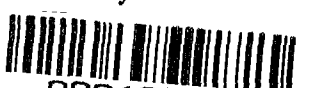
На правах рукописи

БУСЫГИНА НАТАЛЬЯ СЕРГЕЕВНА

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И ИХ СМЕСЯМИ

Специальность 02 00 02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



МОСКВА 2008

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии Московской Государственной Академии тонкой химической технологии имени М В Ломоносова

Научный руководитель — кандидат химических наук, доцент Глубоков Юрий Михайлович

Официальные оппоненты — доктор химических наук, профессор Заслуженный деятель науки РФ Дедков Юрий Маркович

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Зекель Леонид Абрамович

Ведущая организация — Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

Защита состоится «27» февраля 2008 г в 14[00] на заседании диссертационного совета Д212 120 05 при Московской Государственной Академии тонкой химической технологии имени М В Ломоносова по адресу 119517 Москва, проспект Вернадского, д 86, ауд М-119

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им М В Ломоносова

Автореферат разослан «25» января 2008 г

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук — Ефимова Ю А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы сферы применения галлия и индия все больше расширяются В связи с этим потребность в этих металлах, особенно высокой чистоты, постоянно увеличивается

Одним из источников их получения, приобретающем все большее значение, являются сернокислые растворы выщелачивания промпродуктов ряда производств, как например, свинцово-, медно-цинковое и оловянное, желтого фосфора и т.д Такие растворы получают также при кислотной переработке различного вида галий-индий-содержащих отходов, в том числе при переработке полупроводников, электролитных растворов и т д Часто многокомпонентные сернокислые растворы получаются в процессе пробоподготовки при аналитических определениях галлия и индия

Сложный состав указанных объектов, наличие мешающей матрицы порождает значительные трудности, а иногда делает и невозможным, получение надежных результатов при их анализе Одним из перспективных путей решения данной проблемы и, прежде всего, устранение матричного эффекта и улучшение метрологических характеристик анализа, является использование комбинированных методов, включающих стадию извлечения, концентрирования и разделения Простым приемом, позволяющим достичь необходимого эффекта, является экстракция Набор эффективных и доступных экстрагентов для успешного применения данного метода довольно ограничен Отсюда следует, что поиск новых, а также повышение эффективности существующих экстрагентов отечественного производства является важной научной и практической задачей, требующей разрешения Использование таких экстрагентов позволит значительно повысить эффективность пробоподготовки, чувствительность и достоверность аналитических определений микроколичеств элементов

Цели и задачи исследования. Целью работы была разработка метода группового и селективного извлечения, концентрирования и отделения галлия и индия и на его основе способа подготовки растворов к анализу методами спектрофотометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Достижение указанной цели потребовало решение следующих задач

- систематического изучения экстракционной способности индивидуальных фосфорорганических кислот (ФОК) различного типа и смесей на их основе по отношению к галлию и индию из сернокислых сред,
- исследование закономерностей влияния компонентов смеси с участием ФОК на извлечение и разделение галлия и индия при экстракции и реэкстракции Выбор смеси, пригодной для практического применения,
- нахождение оптимальных условий для индивидуального и совместного извлечения галлия и индия выбранным экстрагентом,
- изучение возможных путей повышения экстрагируемости и реэкстрагируемости галлия и индия с применением выбранного экстрагента,
- разработка принципиальных схем экстракционного извлечения и отделения галлия и индия от сопутствующих элементов из сернокислых растворов

Научная новизна работы заключается в следующем

- установлены закономерности изменения экстракционной способности фосфорорганических кислот, их смесей, в том числе с нейтральными кислородсодержащими соединениями (НКСС), извлекать и разделять галлий и индий,
- обоснованной оценке возможности применения изододецилфосфетановой кислоты (ИДДФК) и ее смесей с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) для индивидуальной и групповой экстракции галлия и индия,

• в установлении синергетного для индия и антагонистического эффекта для галлия при экстракции смесями Д2ЭГФК с ИДДФК и (2,4,4-триметилфосфиновой кислотой (ДИОФК) и факторов, определяющих его,

• определении оптимальных условий (состав экстрагента, соотношение галлий индий, концентрация серной кислоты в исходном водном растворе, соотношение объемов контактируемых фаз) для селективного и группового извлечения галлия и индия,

• в изучении распределения примесных элементов при экстракции и реэкстракции с применением фосфиновых кислот и их смесей с Д2ЭГФК и нейтральными кислородсодержащими соединениями,

• разработке экстракционного способа устранения матричного влияния при подготовке галлий и индий содержащих объектов к анализу на содержание сопутствующих элементов (примесей)

Практическая значимость. Установлено, что ИДДФК и ее смеси с Д2ЭГФК и ДИОФК и НКСС обладают сопоставимыми с Д2ЭГФК экстракционными свойствами и превосходят ее в плане реэкстракции металлов С помощью этих экстрагентов при анализе сернокислых растворов можно эффективно извлекать и концентрировать галлий и индий, а также отделять их от сопутствующих элементов Разработан экстракционный способ совместного и селективного извлечения галлия и индия из сернокислых растворов при прободготовке и переработке галлий-индий-содержащего сырья (патент РФ на изобретение № 2280090 от 20 07 06) Разработан способ повышения реэкстрагируемости галлия и индия из растворов ФОК с НКСС Показана возможность технологического применения для извлечения индия из продуктов и растворов Полученные результаты могут быть использованы в организациях занимающихся переработкой, извлечением, разделением и анализом галлий- и индий-содержащих объектов

Положения, выносимые на защиту:

• способ селективного и группового извлечения галлия и индия с применением индивидуальных фосфиновых кислот и их смеси с Д2ЭГФК,

• способ повышения реэкстрагируемости индия из экстрактов Д2ЭГФК,

• результаты систематического исследования и сравнительного анализа экстракционой способности фосфорорганических кислот и их смесей друг с другом и нейтральными кислородсодержащими соединениями по извлечению галлия, индия и сопутствующих им примесей из сернокислых растворов,

• результаты оценки взаимного влияния компонентов смесей на основе ФОК на извлечение галлия и индия

Достоверность результатов диссертации основана на использовании математической обработки результатов эксперимента, с применением современных физических и физико-химических методов исследования (ИК и ЯМР-спектроскопии, методов молекулярной механики) и анализа (ААС, ИСП-ААС, спектрофотометрии, элементного анализа), а также приборов, прошедших государственную поверку

Апробация работы Материалы диссертации доложены и обсуждены на 38 Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин (Москва, РУДН, 2002), 2 Международной конференции «Металлургия цветных и редких металлов» (Красноярск,2003), 40 Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии (Москва, РУДН, 2004), Научной сессии МИФИ 2004 (Москва,2004), 13 Российской конференции по экстракции «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ» (Москва,2004), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005» (МГУ, Москва, 2005), 11

Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2006» (Самара, 2006)

Публикации Основные результаты изложены в 13 работах, в том числе 5 статьях, 7 тезисах докладов и 1 патенте РФ

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (гл 1), экспериментальной части (гл 2-6), списка цитируемой литературы, включающего 128 наименований, и выводов, она содержит 163 страниц, включая 31 таблицу и 40 рисунков

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрено современное состояние проблемы, обоснована актуальность работы и сформулированы основные задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы

В обзоре литературы, представленном в гл 1, рассмотрены основные сырьевые источники, состояние в кислых водных растворах и способы извлечения и концентрирования галлия и индия из них Особое внимание уделено экстракционным методам извлечения и отделения галлия и индия Сделан вывод об ограниченном наборе эффективных и доступных экстрагентов, пригодных для извлечения этих металлов из сернокислых растворов

Исходные вещества, техника эксперимента и методика исследований рассмотрены в гл 2 Исходные сернокислые растворы индия и галлия готовили растворением металлов в концентрированной серной кислоте Менее концентрированные растворы получали разбавлением этих приготовленных растворов деионизованной водой с добавлением необходимого количества серной кислоты известной концентрации При приготовлении растворов с кислотностью, соответствующей pH-области, проводили частичную нейтрализацию концентрированным раствором или твердым гидроксидом калия При изучении поведения металлов примесей в рабочие растворы индия и галлия добавляли стандартные растворы сульфатов алюминия, железа (II, III) кальция, кадмия, кобальта (II), марганца (II), меди (II), свинца (II) и цинка, приготовленные из соответствующих солей

В качестве экстрагентов использовали очищенные фосфорорганические кислоты Д2ЭГФК, ИДДФК и ДИОФК Рабочие растворы этих экстрагентов (5-30 об %) готовили разбавлением их керосином Модификаторами органических растворов используемых фосфорорганических кислот служили такие нейтральные кислородсодержащие соединения (НКСС) как трибутилфосфат (ТБФ), гексабутилтриамид фосфорной кислоты (ГБТА), фосфиноксид разнорадикальный (ФОР) с молекулярной формулой $R_1R_2R_3PO$, где R_1,R_2 и R_3 - алкильные радикалы C_6-C_9, а также метилизобутилкетон (МИБК).

Экстракцию и реэкстракцию проводили в термостатированных делительных воронках при постоянном перемешивании После перемешивания фазы отстаивали, центрифугировали, разделяли и анализировали Анализу подвергали исходные и равновесные водные растворы Макроконцентрации индия и галлия в индивидуальных растворах определяли комплексонометрическим титрованием, а микроконцентрации - методом спектрофотометрии В некоторых случаях использовали также метод атомной абсорбции (ААС)

Концентрации данных металлов при совместном их присутствии в водном растворе находили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Jobin-Yvon JY-38 (France) ИК-спектры растворов экстрагентов и экстрактов регистрировали на Фурье-спектрометре «Bruker Eqinox 55» с использованием стекол из KBr

Закономерности экстракции индивидуальными фосфорорганическими кислотами

Рассмотрены в гл 3 В ней приведены сравнительные данные по экстракционным свойствам фосфиновых кислот ИДДФК и ДИОФК и алкилфосфорной кислоты Д2ЭГФК при экстракции в одинаковых условиях, в том числе близких к поддерживаемым при извлечении индия и галлия из растворов Zn-производства Для каждой ФОК рассмотрена зависимость распределения от состава водной (концентрации металлов, соотношения между ними и концентрации H_2SO_4) и органической (природы и концентрации ФОК) фаз и общих условий проведения процесса (времени установления равновесия, соотношения V_o $V_в$, температуры) Это позволило найти оптимальные условия применения всех рассмотренных ФОК

Установлено, что при экстракции индия равновесие устанавливается значительно быстрее (5 мин), чем с галлием (15-18 мин) независимо от природы применяемой ФОК В целом скорость установления экстракционного равновесия уменьшается с увеличение силы (уменьшением pK_a) ФОК, т е изменяется в ряду ДИОФК < ИДДФК < Д2ЭГФК

С увеличением концентрации H_2SO_4 экстрагируемость галлия и индия всеми ФОК уменьшается и изменяется в выше указанном ряду При этом индий экстрагируется лучше галлия (рис 1) Полное извлечение (> 90%) индия достигается Д2ЭГФК из водных растворов с концентрацией H_2SO_4 до 110 г $л^{-1}$, ИДДФК – до 25,3 г $л^{-1}$ Галлий полностью извлекается только Д2ЭГФК из растворов с концентрацией H_2SO_4 в водном растворе до 25,4 г $л^{-1}$ Для лучшего извлечения и отделения индия от галлия экстракцию целесообразно проводить Д2ЭГФК из растворов с концентрацией кислоты около 90-120 г $л^{-1}$, а ИДДФК – из растворов с концентрацией близкой к 15-22 г $л^{-1}$ В этом случае практически полностью извлекается индий и приблизительно 9% галлия за одну экстракцию При этом, как следствие, достигаются коэффициенты разделения равные 10^2 - 10^3 ДИОФК при оптимальной концентрации H_2SO_4, составляющей 6-8 г $л^{-1}$, обеспечивает 80-85% извлечение индия и 35-15% - извлечение галлия, что соответствует $ß_{In/Ga}$ близких к 40-50 Наблюдаемый характер экстракции от концентрации H_2SO_4 вызван сдвигом экстракционного равновесия в сторону исходных продуктов из-за уменьшения концентрации и диссоциации мономерной формы ФОК и комплексообразования катионов металлов с сульфат-ионами Уменьшение экстракции из раствора с увеличением концентрации SO_4^{2-} при постоянной концентрации H_2SO_4 в нем свидетельствует в пользу этого явления

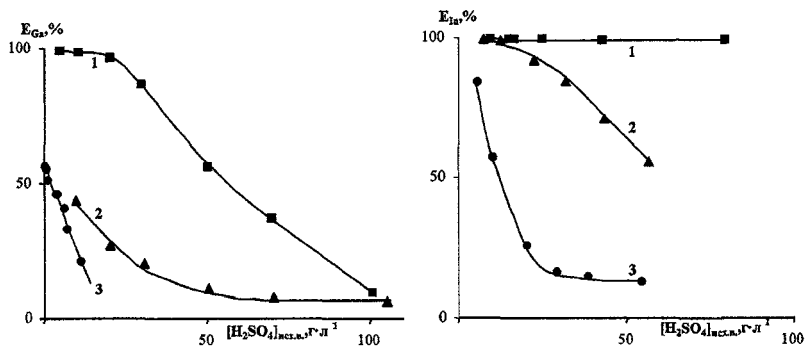


Рис 1 Влияние концентрации H_2SO_4 в исходном водном растворе на извлечение галлия и индия
[HR]=15% об, $[Me]_{исх в.}$ = 0,68-0,70 г $л^{-1}$, 1 – Д2ЭГФК, 2 – ИДДФК, 3 – ДИОФК

Зависимость распределения экстрагируемого металла от его концентрации в исходном водном растворе показывает, что можно получить экстракты с высоким содержанием каждого из элементов, путём многократной экстракции из весьма разбавленных растворов Отсюда следует, что возможность значительного концентрирования обеспечивается уже на стадии экстракции При этом индий экстрагируется с коэффициентами распределения, обеспечивающими полное его извлечение за одну экстракцию растворами Д2ЭГФК и ИДДФК до достижения в них концентрации ~ 13 г $л^{-1}$ (рис 2)

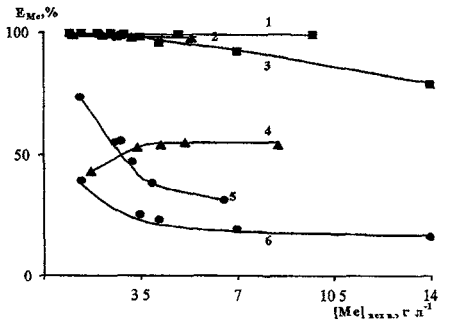


Рис 2 Влияние исходной концентрации Ga и In в водном растворе на извлечение 1,2,5 – In, 3,4,6 – Ga, 1,3 – Д2ЭГФК, 2,4 – ИДДФК, 5,6 – ДИОФК $[H_2SO_4]$=10,2-10,7 г $л^{-1}$, [Ga]=1,40-1,50 г $л^{-1}$, [In]=1,05-1,50 г $л^{-1}$, V_o $V_в$=1 (1-1,5)

Галлий извлекается более чем на 90% только Д2ЭГФК, причём его концентрация в ее экстрактах не превышает ~ 7 г $л^{-1}$ Во всем изученном интервале концентраций металлов лучшее отделение индия от галлия достигается при использовании в качестве экстрагента ИДДФК Наибольшие значения $\beta_{In/Ga}$, равные 100-150, получаются при экстракции из растворов с концентрацией металлов 0,5-6 г $л^{-1}$ и соотношением близким 1 1

Изучение зависимости распределения от природы и концентрации ФОК (рис 3) позволило найти их концентрации, обеспечивающие групповое и селективное извлечение галлия и индия

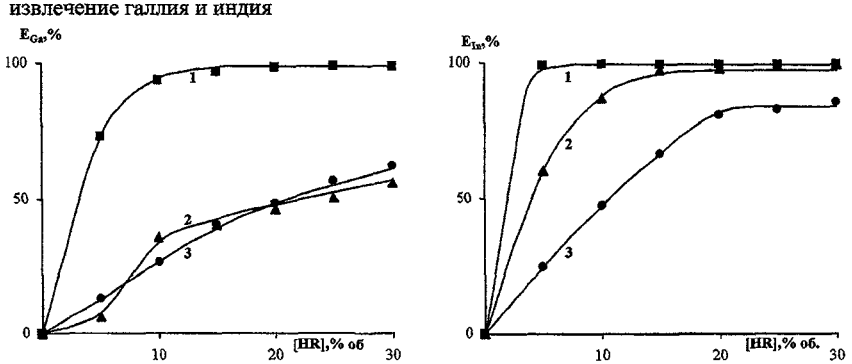


Рис 3 Влияние концентрации фосфорорганической кислоты на распределение Ga и In 1 – Д2ЭГФК, 2 – ИДДФК, 3 – ДИОФК $[H_2SO_4]_{исх.в}$=10,2-10,7 г $л^{-1}$, $[Ga]_{исх.в}$=1,40-1,50 г $л^{-1}$, $[In]_{исх.в}$=1,05-1,50 г $л^{-1}$, V_o $V_в$=1 (1-1,5)

Растворы с $\omega_{Д2ЭГФК}$ >10 об. % полностью извлекают оба элемента при совместном их присутствии Растворы с $\omega_{ИДДФК}$ >12 об % извлекают полностью только индий, экстракция галлия в этом случае не превышает 56 % ДИОФК, даже с концентрацией 30 об.%, извлекает не более 50% галлия и 60% индия 10-12 об % растворы ИДДФК позволяют извлечь 90% индия и только 10-12% галлия Использование растворов с $\omega_{ФОК}$ >30 об % нецелесообразно из-за резкого увеличения времени установления экстракционного равновесия и разделения фаз

Исследование влияния температуры на распределение металлов (табл 1), показало, что с её возрастанием в интервале 19-50°С экстракция галлия и индия увеличивается ($D_T/D_{мин}$ > 1, а E_T-$E_{мин}$ > 0) независимо от природы экстрагента При этом влияние температуры на степень извлечения и коэффициент распределения индия возрастает в ряду ДИОФК < ИДДФК < Д2ЭГФК При экстракции же Д2ЭФК и ДИОФК данные характеристики для галлия изменяются сильнее, чем для индия и разделение ухудшается Для ИДДФК, имеет место обратная тенденция В силу этого разделение улучшается, что подтверждается ростом $\beta_{In/Ga}$ с 80 до 124

Таблица 1 Влияние температуры на распределение галлия и индия при экстракции ФОК

t,°C	галлий		t,°C	индий		$\beta_{In/Ga}$
	$D_t/D^*_{мин.}$	E_t-$E_{мин}$,%		$D_t/D^*_{мин}$	E_t-$E_{мин}$,%	
Д2ЭГФК						
21	1	-	20	1	-	2,51
31	1,59	0,50	31	1,5	0,19	2,37
42	2,74	0,86	42	2,0	0,27	1,57
50	3,84	0,99	50	3,0	0,36	2,36
ИДДФК						
21	1	-	22	1	-	101
32	1,27	5,8	30	1,47	0,80	92,6
41	1,50	10,0	41	1,74	1,0	92,6
51	1,64	12,3	49	1,92	1,60	93,3
ДИОФК						
21	1	-	19	1	-	20,4
29	2,44	15,4	32	1,28	3,9	10,7
42	2,94	19,2	40	1,73	7,8	12,0
51	4,50	29,2	49	1,60	6,8	7,2

*$D_{мин}$ и $E_{мин}$ - соответственно коэффициент и степень экстракции при минимальной температуре эксперимента

Поведение элементов, сопутствующих галлию и индию в природных и технологических объектах и материалах рассмотрено на примере Al, Fe (II,III), Zn, Cu (II), Ni, Cd, Co(II), Sb(III) Изучена их экстракция в зависимости от времени контактирования фаз, природы ФОК, кислотности водного раствора и температуры Для всех указанных примесных элементов время установления экстракционного равновесия не превышает 3-4 мин При pH ≤ 1 и V_o $V_в$ ≤ 1 1 степень их извлечения в случае Д2ЭГФК не превышает 15%,а ИДДФК – 4 – 5%, ДИОФК – 1% Исключение составляют Fe (III) и Sb (III) Они извлекаются всеми ФОК не меньше, чем на 80%

С повышением кислотности водного раствора извлечение всех примесных элементов уменьшается Повышение температуры мало сказывается на распределение Zn, Ni, Cd, Co (II), но заметно увеличивает экстрагируемость Cu (II) и Fe (III) Очистка может быть осуществлена путём промывки экстрактов раствором

0,5 – 1,5 М H_2SO_4 при соотношении $V_o V_в \geq (10 - 15)$ 1 Установлено, что все элементы-примеси, за исключением Fe (Ш), не влияют на распределение друг друга.

Оценка состава экстрагируемых соединений проводилась в предположении, что их образование можно описать уравнением типа

$$M^{3+} + (m+n)/2\ (RH)_2 = [MR_m(RH)_n]^{3-m} + mH^+$$

Из него следует, что коэффициент распределения $D = K_э[(RH)_2]^{(m+n)/2} / [H^+]^m$, где m и n – соответственно число мономерных молекул экстрагента, участвующих в катионообменной реакции и присоединенных за счет водородной связи

Значения, входящих в него коэффициентов, и тем самым состав экстрагируемых соединений оценивали, используя билогарифмические зависимости коэффициента распределения от концентрации ионов водорода и экстрагента в условиях, когда органическая фаза далека от насыщения Полученные данные приведены в табл 2

Таблица 2 Состав соединений, образующихся в органической фазе при экстракции галлия и индия Д2ЭГФК, ИДДФК и ДИОФК

Экстрагент, HR	$\log D_{Me} = (m+n)/2\lg[(HR)_2] + \lg\frac{K_{ex}}{[H^+]^3}$	Расчётное значение	
		m+n	K_{ex}
галлий			
Д2ЭГФК	$3{,}14[(HR)_2]+2{,}78$	3,14	$6{,}4\ 10^{-1}$
ИДДФК	$2{,}92[(RH)_2]+0{,}96$	2,92	$9{,}7\ 10^{-3}$
ДИОФК	$2{,}88[(RH)_2]+0{,}76$	2,88	$6{,}1\cdot10^{-3}$
индий			
Д2ЭГФК	$1{,}78[(RH)_2]+2{,}48$	1,78	3,1
ИДДФК	$2{,}1[(RH)_2]+3{,}14$	2,1	1,4
ДИОФК	$3{,}34[(RH)_2]+1{,}42$	3,34	$2{,}7\ 10^{-2}$

Исходя из полученных данных, можно предположить, что экстракция галлия происходит в виде GaR_3 3HR Поскольку при экстракции индия Д2ЭГФКи ИДДФК значение m+n близко к 2, то можно допустить извлечение гидроксоформы состава $In(OH)R_2\ R_2$ В пользу этого указывают изменения в ИК-спектре экстракта, поскольку наблюдается полоса валентных колебаний группы OH при сохранении полос поглощения, соответствующих образованию водородной связи R^- HR

Результаты метода насыщения также свидетельствуют в пользу данного предположения. Из экстракта, полученного путём 6-кратного контактирования раствора 15 об % Д2ЭГФК с сильно концентрированным водным раствором металла (50,8 г $л^{-1}$, pH=1,5), выделяется твердый продукт, не содержащий серы Состав этого продукта как следует из сравнения экспериментальных и расчётных данных элементного анализа, соответствует формуле $In(OH)R_2$

Найдено, % C – 55,18, H – 9,84, P – 8,88, In – 8,23

Вычислено для $In(OH)R_2$, % C – 54,94, H – 9,73, P – 8,86, In – 8,15

В ИК-спектре данного твердого соединения отсутствуют полосы поглощения, указывающие на присутствие молекул свободной Д2ЭГФК

В работе показано, что в данных условиях выделение галлия в виде твердых продуктов не удается Кроме этого, подтверждена возможность экстракции индия в виде гидроксокатиона, о чем имеются упоминания в литературе

Реэкстракция галлия и индия из растворов ФОК была исследована в зависимости от времени контакта фаз, концентрации H_2SO_4 в реэкстрагирующем растворе, соотношения $V_o V_в$ и температуры

Эксперимент показал, что 10-20 мин контактирование позволяет практически максимально извлечь каждый из элементов из экстракта ФОК При этом 3 М H_2SO_4 при V_o $V_в$ = 1 1 извлекает (%) из экстрактов Д2ЭГФК - ~ 95 и 1,5-2, ИДДФК - 70-75 и ~ 80, ДИОФК – 90-92 и 81-82 галлия и индия соответственно При повышении концентрации H_2SO_4 в реэкстрагенте с 3 до 4 - 4,5 М увеличивается степень извлечения на 5-6% Степень реэкстракции существенно зависит от соотношения V_o $V_в$ При его увеличении в интервале 5 1–1 5 ее значение при реэкстракции из экстрактов ИДДФК и ДИОФК возрастает на 35-43%.

Повышение температуры улучшает реэкстракцию – возрастает скорость и степень ее протекания Так, например, возрастание температуры с 21°С до 51-52°С уменьшает время установления реэкстракционного равновесия в 1,8 – 2,5 раза, а степень реэкстракции повышает на 5-10 % (табл 3) При этом время расслаивания фаз уменьшается в 1,5 раза Температура 40°С, как правило, является наиболее оптимальной при проведении реэкстракционного цикла при извлечении и концентрировании галлия и индия из экстрактов ФОК

Таблица 3 Влияние температуры на реэкстракцию галлия и индия

t,°C	ИДДФК		t,°C	ДИОФК	
	степень реэкстракции,%			степень реэкстракции,%	
	галлий	индий		галлий	индий
21	90,4	80,9	19	76,7	88,9
31	91,5	84,2	31	81,8	92,1
41	92,7	87,4	40	87,4	95,7
51	94,5	90,8	51	92,3	98,3

*Реэкстрагент - 3М H_2SO_4

Экстракция смесями фосфорорганических кислот

Принимая во внимание различие в силе (значениях pK_a), можно было ожидать возможность взаимного влияния изучаемых ФОК на экстракционную способность, скорость установления равновесия при распределении, характер реэкстракции индия и галлия и ряд других практически важных характеристик

Вследствие этого была изучена экстракция индия и галлия смесями Д2ЭГФК с ИДДФК и ДИОФК, а также ИДДФК с ДИОФК (гл 4) Экстрагентами служили растворы с постоянной объемной концентрацией смеси ФОК, равной 15 об %, но переменным соотношением между ее индивидуальными составляющими Это позволило оценить синергетические свойства каждого компонента бинарной смеси HR и HR^*, где HR и HR^* соответственно более сильная и слабая ФОК Установлено, что при малых концентрациях слабой ФОК она выполняет роль синергетика, а при больших - более сильная ФОК

Из экспериментальных данных следует (рис 4), что добавка более слабой к более сильной ФОК в системах Д2ЭГФК с ИДДФК или ДИОФК приводит к изменению экстрагируемости обоих элементов Характер влияния добавляемой фосфорорганической кислоты HR^* сильно зависит от природы и концентрации экстрагируемого металла и бинарной смеси ФОК Он является следствием различной устойчивости образующихся смешанных комплексов $MR_mR^*_{3-m}$ kHR,lHR* и уменьшения более реакционной формы ФОК при одновременном уменьшении объёмной доли HR и увеличении HR^*

В случае галлия, независимо от состава бинарной смеси ФОК, наблюдается уменьшение коэффициентов распределения (антагонистический эффект) С уменьшением силы добавляемой кислоты HR^* этот эффект проявляется более

заметно Для индия в смесях Д2ЭГФК с ИДДФК и ДИОФК, независимо от соотношения Ga In в водном растворе, наблюдается противоположное явление (синергетический эффект) Значения коэффициентов распределения для указанных смесей всегда больше соответствующих значений для индивидуальных ФОК Данный эффект проявляется в большей мере в смеси Д2ЭГФК с ИДДФК При экстракции смесью ИДДФК и ДИОФК для обоих элементов, наблюдается антагонистический эффект

Различный характер экстрагируемости галлия и индия смесями Д2ЭГФК с ИДДФК и ДИОФК обуславливает возможность их совместного и индивидуального извлечения, концентрирования и их эффективного разделения, в том числе удаления примеси одного элемента из другого при подготовке пробы к анализу микроконцентраций.

Разделяющая способность таких смесей намного лучше, чем наиболее сильной ФОК входящей в состав смеси Для смеси Д2ЭГФК и ИДДФК отношение $\beta_{см}/\beta_{HR}$ составляет несколько десятков, а смеси Д2ЭГФК с ДИОФК— даже несколько сотен

Для совместного извлечения галлия (E> 90%) и индия (E> 99%) предпочтительны смеси на основе Д2ЭГФК, в которых роль синергетика выполняет фосфиновая кислота при условии, что её объёмная доля $\nu(HR^*)$ в такой смеси ФОК не более 0,27

Селективного извлечения индия при минимальном совместном извлечении галлия (E < 4%) можно добиться смесью, в которой роль синергетика выполняет уже более сильная ФОК и ее $\nu(HR) < 0,33$ Данная смесь эффективна при условии, что $V_o > V_в$

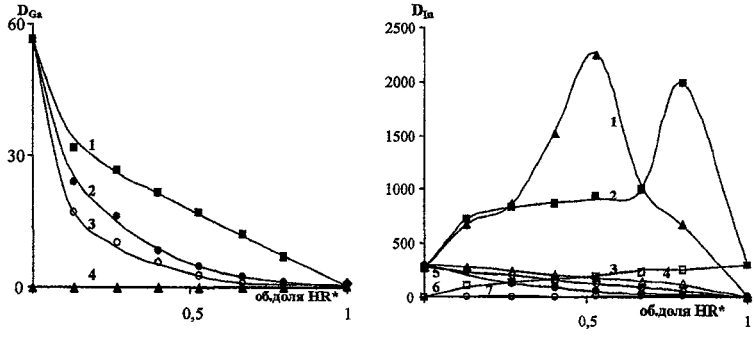


Рис 4 Влияние состава смеси ФОК на распределение Ga и In
Ga 1 – Д2ЭГФК, 2 – смесь Д2ЭГФК-ИДДФК, 3 – смесь Д2ЭГФК-ДИОФК, 4 – ИДДФК,
In 1 – смесь Д2ЭГФК-ДИОФК, 2 – смесь Д2ЭГФК-ИДДФК, 3 – ИДДФК в смеси Д2ЭГФК-ИДДФК, 4 – ИДДФК в смеси ИДДФК-ДИОФК, 5 – Д2ЭГФК в смеси Д2ЭГФК-ИДДФК, 6 – смесь ИДДФК-ДИОФК, 7 – ДИОФК в смеси Д2ЭГФК-ДИОФК

Явление синергизма. Характер влияния модифицирующей ФОК хорошо коррелирует с коэффициентами синергетности КС, значения которых были оценены двумя способами

В одном случае (способ А) их рассматривали как

$$КС = \lg \frac{D_{см}}{D_{HR} + D_{HR}^*},$$

а в другом (способ Б) как

$$КС^{*}=\frac{D_{см\ эксп}}{D_{см\ адд}},\ где\ \lg D_{см\ адд}=\lg D_{HR}-\alpha_{HR^{*}}(\lg D_{HR}-\lg D_{HR^{*}})$$

$\alpha_{HR^{*}}$ -мольная доля более слабой фосфорорганической кислоты в бинарной смеси

Полученные значения КС позволили рассчитать синергетические параметры ($\Delta КС_{In\text{-}Ga}=КС_{In}-КС_{Ga}$ и $ОКС_{In/Ga}=КС_{In}/КС_{Ga}$) и найти их связь с коэффициентом разделения (lg ß) Значения синергетических параметров, рассчитанных по способу А, приведены в табл 4

Таблица 4 Изменение параметров синергетности и разделения в зависимости от состава экстрагирующей смеси фосфорорганических кислот

$\nu(HR^{*})$	Д2ЭГФК-ИДДФК			Д2ЭГФК-ДИОФК			ИДДФК-ДИОФК		
	ΔКС	ОКС	lgβ	ΔКС	ОКС	lgβ	ΔКС	ОКС	lgβ
0,13	0,44	2,67	1,47	0,99	2,67	1,97	0,12	0,20	3,32
0,27	0,62	1,81	1,71	1,47	2,50	1,93	0,05	1,21	3,08
0,40	0,84	1,00	2,02	2,14	2,63	2,43	0,03	0,93	3,09
0,53	1,01	0,84	2,28	2,02	1,56	2,93	0,03	1,07	2,93
0,67	1,21	0,73	2,62	2,28	0,93	3,02	0,03	0,96	2,91
0,80	1,60	1,02	3,23	2,62	0,73	3,10	0,12	0,85	2,83

**Расчет по методике А* $\nu(HR^{*})$ *- объемная доля* HR^{*} *в смеси, доли ед*

Уравнения, описывающие связь $\Delta КС_{In\text{-}Ga}$ и $\lg\beta_{In/Ga}$, имеют вид

$$\Delta КС_{In-Ga}=\lg\beta_{In/Ga}+\lg\frac{D_{Ga,HR}+D_{Ga,HR^{*}}}{D_{In,HR}+D_{In,HR^{*}}}\ \text{(способ А)}$$

$$\Delta КС^{*}_{In-Ga}=\left(\beta_{In/Ga}\ \beta^{-\alpha_{HR}}_{In/Ga,HR}\ \beta^{-\alpha_{HR^{*}}}_{In/Ga,HR^{*}}-1\right)КС^{*}_{Ga}\ \text{(способ Б)}$$

Каждое из них указывает на возможность использования ΔКС для характеристики разделения элементов и разделяющей способности рассмотренных смесей фосфорорганических кислот

Реэкстракция. Изучение реэкстракции галлия и индия из экстрактов смесей ФОК показало, что время установления реэкстракционного равновесия и разделения фаз из экстрактов смесей и сильной индивидуальной ФОК практически одно и тоже, в то время как характер массообмена различен Из экстрактов смесей Д2ЭГФК с ИДДФК и ДИОФК с увеличением содержания фосфиновой кислоты реэкстракция галлия постепенно уменьшается, а индия – увеличивается (рис 5)

Видно что, значения степени реэкстракции галлия из смесей с объемной долей HR^{*} менее 0,35 и индивидуальной Д2ЭГФК близки и составляют 94-95% Для индия, хотя она и возрастает по сравнению с Д2ЭГФК в 3-4 раза, ее значение не превышает 10% Из экстрактов смеси ИДДФК и ДИОФК реэкстрагируется около 70-75% галлия и 50-90% индия, т е больше, чем из экстракта каждой из ФОК смеси Из экстрактов любой смеси 95-97 % реэкстракция галлия достигается за 2-3 ступени, а 88-92 % индия – за 4-6 ступеней Одновременную реэкстракцию галлия и индия при минимальном числе ступеней реэкстракции можно осуществить только из экстрактов смесей, содержащих в качестве синергетика Д2ЭГФК (< 0,2 об доли)

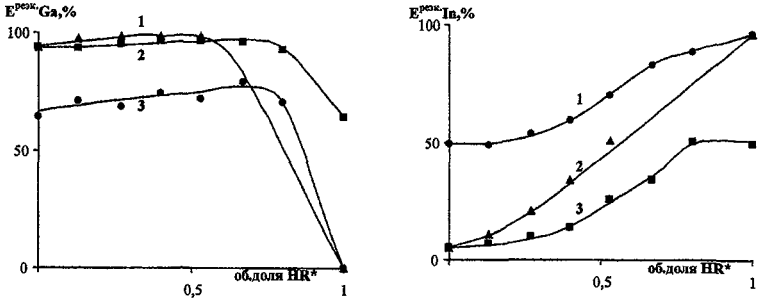


Рис 5 Зависимость степени реэкстракции галлия и индия 2,75М серной кислотой от доли слабого компонента в бинарной смеси ФОК
Ga 1 – Д2ЭГФК-ДИОФК, 2 – Д2ЭГФК-ИДДФК, 3 – ИДДФК-ДИОФК,
In 1 – ИДДФК-ДИОФК, 2 – Д2ЭГФК-ДИОФК, 3 – Д2ЭГФК-ИДДФК

Из полученных данных по распределению при экстракции и реэкстракции следует, что смеси сильных и слабых фосфорорганических кислот позволяют селективно и полно извлекать индий из сернокислых растворов

Экстракция смесями фосфорорганических кислот и нейтральных кислородосодержащих соединений

Экстракцию смесями ФОК и НКСС проводили по той же методике и при тех же условиях, что и смесями ФОК (гл 5) Для уточнения характера влияния НКСС была дополнительно изучена экстракция смесями с постоянной концентрацией ФОК и переменной концентрацией НКСС

Экспериментальные данные показывают, что добавление НКСС к ФОК вызывает понижение коэффициентов распределения галлия (рис. 6)

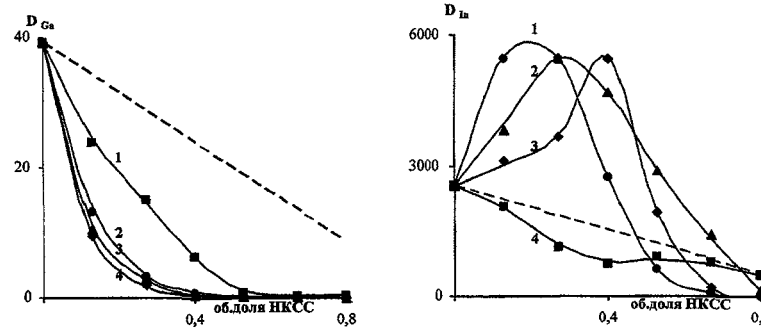


Рис 6 Влияние состава смеси с переменным содержанием Д2ЭГФК и НКСС на распределения Ga и In
Ga 1 – МИБК, 2 – ФОР, 3 – ТБФ, 4 – ГБТА,
In 1 – ФОР, 2 – ТБФ, 3 – ГБТА, 4 – МИБК
--- линия аддитивности

Это свидетельствует о явно выраженном антагонистическом эффекте Эффект переменного характера наблюдается при добавлении НКСС к Д2ЭГФК, из-за этого зависимость D_{In} от концентрации добавки имеет экстремальный характер В начале величина D_{In} возрастает (синергетический эффект), положение максимума, как и концентрационный интервал синергетического влияния, определяется природой добавки При объемной доле ТБФ, ФОР и ГБТА, превышающей 0,60, 0,45 и 0,78 соответственно, эффект становится антагонистическим Таким образом, проведенное исследование распределения при постоянной концентрации ФОК и переменной ТБФ показало, что область высоких значений D_{In} соответствует интервалу отношений ω_{HR} $\omega_{НКСС}$ протяженностью от 3 2 до 3·4 ($\nu_{НКСС} \approx 0{,}40$-$0{,}57$)

Характер изменения экстрагируемости элементов сильно зависит от природы каждого компонента экстракционной системы Для галлия он более резко выражен, чем для индия С увеличением содержания НКСС при экстракции смесями Д2ЭГФК D_{Ga} уменьшается более чем в 550, ИДДФК – 2,7, а ДИОФК – 1,5-2 раза При больших содержаниях добавки его величина составляет всего 0,02-0,07

При экстракции индия смесями Д2ЭГФК значения коэффициентов распределения всегда остаются такими высокими (10^2-10^3), что они обеспечивают ≥ 99,9% его извлечение Смеси ИДДФК с НКСС позволяют извлечь не более 98% индия и то при условии, что ν(НКСС)≤0,40 Смеси ДИОФК, даже при меньших содержаниях НКСС, извлекают не более 70% индия Ряд экстрагируемости каждого из исследованных металлов в зависимости от природы ФОК в смеси имеет вид ДИОФК < ИДДФК < Д2ЭГФК

Существует корреляция изменения основности и силы влияния нейтральных кислородосодержащих соединений на экстракцию галлия и индия каждой ФОК Порядок влияния описывается рядом МИБК< ГБТА < ФОР < ТБФ Он отражает сдвиг экстракционного равновесия влево в их присутствии из-за протекания конкурентной реакции образования смешанных ассоциатов RH S и уменьшения концентрации свободной мономерной формы ФОК

На полноту извлечения галлия из экстрактов сильно влияет соотношение между ФОК и НКСС в смеси При значениях до ~ 3 1-3 2 она возрастает, а при больших - уменьшается Из смеси на основе Д2ЭГФК, в которых роль синергетика выполняет НКСС (ν(НКСС)≤0,40), реэкстрагируется за одну ступень до 87-95% галлия В аналогичных условиях из смеси ИДДФК с НКСС реэкстрагируется не более 20% галлия

В отличие от галлия, индий наиболее полно реэкстрагируется из экстрактов смеси ФОК и НКСС с высоким содержанием НКСС (ν(НКСС)>0,80) Из экстрактов таких смесей с Д2ЭГФК извлекается до 75-80%, ИДДФК –55-60%, ДИОФК – 3% индия и только около 10% галлия Аналогичного эффекта можно добиться, добавляя НКСС непосредственно в экстракт ФОК перед реэкстракцией Наблюдаемое различие в реэкстрагируемости галлия и индия хорошо согласуется с устойчивостью их комплексов с R^- в экстрактах и SO_4^{2-} в водных растворах

Сравнение данных по экстракции и реэкстракции для смесей ФОК и ФОК с НКСС указывает на то, что они обладают сравнимыми экстракционными свойствами и различаются способностью к реэкстракции металлов Легкость управления и коррекции реэкстракции галлия и индия из смесей ФОК с НКСС делает их предпочтительными для аналитического использования

Экстракционное выделение галлия и индия при пробоподготовке

Проведенные систематические исследования экстракционных свойств индивидуальных ФОК и их смесей друг с другом и нейтральными кислородсодержащими соединениями позволили найти условия для совместного и селективного извлечения и концентрирования галлия и индия и отделения от

сопутствующих им элементов-примесей Полученные результаты использовали для разработки способов

• совместного и селективного выделения и концентрирования галлия и индия при анализе объектов различной природы (технических и высокочистых металлов, полупроводниковых материалов, концентратов, технологических промпродуктов и растворов),

• устранения мешающего влияния Ga- и In-матрицы при анализе сложных по составу Ga-и In-содержащих объектов методами спектроскопии

Ga- и In-содержащие объекты весьма разнообразны Содержание галлия и индия в таких объектах может изменяться в очень широких пределах, составляя основу или малую, в т ч примесную, их часть. Часто бывает, что даже самые современные высокочувствительные многоэлементные методы (ААС, ХРФС, ИСП-МС, ИСП-АЭС и НАА) не всегда могут быть использованы при их анализе

В значительной мере это связано с матричным эффектом Именно из-за него возникают проблемы с правильностью и чувствительностью анализа Только после его устранения становится достоверным количественное определение следовых количеств галлия, индия и сопутствующих элементов (от мкг $г^{-1}$ до нг $г^{-1}$) Существующие методы анализа многостадийны, часто они требуют проведения сложных и длительных операций по коррекции существующей или созданию новой удобной для анализа среды, что, как правило, является источником значительной неопределенности

Принимая во внимание ранее полученные результаты по извлечению, мы изучили возможность отделения галлия и индия как основных компонентов анализируемого объекта экстракцией индивидуальными Д2ЭГФК и ИДДФК, их смесями друг с другом или НКСС За критерий применимости каждого из указанных экстрагентов принимали степень извлечения галлия и индия и полноту сохранения первоначального содержания элементов-примесей в водном растворе после проведения всего цикла подготовки раствора к анализу

Указанные экстрагенты обеспечивают необходимую степень извлечения и концентрирования галлия и индия, при этом в органическую фазу переходит около 10-15% элементов-примесей Как правило, достаточно проведение 1-2-кратной промывки 0,5-1,5 М раствором серной кислоты при соотношении объемов фаз V_o $V_в$ = (10-20) 1 для количественного перевода извлеченных примесей обратно в водный раствор В объединенном водном растворе их содержание составляет 95-100% от содержания в исходном водном растворе Из промытого экстракта, после коррекции его состава, реэкстрагируют галлий и индий 3,0-3,5 М раствором серной кислоты Корректировка состава экстракта перед реэкстракцией особенно полезна при малом содержании галлия и индия в нем Она заключается в прямом добавлении НКСС в экстракт до содержания, обеспечивающего в последующем желаемую степень реэкстракции

На основе известных приемов пробоподготовки и полученных экспериментальных данных разработана схема экстракционной подготовки Ga-, In-объектов к анализу на содержание присутствующих макро- и микроконцентраций компонентов Эта схема включает следующие этапы

• вскрытие образца и перевод определяемых элементов в сернокислый раствор,

• корректировка состава анализируемого раствора с целью создания оптимальных концентраций серной кислоты, металлов и маскирующих веществ,

• отделение галлия и индия, присутствующих в качестве матрицы или примесных элементов, путем экстракции подходящим экстрагентом,

• промывка полученного экстракта раствором серной кислоты при соответствующем соотношении объемов,

• объединение рафината от экстракции и промывного водного раствора, анализ полученного объединенного раствора,

• корректировка состава промытого экстракта и проведение индивидуальной или совместной реэкстракции галлия и индия,

• анализ полученного реэкстракта.

Методика экстракционно-спектрофотометрического и экстракционно-ICP-AES определения галлия, индия и сопутствующих им элементов

Твердые образцы (руды, концентраты, оксиды) Проводят тест на растворимость в серной кислоте при нагревании Если образец не растворяется, то 0,3-1 г этого образца помещают в чашку и добавляют Na_2O_2 и MgO в соотношении 1 (5-6) 0,5 Полученную смесь медленно нагревают до 650-700°С и выдерживают в течение 5-7 мин до образования однородной расплавленной массы К охлажденному сплаву добавляют 70-75 мл воды

Образовавшуюся суспензию фильтруют, оставшийся на фильтре осадок промывают 15-20 мл буферной смеси аммиака и сульфата аммония (1-2%) После этого осадок растворяют в минимальном объеме 1,5-2 М H_2SO_4, получившийся раствор количественно переносят в мерную колбу, корректируют концентрацию серной кислоты до необходимого значения и разбавляют деионизованной водой Отбирают аликвотный объем приготовленного раствора, добавляют небольшое количество сульфата гидразина (аскорбиновой кислоты) и фторида натрия и проводят экстракцию равным объемом 10-15 об % экстрагента (Д2ЭГФК, ИДДФК, ИДДФК-ДИОФК, Д2ЭГФК и ИДДФК с ТБФ, ФОР или МИБК)

Время контакта фаз определяется решаемой задачей, При сбросе Ga-матрицы оно составляет 8-10, а In –матрицы – 1,5-2 мин При количественном же выделении этих металлов оно должно быть увеличено до 15 и 5 мин соответственно После экстракции, смеси дают отстояться до полного просветления или центрифугируют, фазы разделяют Если необходимо, повторно проводят экстракцию свежей порцией экстрагента из полученного при первой экстракции рафината Экстракты объединяют и 1-2 раза промывают 0,1-1М H_2SO_4 при соотношении V_o $V_в$ = (10-18) 1

Промывные воды вместе с последним рафинатом переносят в мерную колбу, разбавляют 1-2 М HCl или H_2SO_4 и анализируют на содержание примесных элементов методом ICP-AES При необходимости анализируют экстракт на содержание галлия и индия Для этого экстракт, полученный после последней промывки, разбавляют ТБФ до получения определенной объемной его доли, равной 0,10-0,27 и 0,80-0,95 при реэкстракции Ga и In соответственно, и подвергают 1-3 реэкстракции 2,8-3,5 М H_2SO_4

Реэкстракты собирают в мерную колбу, разбавляют раствором HCl или H_2SO_4 и анализируют на содержание галлия и индия методами спектрофотометрии с реагентами ПАН или ПАР или ICP-AES

Раствор Корректируют состав раствора на содержание H_2SO_4 и маскирующих веществ и далее проводят его обработку как изложено выше

Эффективность предлагаемой методики была проверена на сертифицированных образцах металлического галлия и индия (табл 5), а также образцах оксидно-сульфидных оловянных концентратов, вельц-оксидов и бинарных эвтектик металлов известного состава

Правильность определения галлия, индия и некоторых элементов-примесей была дополнительно проверена методом «введено-найдено», добавок и параллельным анализом двумя независимыми методами - AAS с пламенной ионизацией и ICP-AES

Таблица 5 Результаты анализа Ga- и In-содержащих образцов известного состава с использованием на стадии пробоподготовки экстракции ФОК и их смесями

M	Содерж по ГОСТ	Сертиф (по пасп)	Найдено при экстракции			
			Д2ЭГФК	Д2ЭГФК+ТБФ	ИДДФК	ИДДФК+ТБФ
	металлический индий марки Ин-2, мкг $г^{-1}$ (ГОСТ 10297-75)					
In Масс %	≥99,97	99,978	99,980±0,00 2	99,978±0,003	99,980±0,003	99,979±0,002
Fe	≤10	12,1	11,8±0,7	11,6±0,9	12±2	11,8±1,7
		12,1+30*	41,9±0,5* 42,3±0,5**	43±1* 44±2**	44±1* 43,6±1,5**	41±2* 42,2±1,3**
Cd	≤40	34,6	33,4±0,8	35±2,5	33±2	32,8±2,3
Cu	≤10	9,4	8,8±0,5	8,0±1,2	9,1±1	9,3±0,7
As	≤10	7,2	7,3±0,6	7,4±0,7	7,0±0,7	6,9±0,7
Ni	≤5	4,1	3,9±0,4	4,2±0,4	4,5±0,6	4,0±0,6
Sn	≤20	14,8	14,6±0,2	15±1	13±3	14±1,6
		14,8+20*	32±3	-	34±2	31±4
Hg	≤50	48	44±3	42±5	46±5	43±6
Pb	≤50	46	41±3	48±3	43±5	42±6
Tl	≤10	8,7	7,7±1,4	7,4±2,0	7,9±1,1	8,3±0,8
Zn	≤30	25,8	27,0±2,5	28±3	26±5	24±2
		25,8+50*	72±4 73,2±2,4**	71±3 72,5±2,8**	72±4 -	75±2 76,1±2,3**
	галлий технический марки Гл-1,мкг $г^{-1}$ (ГОСТ 12797-77)					
Ga масс %	≥99,9	99,954	99,954±0,003	99,954±0,003	99,953±0,003	99,953±0,003
Al	≤10	9,3	9,5±1,1	9,3±0,6	8,9±0,6	8,7±0,7
Fe	≤10	9,6	10,2±1,6	9,9±0,8	9,4±0,8	9,2±0,8
		9,6+30*	40±2*	41±2*	42±1*	39±2*
Si	≤10	8,7	8,8±0,6	8,5±0,7	8,3±0,5	8,6±0,5
Mg	≤10	9,8	10,1±0,5	9,6±0,4	9,3±0,6	9,6±0,6
Cu	≤300	286	284±6	288±8	288±8	291±8
		286+300*	580±6	582±6	588±5	583±7
Ni	≤1	0,7	0,6±0,2	0,6±0,3	0,7±0,2	0,5±0,2
Zn	≤100	93	89±6	91±5	94±3	92±3
		93+100*	190±6	189±5	193±6	191±6
Pb	≤50	44	41±4	43±2	41±3	40±4

* - дополнительно введено в виде стандартного раствора, приготовленного из индия марки Ин0000

**-значение определено методом ААС с использованием стандартов фирмы «Мерк»

Полученные данные свидетельствуют об эффективности разработанной схемы экстракционной подготовки Ga- и In-содержащих объектов к анализу методом ICP-AES и спектрофотометрии Она обеспечивает необходимую полноту отделения галлия и индия от примесных элементов, требуемую воспроизводимость и правильность анализа

ВЫВОДЫ

На основании систематического изучения экстракции галлия, индия и сопутствующих элементов.

1 Показано, что по экстракционной способности ИДДФК, ее смесь с Д2ЭГФК и смеси Д2ЭГФК и ИДДФК с НКСС сопоставимы или превосходят Д2ЭГФК Установлено и количественно охарактеризовано взаимное влияние компонентов смесей экстрагентов на распределение галлия и индия

2 Определены оптимальные условия совместной и селективной экстракции и реэкстракции галлия и индия Экстрагент – ИДДФК, смесь Д2ЭГФК с ИДДФК и ДИОФК, смесь Д2ЭГФК и ИДДФК с ТБФ и МИБК Водная фаза – 0,1-0,5 М H_2SO_4, соотношение V_o $V_в$ = 1 (1-5) Реэкстрагент – 3-3,5 М H_2SO_4 Изучено распределение сопутствующих элементов при экстракции и реэкстракции наиболее эффективными экстрагентами и найдены оптимальные условия их отделения от галлия и индия Разработан способ повышения реэкстрагируемости галлия и индия из растворов фосфорорганических кислот в органических растворителях

3 Разработана экстракционная схема извлечения галлия и индия и отделения от сопутствующих элементов в ходе подготовки к анализу различных по природе объектов, основанная на использовании сернокислых сред Эффективность предложенной схемы доказана анализом модельных и реальных образцов

4 Разработаны методики экстракционно-спектроскопического определения содержания галлия и индия, а также сопутствующих элементов после их отделения, в Ga- и In-содержащих объектах Правильность результатов, получаемых с помощью разработанных методик, доказана с помощью анализа сертифицированных образцов сравнения

5 Показана возможность технологического применения для извлечения индия из продуктов и растворов Zn-производства.

Основные материалы диссертации изложены в следующих работах:

1 Бусыгина Н С , Глубоков Ю.М , Травкин В Ф «Экстракционное выделение индия из растворов Zn-производства фосфорорганическими кислотами» Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005» секция химия , Т 1, 12-15 апреля, 2005, Москва 2005г , с 10.

2 Бусыгина С Н , Глубоков Ю М , Травкин В Ф , Емельянов В И «Экстракция индия из сульфатных растворов кислыми фосфорорганическими реагентами» XL Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии 19-23 апреля 2004, Тезисы докладов Секция химии, Москва, издательство РУДН, 2004, с 68

3 Бусыгина Н С , Травкин В.Ф , Глубоков Ю М «Экстракция индия и галлия из сульфатных растворов фосфорорганическими кислотами» Научная сессия МИФИ , 2004,сборник научных трудов, Т.2, Москва 2004, с 143

4 Бусыгина Н С , Глубоков Ю М , Травкин В Ф , Кубасов В А «Экстракция галлия фосфорорганическими кислотами» XIII Российская конференция по

экстракции Симпозиум «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ», Тезисы докладов ,ч 1, Москва, 2004, с 152

5 Плеханова Н В, Бусыгина Н С, Емельянов В И, Глубоков Ю М, Травкин В Ф «Извлечение индия и галлия из сульфатных растворов фосфорорганическими кислотами» XXXVIII Всероссийская научная конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин» 14-17 мая 2001г Тезисы докладов, Химические секции, Москва, издательство РУДН, 2002, с 18

6. Травкин В Ф , Бусыгина Н С , Глубоков Ю М , Казанбаев Л А., Козлов П А «Экстракция индия и галлия фосфорорганическими кислотами» «Металлургия цветных и редких металлов» Материалы II Международной конференции 9-12 сентября 2003 г , Красноярск, с 211

7 Бусыгина Н С , Глубоков Ю М , Травкин В Ф «Закономерности экстракции индия из растворов Zn-производства фосфорорганическими кислыми реагентами» «Современные наукоемкие технологии», 2005, №3, с 34

8 Бусыгина Н С , Глубоков Ю М , Травкин В Ф , Кубасов В А «Экстракция галлия изододецилфосфетановой кислотой» Цветная металлургия, 2004, №2, с 20-24

9 Бусыгина Н С, Глубоков Ю М, Травкин В Ф «Фосфорорганические кислоты как экстрагенты индия из сульфатных растворов» Ученые записки МИТХТ, 2004, вып 11, с 19-23

10 Травкин В Ф , Кубасов В Л , Глубоков Ю М , Бусыгина Н С , Казанбаев Л А , Козлов П А «Экстракция индия (III) из сульфатных растворов фосфорорганическими кислотами» Журнал прикладной химии, 2004, Т 77, вып 10, с 1625-1629

11 Бусыгина Н С , Глубоков Ю М , Кубасов В Л , Травкин В Ф , Ищенко А А «Распределение галлия при экстракции и реэкстракции в системе H_2O-H_2SO_4-Ga(III)-ДиОФК (Д2ЭГФК)» Цветная металлургия, 2005, №2, с 2-6

12 Бусыгина Н С , Глубоков Ю М , Травкин В Ф «Смеси нейтральных и кислых фосфорорганических соединений как экстрагенты галлия и индия» XI Международная научно-техническая конференция «Наукоёмкие химические технологии-2006» Тезисы докладов , Т 1, 16 – 20 октября 2006 г , Самара 2006, с 183

Патент:

13 Травкин В Ф., Глубоков Ю М , Бусыгина Н С Способ разделения индия и галлия из кислых сульфатных растворов // Патент RU № 2005107441 выдан 17 марта 2005 г

Бусыгина Наталья Сергеевна

Автореферат диссертации
«Экстракционное извлечение и концентрирование галлия и индия фосфорорганическими кислотами и их смесями»

Подписано в печать 10 01 2008
Формат 60х90 1/16 Бумага офсетная Гарнитура Times
Усл печ л 1,0 Тираж 100 экз
Заказ 633

Отпечатано в типографии ООО «Связь-Принт»
Москва, ул Казакова, д 8а, стр 3