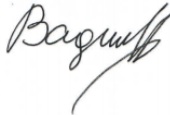


На правах рукописи

САГДИЕВ Вадим Насырович



**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ
АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ**

*Специальность 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких
металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет"

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Черемисина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Бушуев Николай Николаевич

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры общей и неорганической химии

Украинцев Илья Валерьевич

кандидат химических наук, АО «Научно-проектное объединение «РИВС», директор департамента гидрометаллургии

Ведущая организация - ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита диссертации состоится 28 ноября 2019 г. в 12 ч 30 мин на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Санкт-Петербургского университета по адресу: 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, дом 2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru

Автореферат разослан «27» сентября 2019 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Значительная часть редких и рассеянных элементов в земной коре содержится в количествах порядка тысячных процента. Находясь в 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.

Методики извлечения галлия, который является побочным продуктом, подбираются таким образом, чтобы не нарушать технологических схем получения алюминия. Существуют два способа переработки алюминиевых руд – способ Байера и способ спекания бокситовой или нефелиновой руды с содой. В обоих способах переработки галлий ведет себя подобно алюминию и при выщелачивании переходит в раствор в виде растворимого тетрагидроксикомплекса.

Дальнейшая переработка оборотных щелочных растворов затруднена из-за низкой концентрации галлия, значительно большей концентрации алюминия и присутствия примесных элементов. В зависимости от способов производства галлия его извлечение возможно непосредственно из технологических растворов или из галлийсодержащих концентратов.

Существует несколько методов извлечения галлия из сложносолевых технологических растворов, среди которых

наиболее перспективным является сорбционный способ концентрирования металла ионообменными смолами. Использование данного метода обеспечивает первичное концентрирование соединений галлия из различных по составу и происхождению технологических растворов и промышленных продуктов, и очистку от сопутствующих компонентов.

Эффективная сорбция галлия из щелочных технологических растворов достигается избирательным поглощением анионообменными смолами и элюированием из твердой фазы смолы с использованием селективных агентов.

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 фазами и селективность сорбции данным ионитом.

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

В работе были поставлены следующие 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 хромат- и ванадат-ионов 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.

Научная новизна исследований:

Получены термодинамические данные по сорбции гидроксокомплексов галлия и алюминия на слабоосновных 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 на 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 аппаратурно-технологическая схема, позволяющая адаптировать предложенные технические решения применительно к существующему производственному комплексу получения глинозема.

Теоретическая и практическая значимость:

- обоснован выбор селективных анионитов в процессе сорбции комплексных ионов редких металлов;
- предложен метод извлечения анионных гидроксокомплексов галлия из щелочных алюминатных растворов на анионите D-403;

• методом фронтального варианта ионообменной хроматографии установлена возможность отделения галлат-ионов от хромат-, ванадат- и алюминат-ионов на анионите D-403.

Методология и методы исследований.

Термодинамическое описание изотермы сорбции галлат-ионов проведено путем линейаризации модифицированного уравнения Лэнгмюра. В работе использованы современные методы химического и физико-химического анализа: рентгенофлуоресцентный, спектрофотометрический, рН-метрический, а также кислотно-основное титрование для определения концентраций анионов в исходных и равновесных модельных растворах.

Положения, выносимые на защиту:

1. 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

2. 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.

Апробация работы:

Основные результаты работы представлялись на конференциях:

1. 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» (с международным участием). г. Санкт-Петербург, 2016;
2. Международный форум-конкурс молодых ученых «Проблемы недропользования». г. Санкт-Петербург, 2016;
3. 57th students scientific session. Krakow, 2016;

4. 12th Freiberg-St. Petersburg Colloquium of young Scientists. Freiberg, 2017;

5. 12 всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах». г. Санкт-Петербург, 2018;

6. XXVI международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». г. Москва, 2019.

Публикации: По материалам диссертации опубликованы 5 статей, из них 2 в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 статья в международной базе цитирования Scopus, тезисы 4 докладов и один патент.

Объем и структура работы: Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и библиографического списка, включающего 133 наименований. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 33 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и решаемые задачи, сформулированы положения, выносимые на защиту, представлена научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 представлен анализ литературы о сырьевых источниках галлия, применении галлия и его соединений. Проведена оценка мирового рынка и производства галлия. Рассмотрены различные технологии производства галлия, в том числе сорбционные способы концентрирования и извлечения. Проведен анализ термодинамических теорий описания сорбционных равновесий.

В главе 2 описаны объекты и методы исследований, методики проведения экспериментов, а также приведены характеристики анионитов D-403 и АН-31. Представлена разработанная термодинамическая модель описания ионообменных равновесий.

В главе 3 приведены результаты экспериментального определения степени извлечения галлия слабоосновными ионообменными смолами. Проведено термодинамическое описание изотер сорбции анионных гидроксокомплексов галлия и алюминия на ионообменных смолах АН-31 и D-403, хромат- и ванадат-ионов на анионите D-403, в том числе, в совместном присутствии,

получены значения предельной сорбции анионитов, констант ионообменного равновесия и энергий Гиббса ионного обмена.

Представлены экспериментальные результаты, определяющие режим десорбции галлат-ионов из ионообменной смолы D-403.

В главе 4 проведены исследования по кинетике сорбции галлат-ионов на анионите D-403 при температурах 298, 308, 318 и 328 К. Определена лимитирующая стадия ионообменного процесса – внешняя диффузия через пленку раствора, прилегающей к твердой поверхности ионообменной смолы, что доказывается линейной зависимостью $\ln(1-F(t)) = -k \cdot t$, 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.

В главе 5 описаны результаты сорбционного отделения галлия от алюминия методом ионообменной хроматографии.

На основании полученных экспериментальных данных и заданных технологических характеристик рассчитаны параметры односекционной и многосекционной ионообменных установок непрерывного действия с псевдооживленным слоем.

В заключении приведены выводы о принципиальной возможности использования анионита D-403 в процессах концентрирования и извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов на основании полученных экспериментальных данных, подтвержденных рассчитанными термодинамическими характеристиками сорбции анионных комплексов галлия, алюминия, ванадия и хрома. По значениям энергии Гиббса ионообменных равновесий представлен ряд сорбируемости различных анионных форм металлов, позволяющий прогнозировать процесс извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов на анионитах D-403 и АН-31. В качестве десорбирующего агента рекомендовано использование раствора гидроксида натрия концентрацией 2 моль/л, обеспечивающего степень извлечения галлия 98 %.

Основные результаты исследований отражены в следующих защищаемых положениях.

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

Для определения сорбционных характеристик ионообменных смол D-403 и АН-31 были определены величины полной обменной динамической емкости (ПДОЕ) и динамической обменной емкости до проскока (ДОЕ). Выходные кривые представлены на рисунке 1.

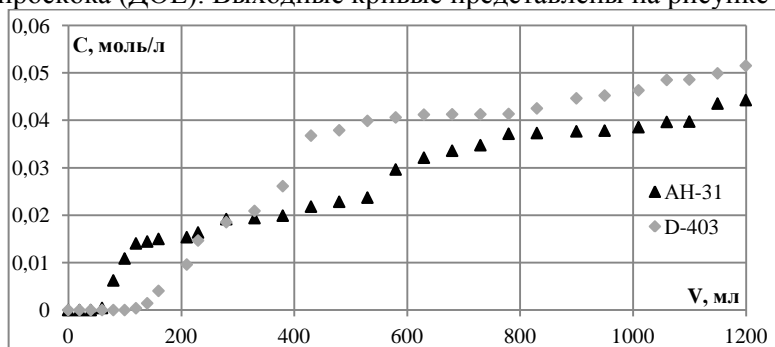


Рисунок 1 - Выходные кривые сорбции галлат-иона на ионитах АН-31 и D-403

Для анионита D-403 значение ДОЕ составило 7,6 г галлия на 1 кг сухой смолы, ПДОЕ – 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. 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.

Изотермы сорбции гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов на анионите АН-31 представлены на рисунке 2.

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 рассмотрели сорбцию всех возможных анионных форм данных элементов: $[\text{Me}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Me}(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{Me}(\text{OH})_6]^{3-}$.

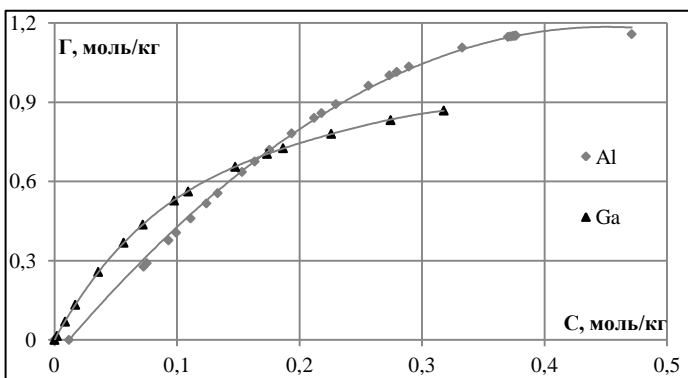
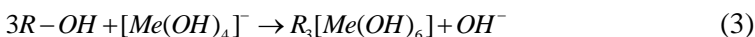
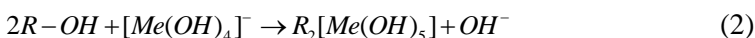


Рисунок 2 - Изотермы сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионите АН-31

Процесс ионного обмена тетрагидроксигаллат- и тетрагидроксиалюминат-ионов с изменением формы сорбируемых ионов выразили следующими уравнениями (1-3), моделируя увеличение координационного числа в силу роста межионного взаимодействия во внутреннем электролите твердой фазы ионообменной смолы:



Для реакций ионного обмена, используя закон действующих масс, выразили значения констант ионообменных равновесий (4-6):

$$K = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_4]^-} \cdot a_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-} \cdot a_{[Me(OH)_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_4]^-} \cdot [OH^-] \cdot \gamma_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-} \cdot [Me(OH)_4]^- \cdot \gamma_{[Me(OH)_4]^-}}, \quad (4)$$

$$K = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_5]^{2-}} \cdot a_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-}^2 \cdot a_{[Me(OH)_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_5]^{2-}} \cdot [OH^-] \cdot \gamma_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-} \cdot [Me(OH)_4]^- \cdot \gamma_{[Me(OH)_4]^-}}, \quad (5)$$

$$K = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_6]^{3-}} \cdot a_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-}^3 \cdot a_{[Me(OH)_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[Me(OH)_6]^{3-}} \cdot [OH^-] \cdot \gamma_{OH^-}}{\Gamma_{OH^-} \cdot [Me(OH)_4]^- \cdot \gamma_{[Me(OH)_4]^-}}, \quad (6)$$

где K - константа ионообменного равновесия;

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

$\Gamma_{[Me(OH)_4]^-}$ - значения концентраций анионов в фазе ионита, моль/кг;
 Γ_{OH^-} - равновесное количество свободных оснований, моль/кг;
 γ_{OH^-} , $\gamma_{[Me(OH)_4]^-}$ - коэффициенты активности соответствующих анионов.

Линеаризуя уравнения закона действующих масс при допущениях идеальности твердой фазы и зависимости среднеионных коэффициентов активностей электролитов от заряда ионов и ионной силы раствора, получили систему уравнений (7-9), графическим решением которой определили величины предельной сорбции ионов и константы ионообменного равновесия:

$$\frac{1}{\Gamma_{[Me(OH)_4]^-}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \cdot \frac{[OH^-] \cdot \gamma_{\pm NaOH}^2}{[Me(OH)_4]^- \cdot \gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]^-}^2}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[Me(OH)_5]^{2-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{2\Gamma_\infty K^{1/2}} \cdot \frac{[OH^-]^{1/2} \cdot \gamma_{\pm NaOH}}{[Me(OH)_4]^-^{1/2} \cdot \gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]^-} \cdot \Gamma_{[Me(OH)_4]^-}^{1/2}}, \quad (8)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[Me(OH)_6]^{3-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{3\Gamma_\infty K^{1/3}} \cdot \frac{[OH^-]^{1/3} \cdot \gamma_{\pm NaOH}^{2/3}}{[Me(OH)_4]^-^{1/3} \cdot \gamma_{\pm Na[Me(OH)_4]^-}^{2/3} \cdot \Gamma_{[Me(OH)_4]^-}^{1/3}}. \quad (9)$$

Линейные формы изотерм сорбции, построенные на основании расчетных данных, представлены на рисунках 3 и 4 (1-для тетра-, 2-пента- и 3-гексагидрокси-ионов галлия и алюминия, соответственно).

Полученные значения предельной сорбции пентагидроксогаллат-ионов и пентагидроксоалюминат-ионов удовлетворительно согласуются со значением полной статической обменной емкости анионита АН-31 по гидроксо-ионам и значением, приведенным в сертификате.

Для изотермы сорбции галлат-иона на ионите D-403, приведенной на рисунке 5, построенной по экспериментальным данным, зависимость концентрационного аргумента одно-, двух- и трёхзарядного гидроксокомплекса (1-[Ga(OH)₄]⁻, 2-[Ga(OH)₅]²⁻, 3-[Ga(OH)₆]³⁻) от величины обратной сорбции представлена на рисунке 6.

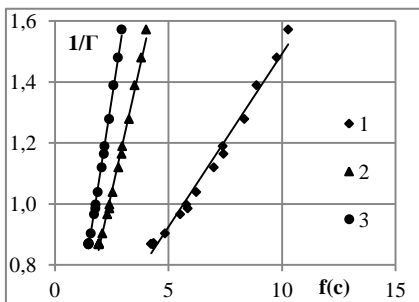


Рисунок 3 – Линейные формы изотерм сорбции галлат-ионов на ионите АН-31

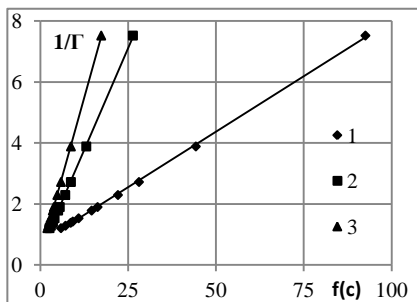


Рисунок 4 – Линейные формы изотерм сорбции алюминат-ионов на ионите АН-31

Значение предельной сорбции трехзарядного иона $[Ga(OH)_6]^{3-}$ хорошо согласуется с определенным в работе значением ПДОЕ анионита D-403 по галлат-ионам, равным, значению емкости анионита по сертификату и значению емкости по гидроксильным ионам, что подтверждает сорбцию в поверхностном слое именно трехзарядного иона $[Ga(OH)_6]^{3-}$.

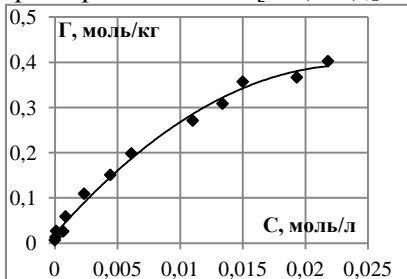


Рисунок 5 - Изотерма сорбции галлат-ионов на анионите D-403

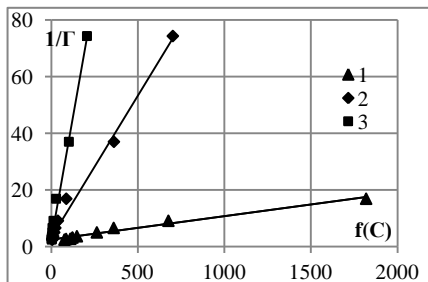


Рисунок 6 - Линейные формы изотерм сорбции галлат-ионов на ионите D-403

На основании экспериментальных данных изотермы сорбции галлат-ионов в присутствии алюминат-ионов, представленной на рисунке 7, выразили зависимость концентрационного аргумента от величины обратной сорбции, графическое выражение которой приведено на рисунке 8.

Полученное значение константы ионного обмена галлат-иона в присутствии гидроксокомплексов алюминия совпала с величиной константы ионного обмена при проведении сорбционного эксперимента в отсутствие ионов $[Al(OH)_4]^-$.

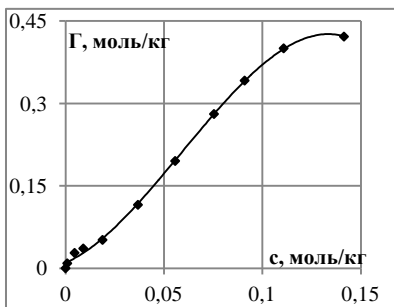


Рисунок 7 – Изотерма сорбции галлат-ионов в присутствии алюминат-ионов на ионите D-403

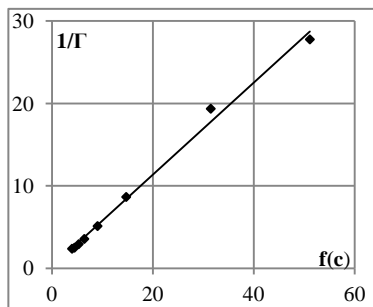


Рисунок 8 – Линейная форма изотермы сорбции галлат-ионов в присутствии алюминат-ионов на анионите D-403

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 алюминат-ионов в твердую фазу анионита.

Для определения термодинамических характеристик сорбции хромат- и ванадат-ионов, являющихся примесными компонентами оборотных щелочных технологических растворов, изучен процесс ионного обмена этих ионов (рисунок 9) на ионите D-403. Линейные формы изотерм сорбции хромат- и ванадат-ионов представлены на рисунке 10.

По аппроксимирующему уравнению рассчитали значение емкости смолы, константу ионообменного равновесия и энергию Гиббса ионного обмена.

На основании полученных значений энергии Гиббса ионного обмена установили ряд сорбируемости анионов из модельных щелочных растворов:

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

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

где с уменьшением значения энергии Гиббса ионообменного процесса увеличивается вытеснительная способность анионов.

Селективность ионообменной смолы D-403 выше к галлат-иону, что определяет прочную ионную пару между ионами галлия и фиксированными ионами в матрице ионообменной смолы. Это

свойство позволяет использовать данный анионит для селекции галлия из щелочных растворов и отделения галлат-ионов не только от примесных анионов, но и от алюминат-ионов, содержание которых более чем в 100 раз превышает количество редкого металла в оборотных технологических растворах.

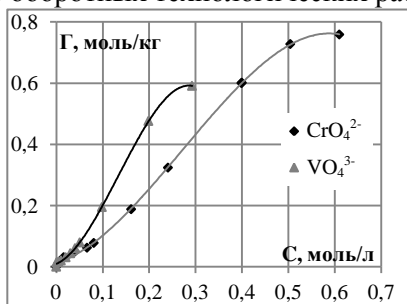


Рисунок 9 - Изотерма сорбции хромат- и ванадат-ионов на ионите D-403

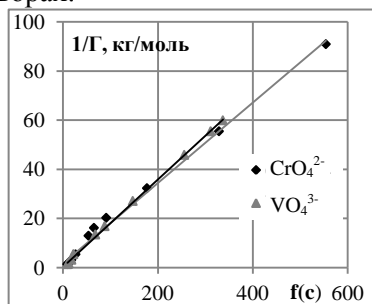


Рисунок 10 - Линейная форма изотерм сорбции хромат- и ванадат-ионов на ионите D-403

Более низкое значение константы ионообменного равновесия алюминат-, хромат- и ванадат-ионов по сравнению с галлат-ионами характеризует менее прочную связь данных ионов с ионогенными группами смолы D-403.

2. 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.

Результаты сорбционного отделения галлия от алюминия методом ионообменной хроматографии, позволяющим за 4 цикла сорбция-десорбция провести полное разделение галлия и алюминия на анионите D-403 и за 9 циклов – на АН-31, представлены на рисунке 11.

На рисунке 11 отчетливо видны три участка, первый из которых соответствует одновременной сорбции анионов и достижению величины ДОЕ по алюминат-ионам, второй – достижению величины ДОЕ галлат-ионов, и третий участок соответствует достижению значения ПДОЕ. Число циклов, обеспечивающее полное разделение алюминия и галлия, рассчитано по формуле (10):

$$N = \frac{S_{III}}{S_{II} \cdot \omega_{Me} + ДОЕ_{[Me(OH)_4]^-} \cdot m_{sorb}} + 1, \quad (10)$$

где S_{II} - площадь второго участка, численно равная суммарному количеству алюминат-ионов в растворе, прошедших слой сорбента в ионообменной колонке;

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

$ДОЕ_{[Me(OH)_4]^-}$ - динамическая обменная емкость алюминат-ионов, моль/кг;

ω_{Me} - массовая доля алюминия;

m_{sorb} - масса сорбента в колонке, кг.

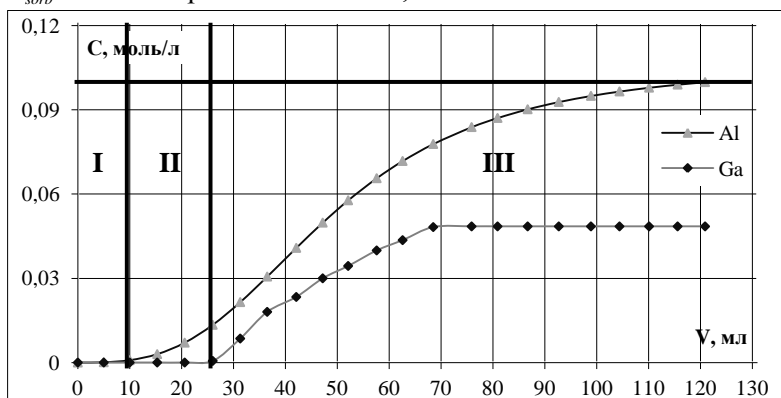


Рисунок 11 - Выходные кривые совместной сорбции галлат- и алюминат-ионов на ионите D-403

На основании полученных экспериментальных данных и заданных технологических характеристик рассчитаны параметры односекционной и многосекционной ионообменных установок непрерывного действия с псевдооживленным слоем. Рассчитанное количество секций составило 3 шт. Схема ионообменной установки с псевдооживленным слоем ионита представлена на рисунке 12.

Схема передела сорбционного извлечения галлия из оборотных растворов производства глинозема представлена на рисунке 13.

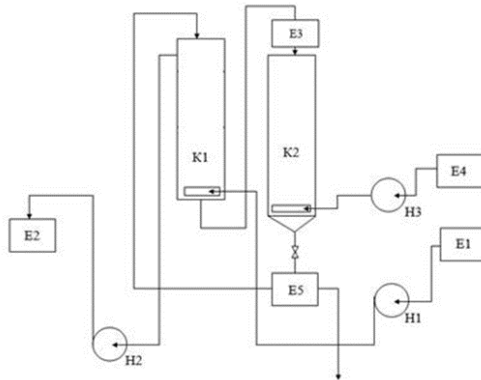


Рисунок 12 – Схема ионообменной установки с псевдооживленным слоем ионита
K1 и K2 - анионообменная и регенерационная колонны; E1 и E2 - емкости для исходного раствора и очищенной воды; E3 и E5 - приемники отработанного и регенерированного анионитов; E4 - емкость регенерирующего раствора; H1-H3 - насосы.

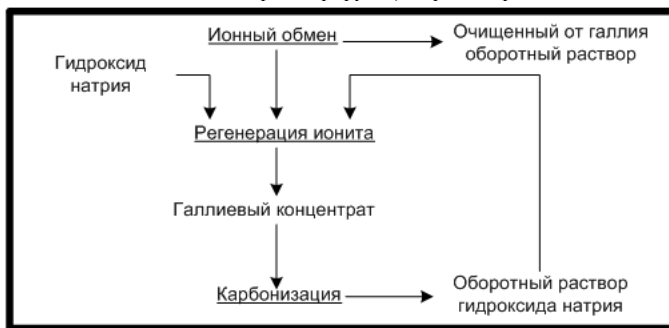


Рисунок 13 – Схема передела сорбционного извлечения галлия из технологических оборотных растворов производства глинозема

Согласно результатам эксперимента десорбция серной кислотой проходит эффективнее, чем соляной и азотной. Степень извлечения галлия из анионита D-403 составляет 98, 96 и 95 % соответственно. Раствор гидроксида натрия концентрацией 0,5 моль/л является слабым десорбирующим агентом, десорбция хлоридом натрия протекает не эффективно. Значительное повышение концентрации соли приводит к увеличению степени извлечения лишь с 78 до 85 %.

Наиболее эффективно десорбирует ионы галлия из твердой фазы смолы D-403 2 М раствор гидроксида натрия. Полученная степень извлечения 98 % эквивалентна таковой при использовании раствора

2 н. серной кислоты, однако для достижения данного показателя потребовался меньший объем элюента.

Выводы:

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

На анионите АН-31 в твердой фазе ионообменной смолы галлий сорбируется в виде пентагидроксогаллат-ионов: полученные значения предельной сорбции $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$ удовлетворительно согласуются со значением полной статической обменной емкости анионита АН-31 по гидроксо-ионам и данным сертификата.

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

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

претерпеваает изменения и соответствует форме пентагидроксоалюминат-ионов.

Отличие химических свойств алюминия и галлия связаны с различием их электронного строения и ионных радиусов. У галлия атомный радиус 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.

Использование ионообменной смолы D-403 китайского производства в процессе извлечения галлия и отделения его от сопутствующих компонентов предпочтительнее в силу более высокого химического сродства тетрагидроксогаллат-ионов к твердой фазе смолы по сравнению с анионитом АН-31.

Увеличение содержания алюминия в растворе до соотношения к галлию 120:1, характерного для технологических алюминатных щелочных растворов, не приводит к конкурирующему эффекту сорбции алюминат-ионов.

Химическое сродство комплексных ионов галлия к твердой фазе смолы D-403 выше сродства хромат- и ванадат-ионов, являющихся характерными примесными компонентами оборотных щелочных технологических растворов.

На основании термодинамических величин ионного обмена определен ряд сорбционной способности анионов металлов на анионите D-403 из щелочных растворов:

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

Определена лимитирующая стадия ионообменного процесса, являющаяся внешней диффузией через пленку раствора, прилегающей к твердой фазе ионообменной смолы. Вычисленное значение энергии активации процесса 19,00±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 %. Наиболее эффективным элюентом является раствор гидроксида натрия концентрацией 2 моль/л, обеспечивающий степень извлечения галлия 98 %.

Сорбционное отделение галлия от алюминия проведено методом ионообменной хроматографии, позволяющим 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.

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

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, рекомендованных ВАК:

1. Сагдиев В.Н. Сорбционное извлечение галлия и алюминия из щелочных растворов на анионите АН-31 / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, В.Н.Сагдиев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2017. №3. С. 56-64;

2. Сагдиев В.Н. Процесс извлечения галлия из технологических растворов с использованием ионообменных смол / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, В.Н. Сагдиев, Е.С. Затула // Металлург. 2019. № 2. С. 74-79;

Работы в журналах международной базы цитирования Scopus:

3. Sagdiev V.N. Prospects of rare elements sorptive recovery and ion-exchange separation from complex salt solutions / V.N. Sagdiev, O.V. Cheremisina, M.A. Ponomareva // 6th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, SGEM2016 Conference Proceedings. 2016. Book 1. Vol. 2. P. 1175-1182. (Scopus);

В других изданиях:

4. Кинетические закономерности ионного обмена тетрагидроксигаллат-ионов на слабоосновном анионите из щелочных растворов / О.В. Черемисина, М.А. Пономарева,

В.Н. Сагдиев, Е.С. Затула // Естественные и технические науки. 2019. № 3. С. 33-41;

5. Sagdiev V.N. Current state of the World's production of gallium / V.N. Sagdiev, O.V. Cheremisina, M.A. Ponomareva // Innovations in Geology, Mining, Processing, Economics, Safety and Environmental Management. Scientific Reports on Resource Issues. 2017. Vol. 1. P. 294-300;

6. Сагдиев В.Н. Сорбция галлия и алюминия на слабоосновном анионите / В.Н. Сагдиев, О.В. Черемисина // 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, Санкт-Петербург. 2016. С. 23;

7. Сагдиев В.Н. Сорбция галлия и алюминия на слабоосновном анионите / В.Н. Сагдиев, О.В. Черемисина // Проблемы недропользования: Сборник трудов Международного форума-конкурса молодых ученых. Ч. II. СПб.: СПГУ. 2016. С. 236;

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

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

Патенты:

10. Пат. 2667592 РФ, МПК С22В 58/00 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01). Способ разделения галлия и алюминия на слабоосновном анионите D-403 из щелочных растворов [текст] / Черемисина О.В., Литвинова Т.Е., Сагдиев В.Н.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. - № 2018106769; заявл. 22.02.2018, опубл. 21.09.2018, Бюл. № 27. - 9 с. : ил.