

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2667592

### СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ НА СЛАБООСНОВНОМ АНИОНИТЕ D-403 ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Черемисина Ольга Владимировна (RU), Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU), Сагдиев Вадим Насырович (RU)*

Заявка № 2018106769

Приоритет изобретения 22 февраля 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 21 сентября 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 22 февраля 2038 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C22B 58/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2018106769, 22.02.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.02.2018

Дата регистрации:  
21.09.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.02.2018

(45) Опубликовано: 21.09.2018 Бюл. № 27

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский горный  
университет", отдел интеллектуальной  
собственности и трансфера технологий (отдел  
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Черемисина Ольга Владимировна (RU),  
Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU),  
Сагдиев Вадим Насырович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский горный  
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2112813 C1, 10.06.1998. CN  
101368231 A, 18.02.2009. RU 2020176 C1,  
30.09.1994. RU 2324655 C2, 20.05.2008. JP  
S5852450 A, 28.03.1983. JP S60215721 A,  
29.10.1985. US 4999171 A, 12.03.1991.

## (54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ НА СЛАБОУСНОВНОМ АНИОНИТЕ D-403 ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области гидрометаллургии редких металлов, а именно к способам разделения галлия и алюминия в виде анионных гидроксокомплексов из щелочных растворов с привлечением ионообменных смол. Способ заключается в проведении сорбционного процесса извлечения галлия из щелочных алюминатных растворов, содержащих 50-55 г/л Na<sub>2</sub>O, от 0,06 до 10,97 г/л галлия и алюминия 8,2 г/л в присутствии хрома и ванадия концентрацией 1,38 г/л и 2,57 г/л соответственно. Процесс ведут

при соотношении твердой и жидкой фаз 1:30 на макропористой хелатной анионообменной смоле D-403 при перемешивании со скоростью встряхивания не менее 50 кол/мин не более 1,5 часов при комнатной температуре. Десорбцию ведут раствором серной кислоты концентрацией 1 моль/л. Техническим результатом является отделение галлия от алюминия вплоть до мольного отношения компонентов 1:150 и достижение значения емкости более 27 г галлия на 1 кг ионообменной смолы, что увеличивает производительность процесса. 3 ил., 3 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C22B 58/00* (2006.01)  
*C22B 3/24* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C22B 58/00* (2006.01)

(21)(22) Application: **2018106769, 22.02.2018**

(24) Effective date for property rights:  
**22.02.2018**

Registration date:  
**21.09.2018**

Priority:

(22) Date of filing: **22.02.2018**

(45) Date of publication: **21.09.2018** Bull. № 27

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,  
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
universitet", otdel intellektualnoj sobstvennosti i  
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

**Cheremisina Olga Vladimirovna (RU),  
Litvinova Tatyana Evgenevna (RU),  
Sagdiev Vadim Nasyrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF SEPARATION OF GALLIUM AND ALUMINUM ON WEAK-BASE ANION EXCHANGER D-403 FROM ALKALINE SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy; technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the field of hydrometallurgy of rare metals, namely to methods for separating gallium and aluminum in the form of anionic hydroxocomplexes from alkaline solutions involving ion exchange resins. Method consists in conducting a sorption process for the extraction of gallium from alkaline aluminate solutions containing 50–55 g/l Na<sub>2</sub>O, from 0.06 to 10.97 g/L gallium and aluminum 8.2 g/L in the presence of chromium and vanadium with a concentration of 1.38 g/l and 2.57 g/l, respectively.

Process is carried out at a ratio of solid and liquid phases of 1:30 on a macroporous chelate anion exchange resin D-403 with stirring at a shaking rate of at least 50 qty/min for not more than 1.5 hours at room temperature. Desorption is carried out with a solution of sulfuric acid of 1 mol/l concentration.

EFFECT: separation of gallium from aluminum up to a mole ratio of components of 1:150 and reaching a capacitance value of more than 27 grams of gallium per 1 kg of ion-exchange resin, which increases the productivity of the process.

1 cl, 3 dwg, 3 tbl, 5 ex

Изобретение относится к области гидрометаллургии редких металлов, а именно к способам разделения галлия и алюминия в виде анионных гидроксокомплексов из щелочных растворов. Изобретение может быть использовано в технологии получения галлия и отделения его от алюминия при переработке бокситовых и нефелиновых руд по методу Байера из оборотных и промывных растворов. Способ отделения галлия от алюминия включает ионообменный метод разделения с использованием слабоосновного анионита D-403.

Известен способ извлечения галлия из растворов (патент RU №2336349, опубл. 20.10.2008), в том числе алюминатных щелочных галлийсодержащих растворов глиноземного производства. Данный способ позволяет снизить затраты при извлечении галлия за счет использования в качестве сорбента шлама и пыли, уловленной в процессе газоочистки отходящих газов от электролизеров при получении алюминия. Процесс извлечения проводился при температуре 80°C и соотношении фаз Ж:Т=2:1. В изобретении приведено 2 примера, в которых степень извлечения галлия составила 25% и 18%, соответственно.

Недостатками данного способа являются низкие степени извлечения галлия, повышенные температуры проведения сорбционного процесса, а также невозможность (регенерации) вторичного использования сорбента.

Известен способ комплексной переработки галлийсодержащих алюминатных растворов (патент RU №2049825, опубл. 10.12.1995), включающий выделение из алюминатных щелочных растворов основной массы алюминия путем обработки силикатом натрия и последующую сорбцию галлия ионообменником из полученной пульпы или маточника после фильтрации.

Недостатком данного способа является многостадийность процесса, необходимость предварительной очистки от ряда примесных компонентов: ванадия, мышьяка, фосфора, фтора, а также большой расход сопутствующих реагентов.

Известен способ извлечения галлия из растворов хлорида алюминия (патент CN 104018012 (A), опубл. 16.04.2014) на ионообменной смоле. Способ заключается в пропускании раствора, содержащего галлий и алюминий через сорбционную колонку с последующим элюированием раствором соляной кислоты, промыванием водой и вторичном элюировании водным раствором щелочи.

Недостатками способа являются многостадийность процесса и дополнительное использование восстанавливающих агентов для устранения сорбции ионов железа(3+).

Известен ионообменный способ извлечения галлия (патент CN 103031449, опубл. 28.12.2012) из маточных растворов глиноземного производства. Процесс извлечения галлия включает в себя 6 стадий: сорбцию, центрифугирование, промывание, элюирование и повторное центрифугирование. Общее время проведения процесса составляет 30-80 минут, скорость пропускания маточного раствора 9,5 м/ч.

Недостатком этого способа являются многостадийность процесса и совместная сорбция алюминия и галлия, что осложняет дальнейший процесс их разделения.

Известен способ утилизации галлия из маточного раствора Байеровского производства (патент CN 102534214, опубл. 04.07.2012) с использованием хелатной смолы имеющей функциональные группы амидоксима. Способ заключается в пропускании маточного раствора через сорбционную колонку, с последующей десорбцией кислотными растворами и параллельным осаждением примесей. Для повторного использования ионита производят промывание его водой до pH=6-8. Сорбционная способность составила 300 мг/л.

Недостатками метода являются необходимость промывания хелатной смолы до низких значений  $pH=6-8$ , что влечет высокий расход воды, и незначительная емкость ионита.

Известен способ извлечения галлия сорбцией из щелочных алюминийсодержащих растворов глиноземного производства (патент RU №2112814, опубл. 10.06.1998), принятый за прототип, который позволяет извлекать галлий из щелочных растворов с предварительной карбонизацией раствора для связывания основной массы алюминия и последующей сорбцией галлия на комплексообразующем ионообменнике. При выделении около 50% алюминия из раствора в осадок за счет карбонизации емкость ионита возрастает почти в два раза, а при выделении в осадок более 90% алюминия емкость по галлию увеличивается более чем в 6 раз и составляет 4,9 г/л при соотношении фаз 1:20.

К недостаткам данного способа относится относительно низкая емкость анионита по галлию, соответственно низкая производительность сорбционного процесса, и невысокая степень отделения от алюминия, которая понижается с ростом концентрации алюминия в фильтрате после проведения процесса карбонизации и/или декомпозиции.

Техническим результатом изобретения является непосредственное разделение алюминия и галлия на ионообменной смоле D-403 в процессе сорбционного извлечения галлия из оборотных растворов Байеровского производства после проведения карбонизации или декомпозиции и из промывных вод с концентрацией галлия от 0,08 до 0,84 г/л, 50-55 г/л  $Na_2O$  и алюминия от 3,25 до 10 г/л в присутствии хрома и ванадия концентрацией 0,31-1,38 г/л и 0,31 до 2,57 г/л, соответственно.

Технический результат достигается тем, в качестве комплексообразующего анионита используется макропористая хелатная анионообменная смола D-403, отделение галлия от алюминия в присутствии хрома и ванадия проводится при соотношении фаз Т:Ж 1:30, скорости встряхивания не менее 50 колебаний в минуту, комнатной температуре, времени контакта фаз до достижения насыщения не более 1,5 часов и в качестве десорбирующего агента используется раствор серной кислоты концентрацией 1 моль/л.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - график изотермы сорбции анионных комплексов галлия на слабоосновном анионите D 403, переведенного в гидроксоформу, в присутствии 3,25 г/л (0,12 моль/кг) алюминия и температуре 2°C;

фиг. 2 - график зависимости концентрации галлия от времени при различной скорости встряхивания

фиг. 3 - график зависимости емкости анионита по галлию от соотношения твердой и жидкой фаз.

Способ разделения галлия и алюминия осуществляется следующим образом. Щелочной алюминатный раствор, соответствующий оборотным растворам Байеровского производства, с содержанием  $Na_2O$  50-55 г/л, галлия от 0,06 до 10,97 г/л, алюминия 8,2 г/л, ванадия и хрома концентрацией 1,38 г/л и 2,57 г/л, соответственно, в пластиковых контейнерах емкостью 500 см<sup>3</sup>, помещенных в лабораторный встряхиватель SHR-1D (производитель Daihan Scientific, Корея) со скоростью встряхивания 50 колебаний в минуту при комнатной температуре и соотношении фаз Т:Ж=1:30 в статических условиях в течение 1,5 часов уравнивают макропористой хелатной анионообменной смолой D-403 в гидроксоформе, используемой в качестве комплексообразующего анионита. В качестве десорбирующего агента используются растворы серной кислоты

концентрацией 1 моль/л.

В ходе эксперимента по сорбции галлия на анионите D-403 при увеличении содержания алюминия в растворе вплоть до мольного соотношения к галлию 150:1, характерное для технологических алюминатных щелочных растворов, не наблюдается извлечение гидроксоалюминат-ионов в твердую фазу анионита. Установлено, что химическое сродство тетрагидроксогаллат ионов к твердой фазе смолы D-403 выше сродства тетрагидроксокомплексов алюминия в силу более высокого электростатического взаимодействия ионов галлия во внутреннем электролите ионообменной смолы и дополнительным ковалентным эффектом химической связи гидроксокомплексов галлия за счет неподеленной электронной пары атома азота ионообменного материала по сравнению с алюминием, хромом и ванадием.

Полученное значение полной обменной емкости смолы в статических условиях по отношению к галлию составило 27-29 г/кг. Способ поясняется следующей фигурой.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Щелочной раствор с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  50-55 г/л, галлия от 0,06 до 10,42 г/л и алюминия 8,1 г/л объемом 200  $\text{см}^3$  приводили в равновесие со смолой объемом 20  $\text{см}^3$  (7,2 г) в пластиковых контейнерах емкостью 500  $\text{см}^3$  при комнатной температуре. Емкости плотно закрывали крышками и обеспечивали скорость встряхивания 50 кол/мин с помощью лабораторного встряхивателя SHR-1D. Сорбцию проводили в статических условиях при соотношении фаз т:ж=1:30 в течение 1,5 ч. После окончания сорбции растворы отделяли от ионита, направляя твердую фазу на регенерацию.

Концентрацию галлия и алюминия в исходных и равновесных фазах измеряли спектрофотометрическим методом и рентгенофлуоресцентным с помощью энергодисперсионного спектрометра Epsilon3 производства PANanalytical. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты сорбции галлия на анионите D-403 в ОН-форме в присутствии алюминия при комнатной температуре (25°C) из щелочных растворов

Исходная концентрация Ga г/л	Конечная концентрация Ga, г/л	Исходная концентрация Al г/л	Конечная концентрация Al, г/л	Емкость ионита по Ga, г/кг
10,42	9,37	8,10	8,10	29,24
8,34	7,34			27,84
7,04	6,03			28,19
5,61	5,00			17,08
4,19	3,69			14,03
2,69	2,44			6,95
1,44	1,24			5,54
0,67	0,60			2,09
0,35	0,30			1,35
0,06	0,05			0,03

Согласно полученным результатам использование анионита D-403 в щелочных растворах, содержащих галлий и алюминий вплоть до мольного соотношения 1:150, позволяет полностью отделить галлий от алюминия при достижении полной обменной емкости по галлию в статических условиях 27-29 г/кг.

Пример 2. Сорбцию галлат-ионов проводили из щелочных алюминатных растворов, содержащих от 0,06 до 10,97 г/л галлия, 8,2 г/л алюминия, 2,57 г/л хрома в виде хром-ионов, 1,38 г/л ванадия в виде ванадат-ионов и  $\text{Na}_2\text{O}$  50-55 г/л при комнатной температуре (25°C).

Щелочной раствор с содержанием указанных компонентов объемом 200 см<sup>3</sup> уравнивали смолой D-403 объемом 20 см<sup>3</sup> (7,2 г). Сорбцию проводили в статических условиях при скорости встряхивания 50 кол/мин и соотношении фаз т:ж=1:30 в течение 1,5 ч. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты сорбции галлия на анионите D-403 в ОН-форме в присутствии алюминия, хрома и ванадия при комнатной температуре (25°C) из щелочных растворов

Исходная концентрация Ga г/л	Конечная концентрация Ga, г/л	Исходная и конечная концентрации Al г/л		Исходная и конечная концентрации Cr, г/л		Исходная и конечная концентрации V, г/л		Емкость ионита по Ga, г/кг
10,97	9,86	8,2	8,2	2,57	2,57	1,38	1,38	29,41
8,78	7,73							27,92
7,41	6,34							23,83
5,91	5,26							19,58
4,41	3,88							13,62
2,83	2,57							8,06
1,52	1,31							3,60
0,71	0,63							2,51
0,37	0,32							1,35
0,06	0,06							0,03

Полная статическая обменная емкость анионита по галлию составила 27-29 г/кг. Присутствие алюминия, хрома и ванадия не оказывает влияние на извлечение галлия из щелочных растворов, что позволяет рекомендовать данный анионит в качестве селективного сорбента по отношению к галлат-ионам.

Пример 3. Щелочной раствор, содержащий  $\text{Na}_2\text{O}$  50-55 г/л, 8,44 г/л галлия объемом 200 см<sup>3</sup> уравнивали смолой D-403 объемом 20 см<sup>3</sup> (7,2 г) в статических условиях при соотношении фаз т:ж=1:30 и скорости встряхивания 50 и 100 колебаний в минуту. Через заданные промежутки времени отбирали аликвоты щелочного раствора и определяли в них содержание галлия. Согласно результатам эксперимента, приведенными на фиг. 2., время установления равновесия не превышает 1,5 часа и не зависит от скорости встряхивания, минимальным значением которой, является 50 кол/мин.

Пример 4. Щелочной раствор с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  50-55 г/л, галлия 10,42 г/л и алюминия 8,1 г/л объемом 200 см<sup>3</sup> приводили в равновесие со смолой объемом 20 см<sup>3</sup> (7,2 г) при различных соотношениях массы анионита и объема раствора (т:ж): 1:100, 1:50, 1:40, 1:30, 1:20. Сорбцию проводили в статических условиях при скорости встряхивания 50 кол/мин в течение 1,5 ч. Результаты опытов приведены на фиг. 3.

Полная статическая емкость анионита по галлию, равная 27-29 г/кг достигается при

использовании соотношения фаз 1:30, дальнейшее уменьшение значения т:ж не влияет на величину емкости. Концентрация алюминия в растворах после контакта с твердой фазой ионообменной смолы не изменилась и составила 8,1 г/л.

Пример 5. В качестве десорбирующего агента использовали раствор серной кислоты концентрацией от 0,5 до 2 моль/л. Для этих целей анионит D-403, насыщенный в условиях примеров 1 и 2, промыли водой, поместили в стеклянные сорбционные колонки и десорбировали раствором серной кислоты в динамическом режиме. Раствор, вытекающий из колонок (сорбат) после пропускания 100 мл кислоты, анализировали на содержание галлия. Результаты опыта приведены в таблице 3.

Таблице 3 - Результаты десорбции галлия из твердой фазы анионита D-403 раствором серной кислоты

Исходная	Концентрация	Концентрация	Степень	Содержание
емкость ионита по галлию, г/кг	галлия в фазе смолы после десорбции, г/кг	серной кислоты, моль/л	десорбции, %	галлия в десорбате, г/л
29,41	1,07	2	96	1,98
27,92	1,16		96	1,87
23,83	1,03		96	1,60
29,24	1,17	1	96	1,97
27,84	1,15		96	1,87
28,19	1,17		96	1,89
29,41	7,64	0,5	74	1,52

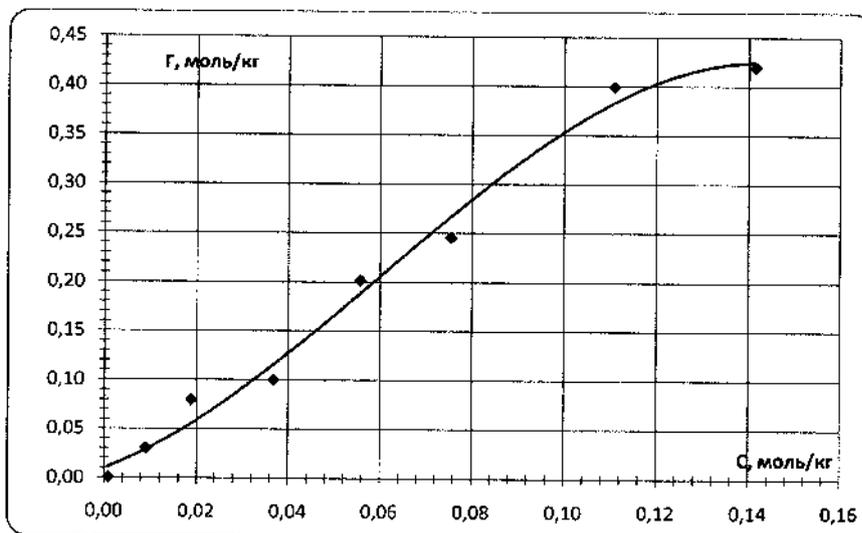
Согласно полученным результатам степень десорбции галлия в сернокислый раствор составила свыше 95% при использовании серной кислоты концентрации 1 и 2 моль/л, из которых 1 М является оптимальной. Использование сернокислых растворов с концентрацией ниже 1 М не обеспечивает высокую степень десорбции галлия из твердой фазы ионообменной смолы.

Таким образом, использование анионообменной смолы D-403 в процессе сорбции галлия из промышленных щелочных растворов позволяет его отделить от основного сопутствующего компонента алюминия, достичь высокой емкости по галлию вплоть до значения 27-29 г/кг и десорбировать раствором серной кислоты концентрацией 1 моль/л.

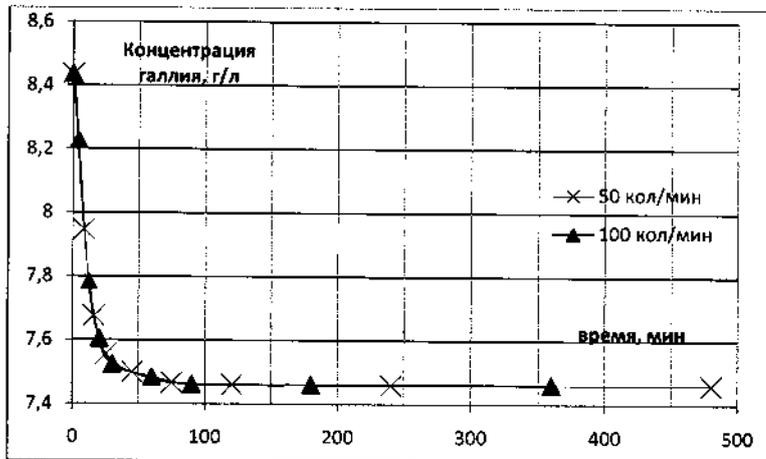
#### (57) Формула изобретения

Способ разделения галлия и алюминия из щелочных растворов, включающий сорбционное извлечение галлия комплексобразующим анионитом, отличающийся тем, что в качестве комплексобразующего анионита используют макропористую хелатную анионообменную смолу D-403, при этом отделение галлия от алюминия ведут в присутствии в растворе хрома и ванадия при соотношении фаз Т:Ж 1:30, скорости встряхивания емкости не менее 50 колебаний в минуту, комнатной температуре и времени контакта фаз до достижения насыщения не более 1,5 часов, а в качестве десорбирующего агента используют раствор серной кислоты концентрацией 1 моль/л.

**РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ НА СЛАБОУСНОВНОМ АНИОНИТЕ D-403 ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ**

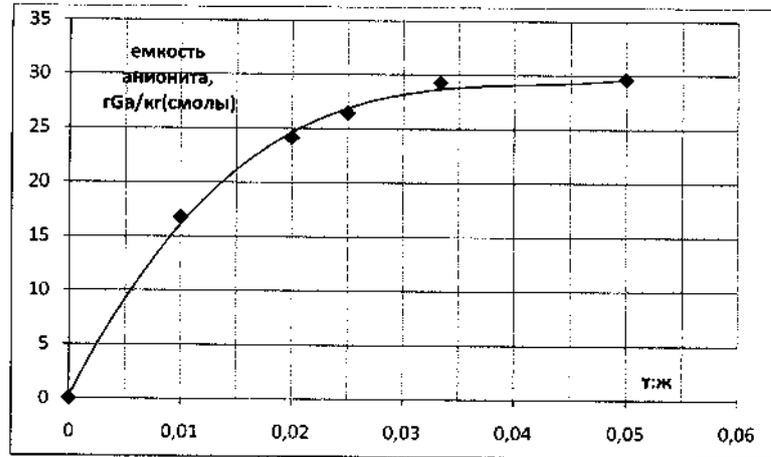


Фиг.1



Фиг.2

**РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ НА СЛАБООСНОВНОМ  
АНИОНИТЕ D-403 ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ**



**Фиг. 3**