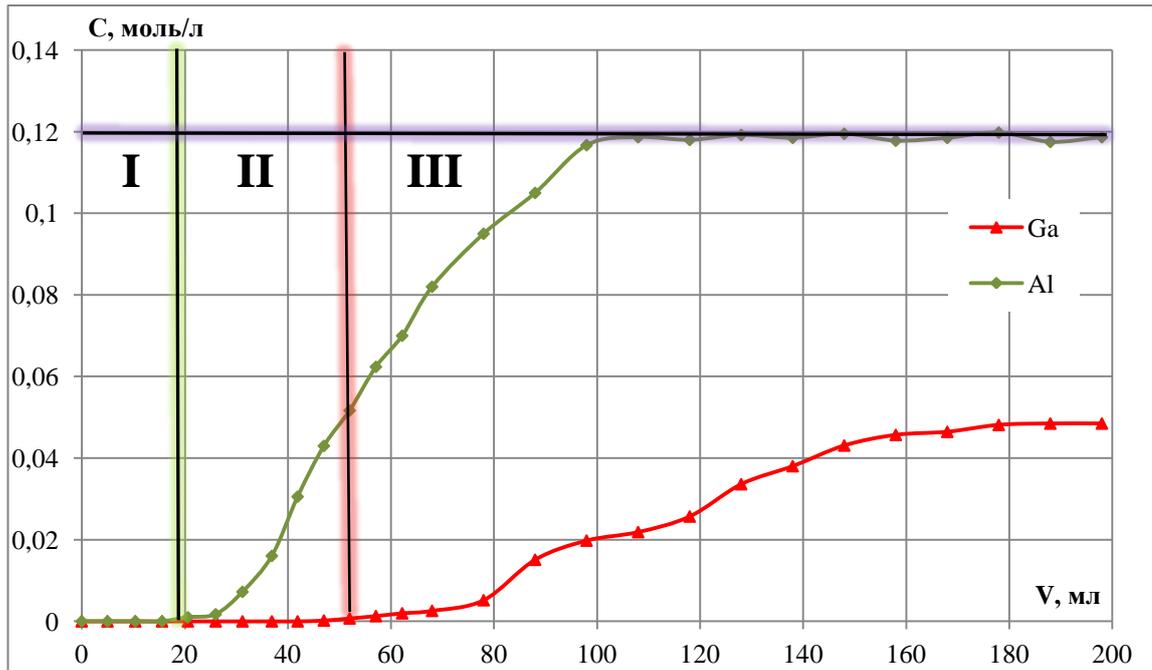


Рисунок 27 - Выходные кривые совместной сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионите АН-31

Полученные значения ПДОЕ и ДОЕ в совместном присутствии ионов $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ представлены в таблице 21.

Таблица 21 - Значения ПДОЕ и ДОЕ совместной сорбции ионов $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Параметр	D-403		Параметр	АН-31	
	$[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$		$[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
C_0 , моль/л	0,0485	0,0921	C_0 , моль/л	0,0485	0,1187
ПДОЕ, моль/кг	$0,133 \pm 0,006$	$0,261 \pm 0,013$	ПДОЕ, моль/кг	$0,357 \pm 0,018$	$0,311 \pm 0,017$
ДОЕ, моль/кг	$0,0835 \pm 0,0042$	$0,061 \pm 0,003$	ДОЕ, моль/кг	$0,113 \pm 0,006$	$0,121 \pm 0,006$

На рисунках 26 и 27 отчетливо видны три участка. Первый участок соответствует одновременной сорбции гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов. На данном участке происходит «проскок» алюминат-ионов и достигается значение динамической обменной емкости для данного компонента. На втором участке происходит «проскок» галлат-ионов с достижением величины динамической обменной емкости для второго компонента. Третий участок соответствует достижению значения полной динамической обменной емкости по галлат- и алюминат-ионам.

По площади второго рассматриваемого участка оценили количество «вышедшего» из сорбционной колонки чистого алюминат-иона. Доля чистого алюминат-иона на выходе из сорбционной колонки, заполненной слабоосновной ионообменной смолой D-403, составляет 16 %, из ионообменной колонки, заполненной слабоосновным сорбентом АН-31 - 14 % от общего количества галлат- и алюминат-ионов, сорбируемых на втором участке. Это составляет

количественную основу процесса разделения алюминия и галлия из щелочных технологических растворов.

Число циклов, необходимое для полного разделение галлат- и алюминат-ионов с использованием ионообменных смол рассчитывали по формуле (41):

$$N = \frac{S_{III}}{S_{II} \cdot \omega_{Me} + ДОЕ_{[Me(OH)_4^-]} \cdot m_{sorb}} + 1 \quad (41)$$

где S_{III} – площадь третьего участка, численно равная суммарному количеству алюминат- и галлат-ионов в растворе, прошедшем слой сорбента в ионообменной колонке.

Для D-403: $N = 3,3$

Для АН-31: $N = 8,6$

Таким образом, для полного отделения галлат-ионов от алюминат-ионов на ионообменной смоле D-403 потребуется не менее 4 циклов, на ионообменной смоле АН-31 - не менее 9 циклов.

5.2 Расчет основных параметров ионообменной установки

На основании результатов исследований предложена модернизация существующей технологической схемы производства глинозема из бокситов по методу Байера с добавлением установки сорбционного извлечения галлия из оборотных растворов (рисунок 28).

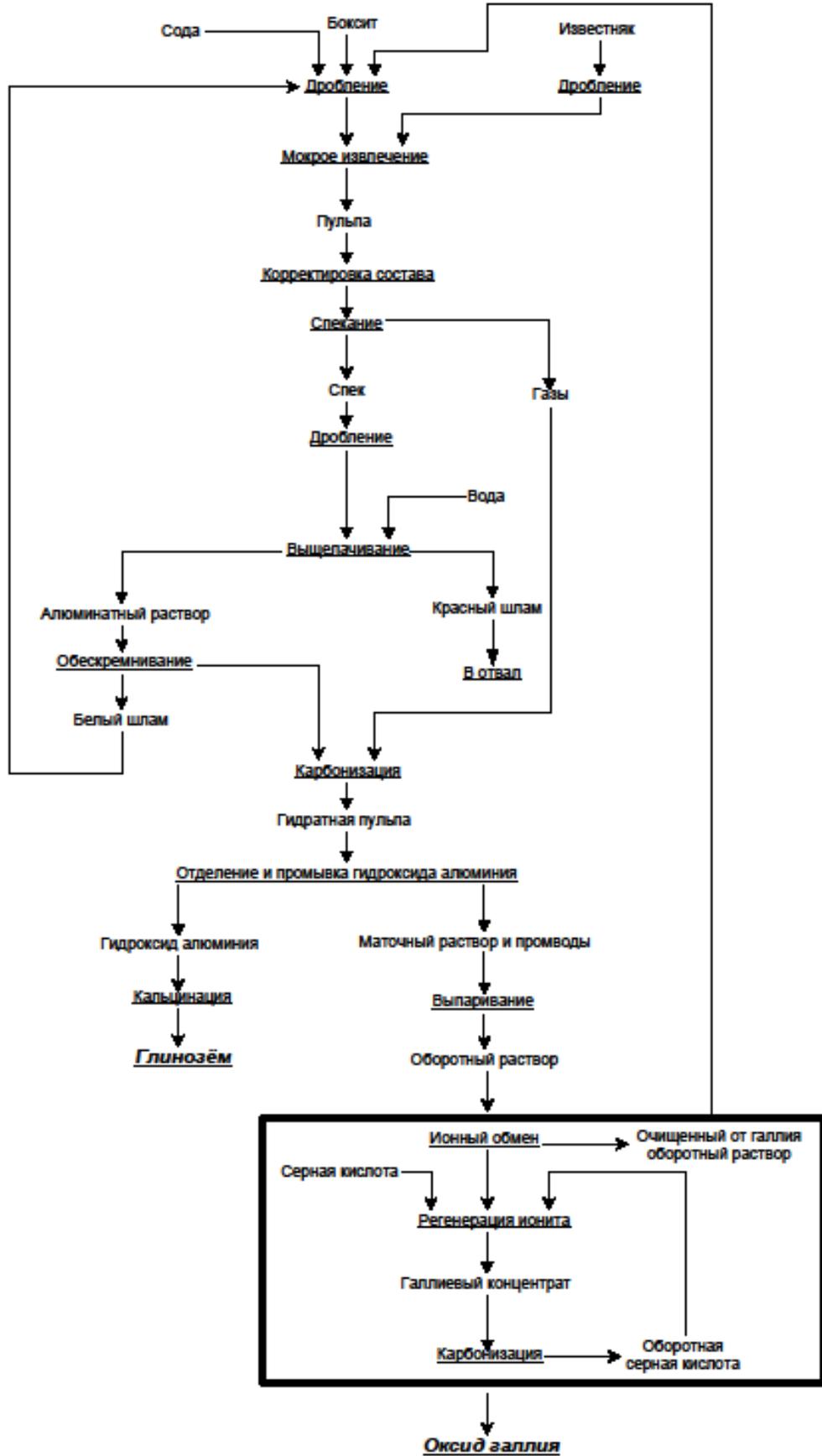


Рисунок 28 - Предлагаемая технологическая схема

5.2.1 Расчет ионообменной установки с псевдооживленным слоем сорбента

На основании полученных термодинамических данных был проведен расчет ионообменной установки. На рисунке 28 представлена принципиальная технологическая схема переработки бокситового концентрата.

При расчете параметров ионообменной установки непрерывного действия с псевдооживленным слоем анионита для выделения ионов галлия в виде гидроксокомплексов из алюминатного раствора с производительностью по исходному раствору $V=1,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ приняты следующие условия:

- исходная концентрация раствора по галлию в технологических оборотных растворах Байеровского производства 0,2-0,3 г/л;
- остаточная концентрация галлия в растворе составляет 5 % от исходной;
- температура в аппарате 25 °С;
- марка анионита D-403;
- проведение регенерации в плотном движущемся под действием силы тяжести слое ионообменной смолы 2 н. раствором гидроксида натрия.

Согласно сертификату анионит D-403 характеризуется следующими параметрами:

- полная обменная емкость 1,22 экв/л;
- удельный объем $v_0=0,885 \text{ см}^3/\text{г}$;
- средний диаметр гранул $d=0,825 \text{ мм}$;
- насыпная плотность $\rho_{\text{нас}}=730 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Константа равновесия в системе ионит D-403 и гидроксогаллат-иона в присутствии тетрагидроксокомплексов алюминия составила $K=421\pm 21$.

Уравнение изотермы сорбции [131]:

$$X^* = \frac{K \cdot \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{C_0}}{1 + (K - 1) \cdot \frac{C}{C_0}}, \quad (42)$$

где Γ_{∞} - предельная сорбция, моль/кг;

C - концентрация, моль/кг;

C_0 - исходная концентрация, моль/кг

K - константа ионного обмена.

Фиктивная скорость жидкости в псевдооживленном слое:

$$\omega = \frac{\mu \cdot Re}{d \cdot \rho_l}, \quad (43)$$

где Re - критерий Рейнольдса;

μ - динамическая вязкость раствора, Па·с;

d - средний диаметр гранулы, м;

ρ_l - плотность раствора, кг/м³.

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{Ar \cdot \varepsilon^{4,75}}{18 + 0,61 \cdot \sqrt{Ar \cdot \varepsilon^{4,75}}}, \quad (44)$$

где Ar - критерий Архимеда;

ε - порозность слоя.

Критерий Архимеда:

$$Ar = \frac{d^3 \cdot \rho_l \cdot (\rho_s - \rho_l) \cdot g}{\mu^2}, \quad (45)$$

где g - ускорение свободного падения, м/с²;

ρ_s - плотность частицы набухшего ионита, кг/м³:

$$\rho_s = \frac{\rho_{нас}}{1 - \varepsilon_0}, \quad (46)$$

где ε_0 - порозность неподвижного слоя сорбента.

Диаметр аппарата:

$$D = \sqrt{\frac{4V}{\pi \cdot \omega}}, \quad (47)$$

По результатам расчета диаметр аппарата составил 0,59 м. Принимаем диаметр аппарата равным 0,6 м. После чего уточним значения критерия Рейнольдса и скорости жидкости.

Уточненное значение порозности слоя сорбента рассчитаем по формуле (42):

$$\varepsilon = \left(18 \cdot Re + 0,36 \frac{Re^2}{Ar} \right)^{0,21} \quad (48)$$

Фазу, в которой сосредоточено лимитирующее диффузионное сопротивление, определяем при помощи критерия Био:

$$Bi = \frac{\beta_c \cdot r}{\rho_n \cdot D_{\text{Э}} \cdot k}, \quad (49)$$

где β_c - коэффициент внешней массоотдачи, м/с;

r - средний радиус частицы, м;

D_y - эффективный коэффициент диффузии в частице, м²/с;

k - тангенс наклона равновесной линии, м³/кг.

Коэффициент внешней массоотдачи:

$$\beta_c = \frac{Nu \cdot D_y}{d}, \quad (50)$$

где Nu - критерий Нуссельта;

$D_y = 1,17 \cdot 10^{-9}$ м²/с [131].

Критерий Нуссельта находим по уравнению (51):

$$Nu = 2 + 1,5 \cdot Pr^{0,33} \cdot [(1 - \varepsilon) \cdot Re]^{0,5}, \quad (51)$$

где Pr - критерий Прандтля:

$$Pr = \frac{\mu}{\rho_l \cdot D_y} \quad (52)$$

В области сравнительно низких концентраций равновесная зависимость близка к линейной. Приближенно можно принять изотерму сорбционного обмена линейной с тангенсом угла наклона, равным:

$$k = \frac{X^*(C_{cp})}{C_{cp}}, \quad (53)$$

где C_{cp} - средняя концентрация галлат-ионов в растворе, моль/кг;

Среднюю концентрацию галлат-ионов находим как среднелогарифмическую по уравнению (54):

$$C_{cp} = \frac{C_0 - C_k}{\ln \frac{C_0}{C_k}}, \quad (54)$$

где C_0 - начальная концентрация галлат-ионов, моль/кг;

C_k - конечная концентрация галлат-ионов, моль/кг.

$$\rho_n = \frac{v_0^{-1}}{1 - \varepsilon_0} \quad (55)$$

Полученное значение критерия Био показывает, что лимитирующей стадией является внешняя диффузия.

Степень отработки зерна анионита сферической формы, находящегося в течение времени τ в жидкой среде концентрацией C_{cp} при $Bi \rightarrow 0$ определяется уравнением (56):

$$\frac{X_K}{X^*(C_{cp})} = 1 - e^{\frac{-3 \cdot \beta_C \cdot \tau}{\rho_n \cdot k \cdot r}}, \quad (56)$$

где X_K - конечная концентрация галлат-ионов в слое сорбента, кг/кг.

В виду того что в цилиндрических аппаратах с псевдооживленным слоем сорбента твердая фаза полностью перемешана, плотность распределения частиц по времени пребывания в аппарате определяется уравнением (57):

$$\rho(\tau) = \frac{1}{\tau_{cp}} e^{-\frac{\tau}{\tau_{cp}}} \quad (57)$$

Считая, что равновесная концентрация в сорбенте соответствует средней концентрации в потоке жидкости, находим среднюю по всему слою степень отработки ионита:

$$\frac{X_K}{X^*(C_{cp})} = \int_0^{\infty} \left(1 - e^{\frac{-3 \cdot \beta_C \cdot \tau}{\rho_n \cdot k \cdot r}} \right) \cdot \left(\frac{1}{\tau_{cp}} e^{-\frac{\tau}{\tau_{cp}}} \right) d\tau = 1 - \frac{\rho_n \cdot k \cdot r}{3 \cdot \beta_C \cdot \tau_{cp} + \rho_n \cdot k \cdot r} \quad (58)$$

Конечную концентрацию галлат-ионов находим из материального баланса, предварительно определив минимальный и рабочий расход сорбента.

$$G_{xmin} = \frac{V \cdot (C_n - C_K)}{X^*(C_K)} \quad (59)$$

Принимаем соотношение рабочего и минимального расхода равным 1,2 [131].

Находим среднее время пребывания сорбента в реакторе по уравнению (60):

$$\tau_{cp} = \frac{\rho_n \cdot k \cdot r \cdot \frac{X_K}{X^*(C_{cp})}}{3 \cdot \beta_C \cdot \left(1 - \frac{X_K}{X^*(C_{cp})} \right)} \quad (60)$$

Объемный расход ионита:

$$V_x = \frac{G_x}{\rho_n} \quad (61)$$

Объем псевдооживленного слоя:

$$V_c = \frac{V_x \cdot \tau_{cp}}{1 - \varepsilon} \quad (62)$$

Высота псевдооживленного слоя составит:

$$H_c = \frac{V_c \cdot 4}{\pi \cdot D^2} \quad (63)$$

Высота сепарационной зоны должна быть выше предельной, при которой возможно существование псевдооживленного слоя. Предельная высота псевдооживленного слоя определяется уносом самых мелких частиц анионита D-403.

Скорость уноса:

$$\omega = \frac{Re \cdot \mu}{d_{min} \cdot \rho} \quad (64)$$

Поскольку полученная скорость уноса получилась больше скорости жидкости, принимаем высоту слоя сорбента равной 0,19 м, а высоту аппарата - 0,4 м.

Аналогично рассчитываем многосекционную колонну. Концентрация галлат-ионов в растворе на выходе из секции n рассчитывается по уравнению (65):

$$C_n = \frac{C_{n-1}}{A} + \frac{\left[\frac{V}{G_x} \cdot (C_{n-1} - C_n) + X_K \right] \cdot (A-1)}{A \cdot \left[a + b \cdot \frac{V}{G_x} \cdot (C_n - C_{n-1}) - X_K \cdot b \right]}, \quad (65)$$

где a, b - константы уравнения изотермы сорбции;

A - константа, рассчитанная по уравнению (66):

$$A = e^{\frac{K_{vc} \cdot V_c}{V}}, \quad (66)$$

где K_{vc} - коэффициент массопередачи, c^{-1} .

Ввиду того, что уравнение (66) нелинейно, получить его решение в виде связи концентрации с номером секции трудно, что вынуждает к последовательному расчету концентраций потоков, покидающих секцию [131]. Таким образом, для достижения требуемых параметров требуется 3 секции с псевдооживленным слоем сорбента.

Полная высота многосекционной колонны:

$$H_T = n \cdot H \quad (67)$$

В ходе расчетов получены следующие параметры [115], которые представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Технологические параметры односекционной и трехсекционной ионообменной установок

Аппарат	Высота, м	Диаметр, м	Объем псевдооживленного слоя, м ³	Рабочий расход сорбента, кг/ч
Односекционный	0,4	0,6	0,084	0,022
Трехсекционный	0,7	0,6	0,024	0,017

Согласно полученным данным оптимальной по рабочему расходу сорбента принята ионообменная установка с тремя секциями псевдооживленного слоя, схема которой приведена на рисунке 29.

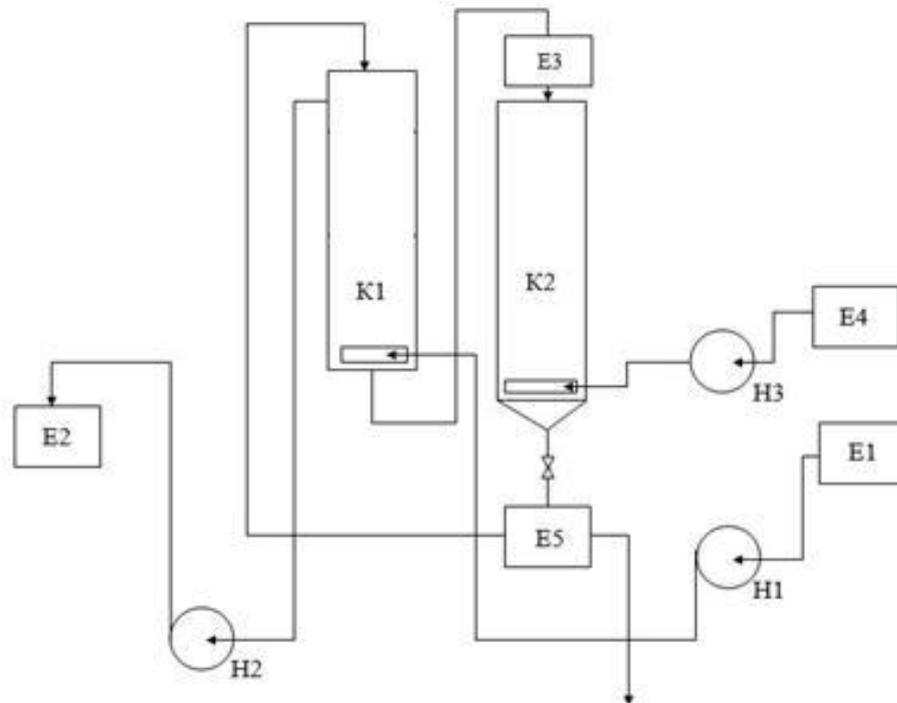


Рисунок 29 – Схема ионообменной установки с псевдооживленным слоем ионита.

E1 - емкость технологического алюминатного раствора; K1 – анионообменная колонна; K2 – регенерационная колонна; E2 – емкость очищенного раствора; E3 – приемник отработанного анионита; E4 – емкость регенерирующего раствора; E5 – приемник регенерированного анионита; Н1-Н3 – насосы.

Исходный алюминатный технологический раствор из емкости E1 подается в анионообменную колонну K1, заполненную сорбентом D-403. Раствор, прошедший стадию регенерации, направляется в емкость E2. Отработанная ионообменная смола с помощью эрлифта через приемную емкость E3 подается в колонну K2, питаемую регенерирующим раствором гидроксида натрия из емкости E4. Ионообменная смола после стадии регенерации гидротранспортом вновь подается из приемника E5 в ионообменную колонну K1.

5.2.2 Расчет установки со стационарным слоем сорбента

Кроме установки с псевдооживленным слоем, в ряде случаев, используется ионообменная установка со стационарным слоем ионита. На данной ионообменной установке со стационарным слоем сорбента осуществляются следующие технологические операции: сорбция галлат-ионов из оборотного технологического алюминатного раствора, элюирование сорбированных ионов, регенерация отработанной ионообменной смолы (рисунок 30).

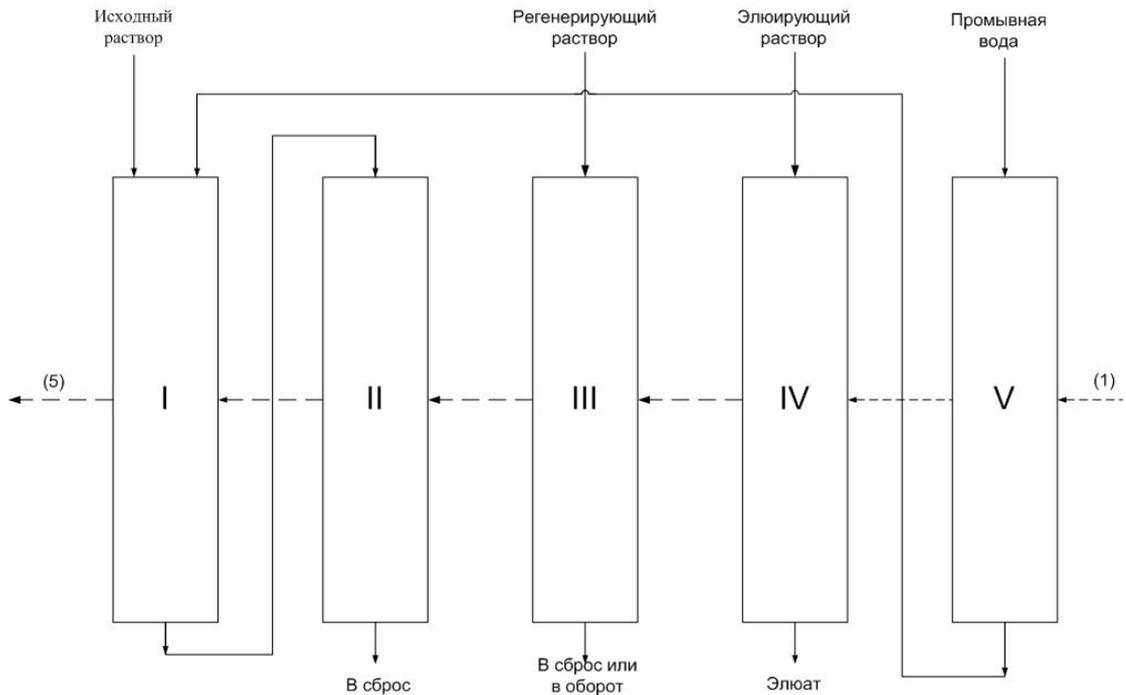


Рисунок 30 - Схема сорбционной установки для извлечения галлат-ионов из щелочных алюминатных растворов:
 1-колонна, работающая до насыщения; 2-колонна, работающая до проскока;
 3-колонна, находящаяся на регенерации; 4-колонна, находящаяся на десорбции; 5-колонна, проходящая промывку

Сорбция галлат-ионов осуществляется в двух или более последовательно соединенных колоннах. Щелочной алюминатный раствор подается в колонну, работающую «до насыщения». Раствор, содержащий значительное количество галлат-ионов и выходящий из первой колонны, направляется в колонну, работающую «до проскока».

Существуют технологии, в которых ионообменная смола приобретает требуемую форму во время десорбции. В этих случаях отдельную операцию регенерации ионообменной смолы не проводят.

Перед переходом сорбционной колонны от одной операции к другой проводят промывку ионообменной смолы, находящейся в колоннах, водой с целью удаления остатков технологических растворов предыдущей стадии [132].

В процессе работы каждая сорбционная колонна проходит все стадии от промывки до насыщения. После появления галлат-ионов в растворе прошедшем слой сорбента в колонне, данная сорбционная колонна становится колонной, работающей «до насыщения». Сорбционная колонна работавшая «до насыщения», выводится сначала на стадию промывки водой, после чего она последовательно стадию проходит десорбции раствором гидроксида натрия и стадию регенерации находящегося в ней сорбента. Одновременно с этим щелочной алюминатный раствор начинает подаваться в ионообменную колонну, работавшую «до проскока», таким

образом, последняя переводится на в режим работы «на насыщение». Сорбционная колонна, прошедшая стадию регенерации теперь подключается после нее и переводится в режим «до проскока».

В зависимости от времени проведения каждой стадии определяется необходимое число ионообменных колонн, в которых одновременно осуществляется определенная технологическая операция.

Если продолжительность каждой стадии лишь немного меньше, чем время работы сорбционной колонны «до проскока», общее число ионообменных колонн должно быть равно числу стадий. При этом процесс ионного обмена считается за две стадии, так как для его осуществления необходимы две последовательно работающие сорбционные колонны. На стадии, продолжительность которой даже незначительно превышает время работы сорбционной колонны «до проскока», одновременно должны находиться несколько ионообменных колонн. В этом случае число сорбционных колонн, находящихся в работе на установке со стационарным слоем ионообменной смолы, больше числа операций, которые осуществляются в процессе ее работы [132].

Установка может состоять из трех сорбционных колонн в том случае, если время «до проскока» при проведения процесса насыщения находящейся в сорбционной колонне ионообменной смолы больше, чем время, необходимое для полного насыщения сорбента в ионообменной колонне, работающей «до насыщения», и превышает суммарную продолжительность стадий десорбции и регенерации, включая время промывки водой между стадиями [132].

Исходными данными для расчета ионообменной установки со стационарным слоем ионообменной смолы послужили экспериментальные данные по сорбции галлат-ионов в статических и динамических условиях на анионите D-403 и паспортные характеристики данного сорбента. Обратный раствор после операции карбонизации содержит 0,25 г/л галлия.

Производительность ионообменной установки по обратному алюминатному раствору Байеровского производства принята равной 1050 л/сут. Операцию десорбции галлия осуществляется тремя объемами раствора гидроксида натрия концентрацией 2 н. при удельной нагрузке равной 6 ч^{-1} . Регенерация ионообменной смолы будет проводиться в два этапа: сначала тремя растворами серной кислоты концентрацией 2 н., затем тремя растворами гидроксида натрия концентрацией 2 н., при той же удельной нагрузке. Промывка ионообменной смолы, находящейся в сорбционной колонне, перед стадиями десорбции и

каждым этапом регенерации осуществляется тремя объемами чистой воды при удельной нагрузке 6 ч^{-1} .

Суммарное время осуществления стадий десорбции, регенерации и промывок ионообменной смолы в колоннах рассчитывали по уравнению (68):

$$t = t_d + t_p + t_{\text{пр}} \quad (68)$$

где t_p - время проведения стадии регенерации ионообменной смолы D-403, ч;

t_d - время проведения стадии десорбции ионообменной смолы D-403 гидроксидом натрия, ч;

$t_{\text{пр}}$ - суммарная продолжительность стадий промывки ионообменной смолы D-403 водой, ч;

$$t_p = \frac{\frac{V_p}{\bar{V}}}{\text{УН}_p}, \quad (69)$$

где V_p - суммарный объем раствора, необходимого для проведения регенерации ионообменной смолы, л;

УН_p - удельная нагрузка в ионообменной колонне на стадии регенерации ионообменной смолы D-403, ч^{-1} ;

$$t_d = \frac{\frac{V_d}{\bar{V}}}{\text{УН}_d}, \quad (70)$$

где V_d - объем раствора гидроксида натрия, направляемого на стадию десорбции, л;

\bar{V} - объем ионообменной смолы D-403 в сорбционной колонне, л;

УН_d - удельная нагрузка в сорбционной колонне на стадии десорбции ионообменной смолы D-403, ч^{-1} ;

$$t_{\text{пр}} = \frac{\frac{V_{\text{пр}}}{\bar{V}}}{\text{УН}_{\text{пр}}}, \quad (71)$$

где $V_{\text{пр}}$ - объем водного раствора, необходимый для операций промывки находящегося в сорбционной колонне ионита, л;

$\text{УН}_{\text{пр}}$ - удельная нагрузка на стадиях промывки, ч^{-1} .

Определяем время работы сорбционной установки со стационарным слоем ионита между переключениями. Рассчитаем необходимый объем ионообменной смолы D-403 при условии установки на стадии сорбции «до проскока» одновременно двух сорбционных колонн. Рассчитаем удельную нагрузку в ионообменной колонне. Для этого рассчитываем отношение ДОЕ/ПДОЕ при различной величине удельной нагрузки (рисунок 31). После чего строим вспомогательный график (рисунок 32). По графику определяем, что при значении отношения

величин ДДОЕ/ПДОЕ, равному 0,67, удельная нагрузка в сорбционной колонне составляет $1,25 \text{ ч}^{-1}$. С помощью экстраполяции на построенном графике (рисунок 33) определяем, что при данной удельной нагрузке в колонне значение полной динамической обменной емкости составляет 27,6 г/л. Время работы сорбционной установки между операциями переключениями рассчитывали по уравнению (72):

$$t_y = \frac{\text{ПДОЕ}}{n_k \cdot C \cdot \text{УН}} \quad (72)$$

где n_k -количество колонн установки,

C - концентрация галлат-ионов в оборотном щелочном алюминатном растворе, моль/л.

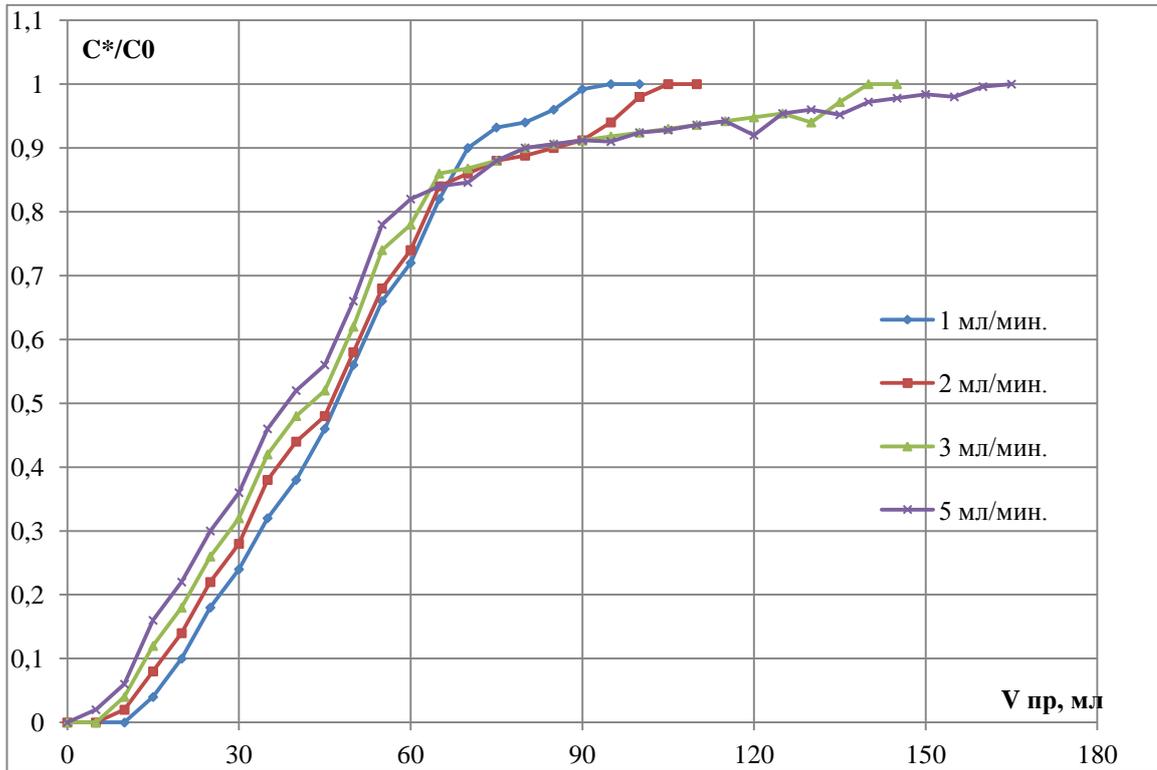


Рисунок 31 - Выходные кривые сорбции галлат-ионов при различной скорости пропускания

Суммарный объем ионита на сорбции рассчитывали по формуле (73):

$$\bar{V}_s = \frac{\omega}{\text{УН}}, \quad (73)$$

где ω -суточная производительность установки, л/сут.

Объем ионита в одной колонне:

$$\bar{V} = \frac{\bar{V}_s}{n_k}, \quad (74)$$

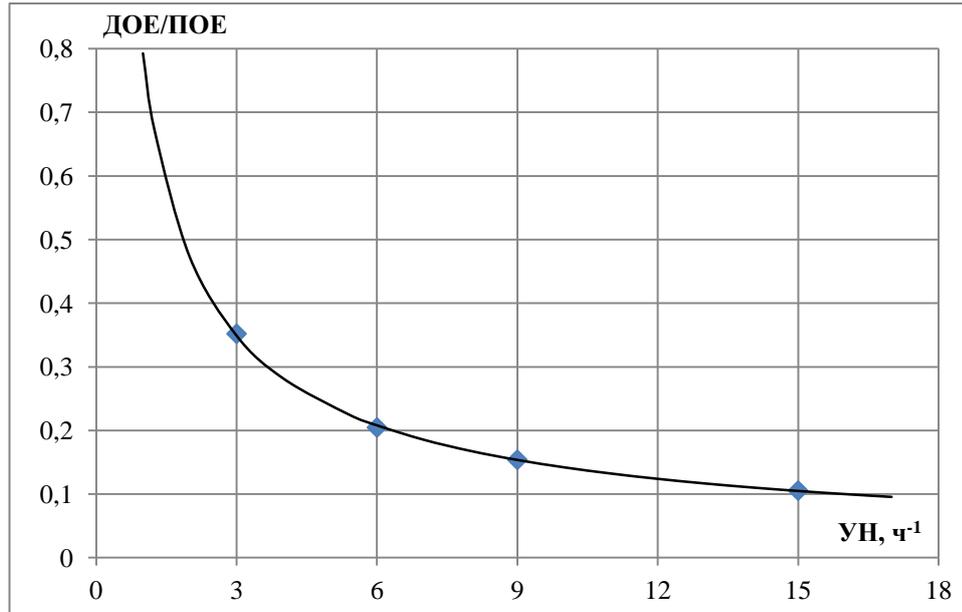


Рисунок 32 - Зависимость отношения ДОО/ПОЕ от удельной нагрузки

Рассчитанное время работы сорбционной установки между операциями переключения значительно больше суммарной продолжительности прочих операций для подготовки находящейся в колоннах ионообменной смолы D-403. За период между переключениями колонна успевает пройти все прочие стадии. Как было сказано ранее, в этом случае требуется только 1 сорбционная колонна для проведения подготовительных операций. Общее число сорбционных колонн, в таком случае, составит 3. Необходимое количество ионообменной смолы D-403 во всех колоннах рассчитывали по формуле (75):

$$\bar{V}_{\Sigma} = \bar{V}_S \cdot n, \quad (75)$$

Аналогично определяем параметры работы сорбционной установки со стационарным слоем ионита, когда на сорбции одновременно будут находиться 4 колонны, заполненных анионитом D-403. При этом отношение ПДОО/ДОО составит 0,33. Результаты проведенных расчетов сведены в таблицу 23.

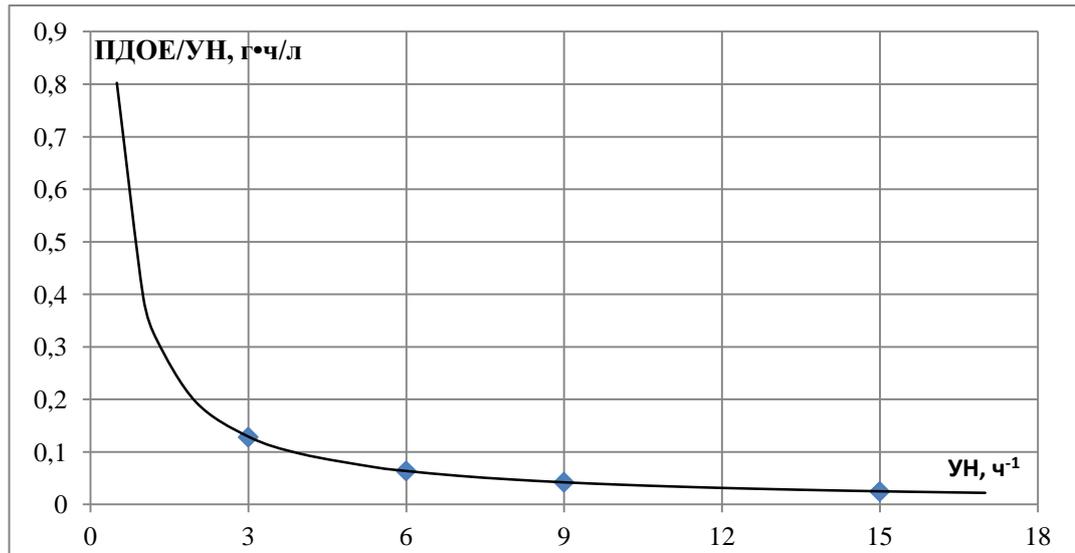


Рисунок 33 - Зависимость ПДОЕ/УН от удельной нагрузки

Таблица 23- Выбор параметров установки

Параметр	2 колонны на сорбции	4 колонны на сорбции	Выбранный вариант с 4 колоннами
Суммарная продолжительность десорбции, регенерации и промывок, ч	3	3	5
Продолжительность работы установки между переключениями, ч	44,2	8,42	5
Удельная нагрузка, ч ⁻¹	1,25	3,2	5,4
Объем ионита в колонне, л	17,5	3,42	2,03
Объем ионита во всех колоннах, л	52,5	17,1	10,15

Дальнейшее увеличение числа сорбционных колонн, одновременно находящихся на стадии ионного обмена, позволит уменьшить необходимое количество ионообменной смолы D 403 для заполнения колонн. Однако, это приведет лишь к существенному увеличению общего числа ионообменных колонн. Кроме того, увеличение общего числа сорбционных колонн значительно уменьшит продолжительности работы ионообменной установки между переключениями колонн для проведения технологических операций, что, в свою очередь, будет создавать дополнительные трудности в обслуживании данной ионообменной установки. Количество сорбционных колонн на стадии ионного обмена принимаем равным 4; продолжительность между операциями переключениями колонн с целью проведения различных технологических операций принимаем равным 5 ч.

После чего рассчитываем параметры ионообменной установки для принятых условий ее работы.

Рассчитываем удельную нагрузку, обеспечивающую требуемое время работы ионообменной установки между переключениями.

Примем соотношение высоты слоя ионообменной смолы к диаметру сорбционной колонны $\alpha=3$. Объем слоя ионообменной смолы в колонне рассчитывали по уравнению (76):

$$h = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot \alpha^2 \cdot \bar{V}}{\pi}}, \quad (76)$$

В таблице 24 приведены основные технологические параметры сорбционной установки со стационарным слоем ионообменной смолы D-403.

Таблица 24 - Параметры установки для извлечения галлия из оборотных растворов Байеровского производства

Параметр	Значение
Производительность, м ³ /сут.	1050
Ионообменная смола, загруженная в колонну	D-403
Концентрация галлия в исходном растворе, г/л	0,25
Общее количество колонн	5
Количество колонн на сорбции	4
Высота сорбционной колонны, м	0,5
Диаметр сорбционной колонны, м	0,1
Общий объем ионита, м ³	10,15
Высота слоя ионита, м	0,26

С учетом предложенной схемы переработки оборотных щелочных растворов Байеровского производства и рассчитанных установок со стационарным и псевдооживленным слоем сорбент в таблице 25 представлены рассчитанные ориентировочные технико-экономические показатели сорбционного передела извлечения галлия [133].

Таблица 25 – Ориентировочные технико-экономические показатели сорбционного передела извлечения галлия

Показатели	Значение	Расход		Удельная себестоимость, руб./кг	
		Процесс цементации на галламе алюминия	Сорбционный способ с использованием ионита D-403	Процесс цементации на галламе алюминия	Сорбционный способ с использованием ионита D-403
Производительность	1050 кг/год	-	-	-	-
Потребление воды	31,12 руб./м ³	10 л/кг	30 л/кг	0,31	0,93
Водоотведение	30,51 руб./м ³	10 л/кг	30 л/кг	0,31	0,92
Потребление электроэнергии	5 руб./кВт•ч	100 кВт/кг	10 кВт/кг	500,00	50,00
Реактивы:					
СО ₂	13 руб./л	-	25 л/кг	-	325,00
Сода	30 руб./кг	120 г/кг	-	3,60	-
Оксид алюминия	100 руб./кг	120 г/кг	-	12,00	-
Алюминий (металлический)	Невосполнимые потери, 150 руб./кг	150 г/кг	-	22,50	-
Сорбент D-403	Невосполнимые потери, стоимость 4000 руб./кг	-	5 кг/год	-	19,04
Гидроксид натрия	40 руб./кг	-	1 кг/кг	-	40,00
Подготовка растворов перед сорбцией	55 руб./кг	-	1 кг/кг	-	55,00
Количество обслуживающего персонала, чел.	-	15	12		
Годовой ФОТ	Средняя ЗП - 36 600 руб./мес.	549 000	439 200	522,86	418,29
Начисления на ФОТ	31,3 %от ФОТ	171 837	137 469,60	163,65	130,92
Итого				1225,23	1040,1

Выводы к главе 5

Проведено разделение галлия и алюминия на анионитах АН-31 и D-403 с использованием метода ионообменной хроматографии. Доля чистого анионного комплекса алюминия на выходе из колонки, заполненной D-403, составляет 16% и 14% в колонке, заполненной ионитом АН-31 от общего количества сорбированных ионов на втором участке. Для полного разделения галлат-ионов от алюминат-ионов на анионите D-403 потребуется не менее 4 циклов, на ионообменной смоле АН-31 - не менее 9 циклов.

На основании результатов исследований предложена модернизация существующей технологической схемы производства глинозема из бокситов по методу Байера с добавлением установки сорбционного извлечения галлия из оборотных растворов.

На основании полученных термодинамических данных был проведен расчет ионообменной установки. Согласно полученным данным оптимальной по рабочему расходу сорбента принята ионообменная установка с тремя секциями псевдооживленного слоя.

Проведен расчет установки со стационарным слоем анионита и установлено, что оптимальное количество колонн для сорбции - 4, время между переключениями 5 ч.

Проведен технико-экономический расчет технологического передела сорбционного извлечения галлия, где видно, что предложенный сорбционный метод не уступает по экономической эффективности существующему методу получения галлия на галламе алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Доказана принципиальная возможность селективного сорбционного извлечения галлия слабоосновным анионитом D-403. Результатами эксперимента подтверждена эквивалентность обмена гидроксо-ионов из фазы смолы на галлат-ионы из раствора.

На основании соответствия значений сорбции соответствующих ионов, рассчитанных экспериментально из учитывающего особенности ионного обмена линейного уравнения действующих масс, значениям предельной сорбции по сертификату и полной обменной емкости анионитов D-403 и АН-31, определенных в динамических условиях, установлена стехиометрия ионного обмена, характеризующая смену формы сорбируемых тетрагидроксогаллат-ионов из щелочных алюминатных растворов.

Значение предельной сорбции галлия в форме трехзарядного иона (гексагидроксогаллат-иона) хорошо согласуется с определенным в работе значением ПДОЕ анионита D-403 по ионам галлия, значением емкости анионита по сертификату и значением емкости по гидроксильным ионам, что подтверждает преобладание в поверхностном слое ионной формы $[Ga(OH)_6]^{3-}$ и не противоречит литературным данным о форме присутствия галлия в щелочных растворах в виде $[Ga(OH)_4]^-$.

На анионите АН-31 в твердой фазе ионообменной смолы галлий сорбируется в виде пентагидроксогаллат-ионов: полученные значения предельной сорбции $[Ga(OH)_5]^{2-}$ $8,26 \pm 0,42$ экв/кг удовлетворительно согласуются со значением полной статической обменной емкости анионита АН-31 по гидроксо-ионам $8,60 \pm 0,59$ экв/кг и данным сертификата (более $6,19$ экв/кг).

Рассчитанные константы и значения энергии Гиббса ионного обмена на слабоосновных анионитах, характеризующих характер связи сорбированных ионов галлия с твердой фазой ионообменных смол, коррелируют со значениями координационного числа гидроксокомплексов галлия.

Значения констант ионного обмена и энергий Гиббса на анионите D-403 для аниона $[Ga(OH)_6]^{3-}_{(s)}$ составляют $K=451 \pm 17$ и $\Delta_r G^0_{298} = -15,15 \pm 0,3$ кДж/моль, в то время как, для $[Ga(OH)_5]^{2-}_{(s)}$, сорбирующегося на АН-31, лишь $K=0,18 \pm 0,02$ и $\Delta_r G^0_{298} = 4,29 \pm 0,05$ кДж/моль, что указывает на более низкое химическое сродство комплексных ионов галлия к данной ионообменной смоле.

С помощью термодинамических расчетов установлено, что сорбируемый ион алюминия в слое Штерна-Гельмгольца ионита D-403 не изменяет своего координационного числа и заряда, тогда как во внутреннем электролите анионообменной смолы АН-31 претерпевает

изменения и соответствует форме пентагидроксоалюминат-ионов. Значения констант и энергий Гиббса ионного обмена составляют: $2,91 \pm 0,15$ кДж/моль для $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $3,17 \pm 0,05$ кДж/моль для $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$.

Отличие химических свойств алюминия и галлия, как и для большинства аналогичных закономерностей в группах, связаны с различием их электронного строения и ионных радиусов. С увеличением порядкового номера элементов в группе все больше проявляется как эффект экранирования наружных электронов уже заполненными электронными оболочками, так и эффект сжатия. Поэтому у галлия атомный (ионный) радиус оказывается несколько меньше атомного радиуса алюминия, что приводит к более высокой поляризующей способности, и как следствие, к увеличению заряда и координационного числа комплексного иона во внутреннем растворе электролита, по сравнению с ионами алюминия.

В силу более высокого химического сродства тетрагидроксогаллат ионов к твердой фазе смолы D-403 по сравнению с анионитом АН-31 обуславливает преимущества использования ионита D-403 в процессе сорбционного извлечения галлия и отделения его от сопутствующих компонентов.

В ходе эксперимента по сорбции галлия на ионообменной смоле D-403 при увеличении содержания алюминия в растворе вплоть до соотношения к галлию 120:1, характерное для технологических алюминатных щелочных растворов, не наблюдается извлечение тетрагидроксоалюминат-ионов в твердую фазу анионита. Химическое сродство комплексных ионов галлия к твердой фазе смолы D-403 выше сродства хромат- и ванадат-ионов, являющихся характерными примесными компонентами обратных щелочных технологических растворов. На основании термодинамических величин ионного обмена определен ряд сорбционной способности анионов металлов из щелочных растворов:

Анион	GeO_3^{2-}	$[\text{Ga}(\text{OH})_6]_{(s)}^{3-}$	CrO_3^{2-}	VO_4^{3-}	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
$-\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль	$19,0 \pm 0,5$	$15,2 \pm 0,3$ $15,0 \pm 0,4^*$	$9,4 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,2$	$3,78 \pm 0,2$	$2,91 \pm 0,15$
*в присутствии 0,12 моль/л алюминат-ионов						

Определена лимитирующая стадия ионообменного процесса, являющаяся внешней диффузией через пленку раствора, прилегающей к твердой фазе ионообменной смолы. Вычисленное значение энергии активации процесса $19,00 \pm 0,95$ кДж/моль характеризует диффузионное сопротивление неорганических ионов больших геометрических размеров, к которым относится тетрагидроксогаллат-ион.

В качестве десорбирующих агентов апробированы растворы NaOH, 0,5 и 2 моль/л; NaCl 5 % и 25 %; HCl 2 н.; HNO₃ 2 н.; H₂SO₄ 2 н. в динамических условиях. Согласно результатам эксперимента, десорбция серной кислотой проходит лучше, чем соляной и азотной. Степень извлечения галлия из анионита D-403 составляет более 95 %. Десорбция хлоридом натрия протекает не эффективно: значительное повышение концентрации соли приводит к увеличению степени извлечения с 78 до 85 %. Наиболее эффективным элементом является раствор гидроксида натрия концентрацией 2 моль/л, обеспечивающий степень извлечения галлия 98 %.

Сорбционное отделение галлия от алюминия проведено методом ионообменной хроматографии, позволяющей за 4 цикла сорбция-десорбция провести полное разделение галлия и алюминия на анионите D-403 и за 9 циклов – на АН-31.

На основании полученных экспериментальных данных и заданных технологических характеристик рассчитаны параметры односекционной и многосекционной ионообменных установок непрерывного действия с псевдооживленным слоем: с учетом высоты псевдооживленного слоя каждой секции 0,1 м анионита рассчитанное количество секций составило 3 шт. для выделения галлия из алюминатного раствора на анионите D-403.

Представлена принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения галлия из оборотных растворов производства глинозема из бокситов по методу Байера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benedicto A. Gallium sorption on montmorillonite and illite colloids: Experimental study and modeling by ionic exchange and surface complexation / A. Benedicto, C. Degueldre, T. Missana // *Applied Geochemistry*. - 2014. - Vol. 40. - P. 43-50;
2. Wei-Lung C. Removal of gallium ions from aqueous solutions using tea waste by adsorption / C. Wei-Lung, W. Chih-Ta, H. Yen-Hsiang // *Fresenius Environmental Bulletin*. - 2010. - Vol. 19. - №12. - P. 2848-2856;
3. Ларичкин Ф.Д. Состояние и перспективы российского и мирового рынка галлия / Ф.Д. Ларичкин, А.Е. Череповицын, В.Д. Новосельцева и др. // *Известия уральского государственного горного университета*. - 2017. - Т.4. - № 48. - С. 108-114;
4. Водолазов Л.И. Сорбционное извлечение галлия из щелочных растворов глиноземного производства / Л.И. Водолазов, Т.В. Молчанова, Д.И. Смирнов // *Журнал прикладной химии*. - 1995. - Т. 68. - Вып. 2. - С. 218-223;
5. Zhuo Z. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review / Z. Zhuo, Y. Yongxiang, X. Yanping et al. // *Hydrometallurgy*. - 2012. - Vol. 125-126. - P. 115-124;
6. Pesavento M. Separation of gallium by an anion exchange resin loaded with a sulphonated azo dye / M. Pesavento, T. Soldi, A. Profumo et al. // *Talanta*. - 1992. - Vol. 39. - № 8. - P. 943-951;
7. Bermejo-Barrera P. Separation of gallium and indium from ores matrix by sorption on Amberlite XAD-2 coated with PAN / P. Bermejo-Barrera, N. Martinez-Alfonso, A. Bermejo-Barrera // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. - 2001. - Vol. 369. - P. 191-194;
8. Koshima H. Adsorption of iron(III), gold(III), gallium(III), thallium(III) and antimony(V) on Amberlite XAD and Chelex 100 resins from hydrochloric acid solution / H. Koshima // *Analytical sciences*. - 1986. - Vol. 2. - P. 255-260;
9. Butcher T. Gallium / Butcher T., Brown T. // *Critical Metals Handbook, First Edition*. - 2014. - P. 150-175;
10. Логинова И.В. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Д.А. Рогожников и др. // Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ. - 2016. - 253 с.;
11. Okudan M.D. Recovery of Gallium and Aluminum from Electrofilter Dust of Alumina Calcination Plant in Bayer Process / Okudan M.D., Akcil A., Tucuk A. et al. // *Separation Science and Technology*. - 2015. - Vol. 50. - № 16. - P. 2596-2605;

12. Thanh Luong H.V. Flotation separation of gallium from aqueous solution – Effects of chemical speciation and solubility / Thanh Luong H.V., Liu J.C. // *Separation and Purification Technology*. - 2014. - Vol. 132. - P. 115-119;
13. Foley N.K. Gallium / Foley N.K., Jaskula B.W., Kimball B.E. et al. // *Critical mineral resources of the United States-Economic and environmental geology and prospects for future supply* [электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/pp1802H>;
14. Harrower M. Consumer Markets and Minor Metals [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.indium.com/metals/gallium/>;
15. Наумов А.В. Обзор мирового рынка галлия // *Известия вузов. Цветная металлургия*. - 2005. - № 3. - С. 14-21;
16. De Gruyter W. Concise encyclopedia chemistry / De Gruyter W., Eagleson M., Jakubke H.D. et al. // New York, N.Y: De Gruyter. -1994. - 1201 p.;
17. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. - 1976. - Vol. 32. - № 5. - P. 751–767;
18. Burton J.D. Gallium / Burton J.D., Culkin F. // *Handbook of geochemistry*. - 1978. - Vol. 2. - Pt. 3. - P. 32-37;
19. Wood S.A. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium, and scandium / Wood S.A., Samson I.M. // *Ore Geology Reviews*. - 2006. - Vol. 28. - № 1. - P. 57-102;
20. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases // *Journal of the American Chemical Society*. - 1963. - Vol. 85. - № 22. - P. 3533-3539;
21. Emsley J. Nature's building blocks // *An A–Z guide to the elements*. Oxford: Oxford University Press. - 2001. - 538 p.;
22. Mielke J.M. Composition of the Earth's crust and distribution of the elements, in *International Association of Geochemistry and Cosmochemistry // Review of research on modern problems in geochemistry*. - 1979. - Vol. 16. - P. 13-39;
23. McLennan S.M. Geochemistry of sediments / McLennan S.M., Murray R.W. // *Encyclopedia of geochemistry*. - 1999. - P. 282-292;
24. Tervek R.W. Gallium - An overview, markets, supplies and occurrence / Tervek R.W., Fay J.E. // *Exploration in the North American Cordillera - Proceedings of a symposium jointly sponsored by the Association of Exploration geochemists and the Cordilleran Section, Geological Association of Canada, University of British Columbia*. - 1986 - P. 209-212;

25. Rytuba J.J. Hydrothermal enrichment of gallium in zones of advanced argillic alteration / Rytuba J.J., John D.A., Foster A. et al. [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://pubs.usgs.gov/bul/b2209/>;
26. Frimmel H.E. PanAfrican tectonism and the genesis of base metal sulfide deposits in the northern foreland of the Damara orogen / Frimmel H.E., Deane J.G., Chadwick P.J. // Carbonate-hosted lead-zinc deposits. - 1996. - Vol. 75. - № 4. - P. 204-217;
27. Barton P.B. Chalcopyrite disease in sphalerite / Barton P.B., Bethke P.M. // Pathology and epidemiology: American Mineralogist. - 1987. - Vol. 72. - № 5. - P. 451-467;
28. Dutrizac J.E. Host minerals for the gallium-germanium ores of the Apex Mine / Dutrizac J.E., Jambor J.L., Chen T.T. // Utah: Economic Geology. - 1986. - Vol. 81. - P. 946-950;
29. Bernstein L.R. Germanium crystal chemistry in hematite and goethite from the Apex Mine, Utah, and some new data on germanium in aqueous solution and in stottite / Bernstein L.R., Waychunas G.A. // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1987. - Vol. 51. - № 3. - P. 623-630;
30. Moskalyk R.R. Gallium - The backbone of the electronics industry // Minerals Engineering. - 2003. - Vol. 16. - № 10. - P. 921-929;
31. Cook N.J. Trace and minor elements in sphalerite / Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A. et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2009. - Vol. 73. - № 16. - P. 4761-4791;
32. Overview of operations with a section on the zinc business and the rare metals business. Japan's largest zinc smelting plant [электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.dowa.co.jp/en/jigyō/metalmine_summary.html;
33. Jaskula B.W. Gallium [электронный ресурс]. Режим доступа: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/myb1-2011-galli.pdf>;
34. Freyssinet P. Ore-forming processes related to lateritic weathering / Freyssinet P., Butt C.R.M., Morris R.C. et al. // Economic Geology. - 2005. - P. 681-722;
35. Bárdossy G. Lateritic bauxites / Bárdossy G., Aleva G.J.J. // New York, N.Y.: Elsevier Science Ltd. - 1990. - 624 p.;
36. Schroll E. Gallium-Element and geochemistry // Encyclopedia of geochemistry. -1999. - P. 257-259;
37. Bray E.L., Bauxite and alumina // U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries. - 2013. - P. 26-27;
38. Bogatyrev B.A. Bauxite provinces of the world / Bogatyrev B.A., Zhukov V.V. // Geology of Ore Deposits. - 2009. - Vol. 51. - № 5. - P. 339-355;

39. Dittrich T. Gallium in bauxite deposits / Dittrich T., Seifert T., Gutzmer J. // *Mineralogical Magazine, Goldschmidt Conference Abstracts*. - 2011. - Vol. 75. - № 3. - 765 p.;
40. Bray E.L. Bauxite and alumina // *Metals and minerals: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2011. - 2012*. - Vol. 1. - P. 10.1-10.13;
41. Геологическая служба США, годовой отчет [электронный ресурс]. Режим доступа: www.usgs.gov.us;
42. Мировой рынок галлия [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.cmmarket.ru/markets/gaworld.htm>;
43. Jing N. Current Climate and Future Prospects for the Gallium Market [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://conferences.metal-pages.com/papers/electronic-metals-2012/>;
44. Jie Z. Gallium Arsenide industry development study [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://conferences.metal-pages.com/papers/electronic-metals-2012/>;
45. Цветные металлы. Рынки, цены, тенденции. Аналитика [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.infogeo.ru/>;
46. Обзор рынка солнечных фотоэлементов на некремниевой основе и материалов для их производства в мире [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.infomine.ru/research/38/464>;
47. Наумов А.В. Современное состояние и перспективы мирового производства и рынка галлия / Наумов А.В., Матсон С.А. // *Известия вузов. Цветная металлургия*. - 2011. - № 3. - С. 32-43;
48. Cheremisina O.V. Current state of the World's production of gallium / Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N. // *Innovations in Geology, Mining, Processing, Economics, Safety and Environmental Management*. - 2018. - Vol. 1. - P. 294-300;
49. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. // М.: Металлургия. - 1973. - 392 с.;
50. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов // М.: Высшая школа. - 1976. - Т. 1. - 368 с.;
51. Нижник А.Т. Исследование влияние некоторых примесей на процесс цементации галлия амальгамой натрия / Нижник А.Т., Шехтер З.В. // *Журнал прикладной химии*. - 1962. - Т. 35. - С. 295;
52. Федоров П.И. Химия галлия, индия и таллия / Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. // Новосибирск: Наука. - 1977. - 224 с.;
53. Крутяков Ю.А., Наука и техника: Химия [электронный ресурс]. Режим доступа: http://bruma.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/GALLI.html;

54. Zhan L. Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes / Zhan L., Xia F., Ye Q. et al. // *Journal of Hazardous Materials*. - 2015. - № 299. - P. 388-394;
55. Sethurajana M. Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review / Sethurajana M., van Hullebuscha E. D., Fontanac D. et al. // *Critical reviews in environmental science and technology*. - 2019. - Vol. 49. - Issue 3. - P. 212-275;
56. Akcil A. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants- a review / Akcil A., Erust C., Gahan C.S. et al. // *Waste Management*. - 2015. - Vol. 45. - P. 258–271;
57. Lee H.S. A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap / Lee H.S., Nam C.W. // *Hydrometallurgy*. - 1998. - № 49. - Issue 1. - P. 125-133;
58. Chen W.T. Recovery of gallium and arsenic from gallium arsenide waste in the electronics industry / Chen W.T., Tsai L.C., Tsai, F.C. et al. // *CLEAN-Soil, Air, Water*. - 2012. - Vol. 40. - Issue 5. - P. 531-537;
59. Hu S.H. Resource recycling of gallium arsenide scrap using leaching-selective precipitation / Hu S.H., Xie M.Y., Hsieh Y.M. et al. // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. - 2015. - Vol. 34. - Issue 2. - P. 471-475;
60. Ueberschaar M. Challenges for critical raw material recovery from WEEE-The case study of gallium / Ueberschaar M., Otto S.J., Rotter V.S. // *Waste Management*. - 2017. - № 60. - P. 534-545;
61. Zhang L. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment / Zhang L., Xu Z. // *Journal of Cleaner Production*. - 2016. - Issue 127, - P. 19-36;
62. Бусыгина Н.С. Закономерности экстракции индия и галлия из кислых сульфатных растворов фосфорорганическими кислотами / Бусыгина Н.С., Травкин В.Ф., Глубоков Ю.М. // *Современные наукоемкие технологии*. - 2005. - № 3. - С. 34-35;
63. Liu F. Extraction of gallium and germanium from zinc refinery residues by pressure acid leaching / Liu F., Liu Z., Li Y. et al. // *Hydrometallurgy*. - 2016. - Vol. 164. - P. 313-320;
64. Liu F. Extraction of Ga and Ge from zinc refinery residues in H₂C₂O₄ solutions containing H₂O₂ // Liu F., Liu Z., Li Y. et al. / *International Journal of Mineral Process*. - 2017. - Vol. 163. - P. 14-23;

65. Depuydt B. Germanium: from the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers / Depuydt B., Theuwis, A., Romandic I. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. - 2006. - Vol. 9. - Issues 4-5. - P. 437-443;

66. Tyszczyk K., Korolczuk M., Grabarczyk M. Application of gallium film electrode for elimination of copper interference in anodic stripping voltammetry of zinc / Tyszczyk K., Korolczuk M., Grabarczyk M. // *Talanta*. - 2007. Vol. 71. - Issue 5. - P. 2098-2101;

67. Rao S. Selective extraction of zinc, gallium, and germanium from zinc refinery residue using two stage acid and alkaline leaching / Rao S., Wanga D., Liua Z. et al. // *Hydrometallurgy*. - 2019. - № 183. - P. 38-44;

68. Harbuck D.D. Increasing germanium extraction from hydrometallurgical zinc residues // *Mining, Metallurgy & Exploration*. - 1993. - Vol. 10. - Issue 1. - P. 1-4;

69. Kul M. Recovery of germanium and other valuable metals from zinc plant residues / Kul M., Topkaya Y. // *Hydrometallurgy*. - 2008. - Vol. 92. - Issues 3-4. - P. 87-94;

70. Wardell M.P. Acid leaching extraction of Ga and Ge / Wardell M.P., Davidson C.F. // *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. - 1987. - Vol. 39. - Issue 6. - P. 39-41;

71. Nusen S. Recovery of germanium from synthetic leach solution of zinc refinery residues by synergistic solvent extraction using LIX 63 and Ionquest 801 / Nusen S., Zhu Z., Chairuangstri T. et al. // *Hydrometallurgy*. - 2015. - Vol. 151. - P. 122-132;

72. Zhang L. Comparison of ultrasonic-assisted and regular leaching of germanium from by-product of zinc metallurgy / Zhang L., Guo W., Peng J. et al. // *Ultrasonics Sonochemistry*. - 2016. - Vol. 31. - P. 143-149;

73. Hurşit M. Dissolution kinetics of smithsonite ore as an alternative zinc source with an organic leach reagent / Hurşit M., Laçin O., Saraç H. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. - 2009. - Vol. 40. - Issue 1. - P. 6-12;

74. Chan L.T. Gallium resources, extraction, application and supply and demand situation at home and abroad - Feasibility Study on Extraction of Gallium from Panzhihua Mine // *Iron Steel Vanadium Titanium*. - 1992. - Vol. 13. - Issue 2. P. 44-49;

75. Ding M. Gallium Extraction from Extracting Vanadium Tailing Slag [электронный ресурс]. Режим доступа: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/493/1/012115>;

76. Guo H.J. Extracting Ga from V-leaching slag by chloridizing roasting / Guo H.J., Lin J., Zhou R.Z. // *Iron Steel Vanadium Titanium*. - 1994. - Vol. 15. - № 1. - P. 49-52;

77. Li H. Experimental study on extracting Ga alkaline leaching from Ga-containing V-leached residue / Li H., Li J.J. // *Iron Steel Vanadium Titanium*. - 1993. - Vol. - 14. - № 4. - P. 22-27;

78. Guo H.J., Zhou R.Z., Lin Z.C. et al. Extracting Ga from V- leaching slag by smelting reduction / Guo H.J., Zhou R.Z., Lin Z.C. et al. // *Iron Steel Vanadium Titanium*. - 1993. - Vol. 14. - № 4. - P. 67-74;
79. Chen S.F. Extraction of Metallic Gallium from vanadium residue disposed in Panzhihua Iron & Steel // *Iron Steel vanadium titanium*. - 1994. - Vol. 15. - № 1. - P. 49-52;
80. Wang J.C.. Production process and use of Gallium // *Sichuan Nonferrous Metals*. - 2003. - Vol. 4. - P. 14-19;
81. Gao L., Shi Z., Yin S.B. et al. Comparative study on the recovery of gallium from V-recovering tailing slag / Gao L., Shi Z., Yin S.B. et al. // *Mining & metallurgy*. - 2014. - Vol. 23. - Issue 3. - P. 73-76;
82. Краснов О.С. Оценка перспектив извлечения ценных цветных и редких металлов из золо-шлаковых отвалов энергетических предприятий Кемеровской области. / Краснов О.С., Салихов В.А. // *Проблемы развития минерально-сырьевого и топливно-энергетического комплексов России*. - 2013. - Т. 201. - С. 191-195;
83. Арбузов С.И. Редкие элементы в углях Кузбасса / Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А. и др. // Кемерово: Кемеровский полиграфкомбинат. - 1999. - 248 с.;
84. Скурский М.Д. Недра Земли // Кемерово: Кузбассвузиздат. - 2006. - 880 с.;
85. Салихов В.А. Геолого-экономическая и экономическая (стоимостная) оценка цветных и редких металлов, содержащихся в углях и золо-шлаковых отходах углей // *Вестник Томского государственного университета. Экономика*. - 2014. - №1 (25). - С. 123-138;
86. Morgan G. Recent researches on certain of the rarer elements / Morgan G., Chem T.J. // *Journal of the Chemical Society*. - 1935. - P. 554-570;
87. Schreiter W. Beryllium, Bor, Cesium, Gallium, Germanium, Hafnium // *Scltenc Metalle*. - 1963. - Vol. 1. - P. 143-152;
88. Еремин Н.И. Исследования по электрохимическому получению галлия / Еремин Н.И., Гуськова В.М. // *Журнал прикладной химии*. - 1960. - Т. 33. - С. 157-162;
89. Зеликман А.Н. *Металлургия редких металлов* / Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. // М.: *Металлургия*. - 1991. - 432 с.;
90. Абишева З.С. Кислотно-экстракционная технология извлечения галлия из золы уноса от сжигания энергетических углей / Абишева З.С., Блайда И.А., Пономарева Е.И. // *Цветные металлы*. - 1994. - №3. - С. 36-38;

91. Хатин Г.Д. Экстракция галлия из щелочных растворов N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β,β -дигидрокси-этиламино / Хатин Г.Д., Букин В.И., Ситдикова Ю.С. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. - 2003. - № 6. - С. 120-128;
92. Nayak S. Studies on extraction of gallium (III) from chloride solution using Cyphos IL 104 and its removal from photodiodes and red mud / Nayak S., Devi N. // Hydrometallurgy. - Vol. 171. - P. 191-197;
93. Гасанов З.Г. Влияние ванадия на извлечение галлия из алюминатных растворов на галламном электроде // Материалы конференции молодых научных сотрудников ИНФХ АН Азерб. ССР. - 1985. - С. 13-14;
94. Гольман А.М. Ионная флотация // М.: Недра. - 1982. - 142 с.;
95. Дубровин П.В. Определение оптимальных условий флотационного выделения металлов из растворов выщелачивания / Дубровин П.В., Мальцев Г.И., Набойченко С.С. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. - 2006. - № 6. - С. 4-7;
96. Roosen J. Chemical immobilization of 8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinoline on chitosan-silica adsorbent materials for the selective recovery of gallium from Bayer liquor / Roosen J., Mullens S., Binnemans K. // Hydrometallurgy. - Vol. 171. - P. 275-284;
97. Jankovský O. Highly selective removal of Ga^{3+} ions from $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ mixtures using graphite oxide / Jankovský O., Šimek P., Klímová K. et al. // Carbon. - 2015. - № 89. - P. 121-129;
98. Tertre E. Rare earth element sorption by basaltic rock: Experimental data and modeling results using the "Generalised Composite approach" / Tertre E., Hofmann A., Berger G. // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2008. - № 72. - P. 1043-1056;
99. Das N. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview / Das N., Das D. // Journal of rare earths. - 2013. - Vol. 3. - № 10 - P. 933-943;
100. Recep A. Removal of radioactive elements from aqueous solutions by adsorption onto polyacrylamide-expanded perlite: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study // Desalination and Water Treatment. - 2013. - P. 1-8;
101. Tertre E. Experimental sorption of Ni^{2+} , Cs^{+} and Ln^{3+} onto a montmorillonite up to 150°C / Tertre E., Berger G., Castet S. et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2005. - Vol. 69. - № 21. - P. 4937-4948;
102. Зеленцов В.И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия фтор / Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. // Электронная обработка материалов. - 2012. - Т.48. - Вып. 6. - С. 65-73;

103. Анионит D-403 [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://granion-spb.ru/produktsiya/granion-sp-3-d-403.htm>;
104. Ионообменные смолы: технические характеристики основных марок [электронный ресурс]. Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=5865&cat_id=5&page_id=3;
105. Дымов А.М. Аналитическая химия галлия / Дымов А.М., Савостин А.П. // М.: Наука. - 1958. - 257 с.;
106. Рентгенофлуоресцентный спектрометр Epsilon-3 [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.panalytical.com/Epsilon-3.htm>;
107. Донских В.А. Рентгенофлуоресцентное определение металлов в сточных и промышленных водах различного состава / Донских В.А., Черемисина О.В., Эль Салим С.З. и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно технический журнал). - 2015. - Вып. 7. - С. 606-615.;
108. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200018359>;
109. ГОСТ 10898.2-74 Иониты. Метод определения насыпной массы [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200018361>;
110. ГОСТ 20255.2-89 Иониты. Методы определения динамической обменной емкости [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200018373>;
111. Миронов И.В. Влияние среды и комплексообразование в растворах электролитов // Новосибирск: ИНХ СО РАН. - 2003. - 239 с.;
112. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин / Равдель А.А., Пономарева А.М. // СПб.: Иван Федоров. - 2003. - 240 с.;
113. Ponomareva M.A. Sorption of Anionic Complexes of Lanthanum on Weakly Basic Anion Exchanger D-403 / Ponomareva M.A., Cheremisina O.V., Sagdiev V.N. // International Journal of Applied Engineering Research. - 2016. - Vol. 11. - № 9. - P. 6214-6218;
114. Ponomareva M.A. Prospects of rare elements sorptive recovery and ion-exchange separation from complex salt solutions / Ponomareva M.A., Cheremisina O.V., Sagdiev V.N. // 6th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM. - 2016. - Book 1. - Vol. 2. - P. 1175-1182;
115. Sagdiev V.N. Process of extraction of gallium from technological solutions with the use of ion exchange resins / Sagdiev V.N., Cheremisina O.V., Ponomareva M.A. et al. // Metallurgist. - 2019. - Vol. 63. - № 1. - P. 206-214;

116. Cheremisina O.V. Sorption recovery of gallium and aluminum from alkaline solutions on an AN-31 anion exchanger / Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. - 2017. - Vol. 58, - Issue 4. - P. 365-372;

117. Резник А.М. Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия / Резник А.М., Пономарева Е.И., Силаев Ю.Н. // Алма Ата: Наука. - 1985. - 184 с.;

118. Смирнов Д.И. Сорбционное выщелачивание скандия из красных шламов / Смирнов Д.И., Молчанова Т.В., Водолазов Л.И. // Цветные металлы. - 1995. - № 10. - С. 44-46;

119. Романов Г.А., Копылова Е.А., Зазубин А.И., Никольская М.П. // Тр. института металлургии и обогащения АН КазССР. - 1975. - Вып. 50. - С. 13-22;

120. Довбыш Н.Г. Гидратация гидроксокомплексов алюминия (III) и галлия (III) / Довбыш Н.Г., Сазонов А.М., Волохов Ю.А. и др. // Журнал физической химии. - 1978. - Т. 52. - Вып. 11. - С. 2736-2739;

121. Chretien A. Compt. rend / Chretien A. Biszot D. // Academic Science. - 1968. - Vol. 266. - № 25. - P. 1688-1690;

122. Черемисина О.В. Сорбция галлия и алюминия на слабоосновном анионите / Черемисина О.В., Сагдиев В.Н. // Технологии и инновации. НЕДЕЛЯ НАУКИ VI научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых, приуроченная к 100-летию проф. кафедры органической химии СПбГТИ(ТУ) О.Ф. Гинзбурга. - 2016. - С. 23;

123. Черемисина О.В. Сорбция галлия и алюминия на слабоосновном анионите / Черемисина О.В., Сагдиев В.Н. // Проблемы недропользования. - 2016. - Ч. 2. - С. 236;

124. Черемисина О.В. Сорбционное извлечение галлия на слабоосновном ионите / Черемисина О.В., Пономарева М.А., Сагдиев В.Н. // Наука и инновации в технических университетах. Сборник тезисов двенадцатого форума студентов аспирантов и молодых ученых. - 2018. - С. 58-60;

125. Литвинова Т.Е., Черемисина О.В., Сагдиев В.Н. Способ разделения галлия и алюминия на слабоосновном анионите D-403 из щелочных растворов. Патент на изобретение № 2667592 от 3.10.2018;

126. Костромитина Е.С. Сорбция ванадатов и хроматов из щелочных растворов на слабоосновном ионите / Костромитина Е.С., Черемисина О.В., Пономарева М.А. и др. // Наука и инновации в технических университетах. Сборник тезисов двенадцатого форума студентов аспирантов и молодых ученых. - 2018. - С. 117-118;

127. Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. // Л.: Химия. - 1970. - 336 с.;

128. Чистяков А.А. Гидрометаллургический способ получения чистых оксидов цинка и германия из шлака медно-свинцового производства / Чистяков А.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. - 2008. - № 5. - С. 34-37;

129. Чистяков А.А. Сорбция алюмината из щелочных растворов на анионите D-403 / Чистяков А.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. // Журнал физической химии. - 2011. - № 11. - С. 2137-2141;

130. Черемисина О.В. Кинетические закономерности ионного обмена тертагидроксогаллат-ионов на слабоосновном анионите из щелочных растворов / Черемисина О.В., Пономарева М.А., Сагдиев В.Н. и др. // Естественные и технические науки. - 2019. - № 3. - С. 33-41;

131. Борисов Г.С. Основные процессы и аппараты химической промышленности: пособие по проектированию / Борисов Г.С., Брыков В.П., Дытнерский Ю.И. // М.: Химия. - 1991. - 2 изд. - 496 с.

132. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии // М.: Металлургия. - 1982. -183 с.;

133. Грацерштейн И.М. Техничко-экономическое проектирование предприятий цветнойметаллургии / Грацерштейн И.М., Кульницкий Л.С.// М.: Металлургия. - 1981. - 248 с.