

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОХЛОРИДА 1-(2-НЕОНОНИЛАМИДОЭТИЛ)-2-НЕОНОНИЛ-2-ИМИДАЗОЛИНА ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ГАЛЛИЯ(III) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© Г. Р. Анпилогова, С. О. Бондарева*, Л. Г. Голубятникова

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 69

* E-mail: bondarevaso@anrb.ru

Поступила в Редакцию 10 июня 2022 г.
После доработки 12 октября 2022 г.
Принята к публикации 18 октября 2022 г.

Изучены экстракционные свойства гидрохлорида 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (разбавитель — хлороформ) при извлечении Ga(III) из растворов хлористоводородной кислоты. Определена область концентраций кислоты (5–10 моль·л⁻¹ HCl) для эффективной экстракции и селективного отделения Ga(III) от In(III), Al(III) и Fe(II). Рассчитаны значения концентрационной константы и термодинамических параметров анионообменной экстракции Ga(III) из растворов 5 моль·л⁻¹ HCl. Показано, что оптимальными реагентами Ga(III) и Zn(II) являются растворы 0.5 и 0.1 моль·л⁻¹ HCl соответственно. Предложено использовать экстрагент в гидрометаллургической схеме переработки отработанного полупроводникового материала, содержащего оксиды Ga(III), In(III) и Zn(II), для селективного отделения Ga(III) и Zn(II) от In(III) при кислотности раствора выщелачивания 5 моль·л⁻¹ HCl.

Ключевые слова: экстракция; галлий(III); гидрохлорид 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина; хлористоводородная кислота

DOI: 10.31857/S004446182207009X; EDN: DMYPRS

Широкое применение галлия в составе полупроводниковых материалов (GaN, GaAs, InGaZnO₄, In₂Ga₂ZnO₇ и др.) определяет стабильный рост потребления этого редкого металла [1–3]. Первичный галлий получают в качестве побочного продукта в алюминиевом и цинковом производстве при переработке бокситовых руд (~90%) и цинковых остатков (~10%). Технология получения галлия из цинковых остатков характеризуется низкой эффективностью извлечения металла и высокой энергоемкостью. В процессе переработки бокситов способом Байера около 30% галлия остается в отходах — красном шламе [1, 4]. В связи с низким содержанием галлия в при-

родных рудах, трудностью и недостаточно высокой эффективностью его извлечения актуальна разработка эффективных технологий извлечения данного металла из более богатого сырья. К альтернативным сырьевым источникам галлия относятся красный шлак; зола уноса, образующаяся при сжигании угля на электростанциях и содержащая в 6–10 раз больше галлия, чем ископаемые угли. Значимыми вторичными сырьевыми ресурсами являются полупроводниковые компоненты отработанного электронного оборудования (светодиодов, фотоэлектрических модулей, электронных схем и др.); отходы производства светодиодов (пыли и пластины с высоким содер-

жанием GaAs или GaN); свежий и старый скрапы GaAs, содержащие до 50% Ga; отходы производства тонкопленочных полупроводниковых материалов на основе оксидов индия, галлия и цинка (индий–галлий–цинк–оксид, или IGZO) — отработанные IGZO мишени для распыления, содержащие 36–43% In и 22–26% Ga [1, 4, 6]. Для переработки такого сырья перспективны гидрометаллургические или пиро-гидрометаллургические методы, включающие стадии выщелачивания подготовленного и измельченного сырья раствором NaOH или минеральной кислоты (HNO₃, H₂SO₄ или HCl) с последующим отделением редкого металла от сопутствующих элементов сорбцией, жидкостной или твердофазной экстракцией и осаждением. Жидкостная экстракция характеризуется более высокой эффективностью и скоростью извлечения редких металлов, чем сорбция [5]. В предлагаемых схемах переработки галлийсодержащего вторичного сырья для выщелачивания часто применяются растворы HCl (2–9 моль·л⁻¹) и экстракционные методы разделения и очистки редких металлов [1, 4–6]. В качестве экстрагентов для извлечения Ga(III) из солянокислых растворов переработки вторичного сырья предложены бис(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота Cyanex 272 [7], триалкилфосфиноксиды Cyanex 923 и Cyanex 925 [8, 9], ионная жидкость тригексил(тетрадецил)фосфоний хлорид Cyphos IL 101 [10]. Триоктиламмоний бис(трифторметилсульфонил)имид в смеси с триоктиламмоний нитратом [11], ионная жидкость на основе смеси промышленных экстрагентов Aliquat 336 и моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты PC88A в молярном соотношении 1:1 [12] и гидрохлорид N,N'-диацилированного неодакановой кислотой диэтилентриамина [13] представляют интерес для разделения Ga(III) и In(III), присутствующих в солянокислых растворах. Анализ литературных данных показал актуальность поиска высокоэффективных и селективных экстрагентов, в том числе и новых, для извлечения Ga(III) из солянокислых растворов выщелачивания вторичного сырья.

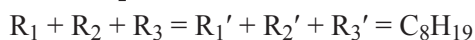
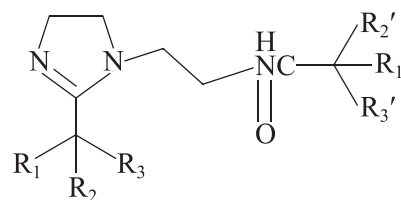
Малотоксичные нелетучие соединения 1-(2-алкиламидоэтил)-2-алкил-2-имидазолины, или жирные имидазолины, получаемые простыми методами термической конденсации недорогих и доступных промышленных реагентов — диэтилентриамина и α,α'-разветвленных карбоновых кислот C_{≥10}, предложены нами в качестве экстрагентов для извлечения анионных хлорокомплексов ряда цветных металлов из кислых хлоридных растворов [14, 15]. Имидазолиновое кольцо в структуре соединений определяет их основные свойства (pK_a 10.9 — значе-

ние константы протонирования соединений на основе α,α'-разветвленных карбоновых кислот C_{10,12} по атому азота гетероцикла [15]). В экстракционных условиях соединения устойчивы к кислотному гидролизу и не образуют труднорасщепляемых эмульсий [15]. В литературе отсутствуют сведения по экстракции Ga(III) экстрагентами данного типа.

Цель работы — изучение экстракционных свойств гидрохлорида 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (разбавитель — хлороформ) при извлечении Ga(III) из солянокислых растворов и возможности применения экстрагента для разделения Ga(III), In(III) и Zn(II) из модельного раствора выщелачивания отработанного оксидного полупроводникового материала — IGZO мишени.

Экспериментальная часть

1-(2-Неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин (реагент L), являющийся смесью высококипящих изомерных жирных имидазолинов,



синтезировали одностадийным методом термической конденсации предварительно перегнанного при 59–60°C (2 мм рт. ст.) диэтилентриамина (техн., ОАО «Каустик») с неодакановой кислотой (техн., Exxon Mobil Chemical) в атмосфере азота (ос.ч. первый сорт, АО «Линде Уралтехгаз») при молярном соотношении диэтилентриамина и неодакановой кислоты 1:3, температуре 250–260°C и очищали согласно [14]. Выход 90%. Чистота реагента L по данным газожидкостной хроматографии составляла 95%. Элементный состав и спектральные характеристики (ИК, ЯМР ¹H и ¹³C) реагента L соответствовали литературным данным [14].

В качестве экстрагента использовали солевую форму 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина LHCl, в качестве разбавителя — хлороформ (х.ч., АО «ЭКОС-1»). Для получения стандартного раствора 0.120 ± 0.003 моль·л⁻¹ LHCl приготовленный по точной навеске раствор реагента L в хлороформе дважды контактировали с раствором 1 моль·л⁻¹ HCl при объемном соотношении водной и органической фаз В:О = 1:1 и времени контакта фаз 10 мин. Рабочие растворы LHCl готовили разбавлением стандартного. Общую концентрацию реагента L в стандартном рас-

творе HCl и экстрактах хлористоводородной кислоты, равновесных водным растворам 1 и 5 моль·л⁻¹ HCl , а также концентрацию HCl в данных экстрактах определяли методом потенциометрического титрования.

Унос экстрагента при контакте раствора 0.010 моль·л⁻¹ HCl с растворами 5–10 моль·л⁻¹ HCl (В:О = 1:1, 10 мин) оценивали по разности концентраций экстрагента в органической фазе до и после контакта с раствором кислоты определенной концентрации. Концентрацию экстрагента в органической фазе определяли спектрофотометрически после испарения хлороформа из аликвоты раствора и последующего растворения экстрагента в известном объеме 80 об% водного раствора этанола, содержащего 0.5 моль·л⁻¹ HCl , при длине волны 233 нм ($\epsilon = 6000$), соответствующей максимуму широкой полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода имидазолинового кольца [15].

Водные растворы хлоридов Ga(III), In(III), Al(III) и Zn(II) готовили с использованием реактивов и методов, указанных в [13]. Для приготовления растворов Fe(II) использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., Донецкий завод химреактивов), солянокислых растворов солей металлов и растворов HCl — хлористоводородную кислоту (х.ч., АО «БСК»).

Концентрацию Ga(III), In(III), Al(III) и Zn(II) в индивидуальных водных растворах определяли аналогично [13]: галлия(III) — спектрофотометрически с ксиленоловым оранжевым; остальных металлов — трилонометрическими методами. Содержание Ga(III) в экстрагируемом соединении LHGaCl_4 также определяли спектрофотометрическим методом после растворения точной навески соединения в хлороформе и последующей полной реэкстракции Ga(III) раствором 0.5 моль·л⁻¹ HCl (В:О = 1:1, 10 мин). Концентрацию Fe(II) в водных растворах определяли после окисления его с помощью H_2O_2 (ос.ч. 8-4, ООО «Лега») при кипячении до Fe(III) трилонометрическим методом с сульфосалициловой кислотой ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а., ООО Научно-производственная «Камская химическая компания») в качестве индикатора [16]. При совместном присутствии в сложных растворах цинк(II) не оказывал мешающего влияния на определение галлия(III) спектрофотометрическим методом. Концентрацию Zn(II) в таких растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре Hitachi 508 (Hitachi), пламя — ацетилен-воздух, аналитическая длина волны 213.8 нм. Концентрацию ионов металлов в органической фазе рассчитывали по разности концентраций в водной фазе до и после экстракции.

Экстракцию и реэкстракцию ионов металлов осуществляли в делительных воронках при температуре

$18.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$, В:О = 1:1 и интенсивном перемешивании. Предварительно установлено, что равновесие экстракции Ga(III) и сопутствующих элементов из растворов HCl солевой формой реагента L достигается за 4–5 мин. Экстракцию ионов металлов проводили при времени контакта фаз 10 мин. Зависимость извлечения Ga(III) от температуры изучали с использованием термостатированной делительной воронки, температура поддерживалась с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$ с помощью термостата MLW UH 4 (VEB MLW Prüfgeräte-WerkMedingen).

Потенциометрические исследования проводили на pH-метре OP-211/1 (Radelkis) с комбинированным стеклянным электродом ЭСК 10601/7 в 60 об% водном изопропанол (фоновый электролит — 0.5 моль·л⁻¹ NaClO_4). Спектрофотометрические анализы выполняли на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss, Jena).

ИК-спектры тонких пленок реагента L, его солевой формы и экстрагируемого соединения Ga(III) регистрировали на спектрофотометре IR Prestige-21 (Shimadzu) в области 4000–400 см⁻¹ и на спектрофотометре Specord M80 (Carl Zeiss, Jena) в области 600–200 см⁻¹ (полиэтилен).

Обсуждение результатов

Для определения оптимальных условий извлечения Ga(III) и селективности солевой формы реагента L по отношению к ионам данного металла была изучена зависимость степени извлечения ионов металлов из индивидуальных растворов от кислотности водной фазы при соотношении исходных концентраций ионов металла в водной и экстрагента в органической фазе $c_{\text{M}}:c_{\text{LHCl}} \approx 1:3$. Показано (рис. 1), что Ga(III) начинает экстрагироваться при концентрации кислоты более 2 моль·л⁻¹ и наиболее эффективно извлекается из растворов 6–10 моль·л⁻¹ HCl с коэффициентами распределения $D_{\text{Ga}} = 35\text{--}87$. При кислотности водной фазы более 5 моль·л⁻¹ HCl индий(III) экстрагируется незначительно ($D_{\text{In}} = 0.005\text{--}0.033$), что позволяет селективно отделять Ga(III) от In(III). Наиболее эффективно Zn(II) извлекается из растворов 1.5–8 моль·л⁻¹ HCl ($D_{\text{Zn}} = 0.30\text{--}0.45$) и может быть селективно отделен от Ga(III) и In(III) в области концентраций кислоты от 1.5 до 2 и 5 моль·л⁻¹ соответственно, где редкие металлы не экстрагируются (рис. 1). С высокой селективностью Ga(III) может быть отделен от такого сопутствующего элемента, как Al(III), не извлекающегося из растворов 1–10 моль·л⁻¹ HCl ($c_{\text{Al}} = 0.0061$ моль·л⁻¹, $c_{\text{LHCl}} = 0.020$ моль·л⁻¹).

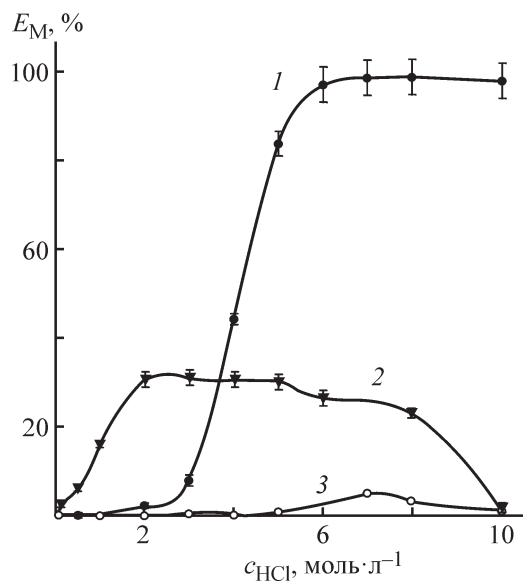


Рис. 1. Влияние исходной концентрации хлористоводородной кислоты на степень экстракционного извлечения Ga(III), Zn(II) и In(III).

1 — $c_{\text{Ga}} = 0.0026$ моль·л⁻¹, $c_{\text{LHCl}} = 0.0075$ моль·л⁻¹;
 2 — $c_{\text{Zn}} = 0.0044$ моль·л⁻¹, $c_{\text{LHCl}} = 0.0133$ моль·л⁻¹;
 3 — $c_{\text{In}} = 0.0068$ моль·л⁻¹, $c_{\text{LHCl}} = 0.020$ моль·л⁻¹.

Жирные имидазолины на основе α, α' -разветвленных карбоновых кислот (толуол с 15 об% н-октанола) эффективно извлекают Fe(III) из растворов 4–7.5 моль·л⁻¹ HCl [15]. Для предотвращения экстракции Fe(III) основными и нейтральными экстрагентами из солянокислых растворов его восстанавливают до Fe(II) стружкой или порошком металлического железа или цинка [5]. Железо(II) не образует устойчивых нейтральных и анионных хлорокомплексов, извлекаемых экстрагентами данных классов из кислых растворов. Установлено, что Fe(II) не экстрагируется солевой формой реагента L в изученном интервале концентраций 1–5 моль·л⁻¹ HCl ($c_{\text{Fe}} = 0.0063$ моль·л⁻¹, $c_{\text{LHCl}} = 0.020$ моль·л⁻¹).

Оценка уноса экстрагента при однократном контакте 0.010 моль·л⁻¹ раствора LHCl с растворами HCl показала, что концентрация экстрагента в органической фазе уменьшается на 3, 6, 24 и 60% при кислотности водной фазы 5, 6, 8 и 10 моль·л⁻¹ HCl соответственно. Большие потери экстрагента при контакте с сильнокислыми растворами (8–10 моль·л⁻¹ HCl) обусловлены, вероятно, значительным извлечением кислоты солевой формой реагента L по механизму присоединения, а также по сольватному механизму при взаимодействии кислоты с амидными группами экстрагента [17]. Сверхстехиометрическая (по отношению к форме LHCl) экстракция кислоты сопровождается, по-видимому, образованием гидрофильных аддуктов.

Равновесие экстракции Ga(III) солевой формой реагента L изучали при кислотности водной фазы 5 моль·л⁻¹ HCl, где унос экстрагента с водной фазой незначителен, а невысокая сверхстехиометрическая экстракция HCl не должна оказывать существенного влияния на извлечение Ga(III). Соотношение концентрации HCl (за вычетом концентрации кислоты, извлеченной разбавителем) и общей концентрации реагента L (0.090 моль·л⁻¹) в экстрактах HCl, равновесных водным растворам 1 и 5 моль·л⁻¹ HCl, составляет 1.06 и 1.16 соответственно. Следовательно, в данных экстрактах солевая форма LHCl является доминирующей.

Сольватное число галлия(III), определенное по изотермам экстракции методом насыщения органической фазы (рис. 2, кривые 1 и 4), равно 1. Значение сольватного числа, определенное по начальным участкам изотерм экстракции методом сдвига экстракционного равновесия, также равно 1: тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\lg D_{\text{Ga}}$ от $\lg(c_{\text{LHCl}} - Y)$ [моль·л⁻¹] при равновесной концентрации Ga(III) в водной фазе $X = 0.0010$ моль·л⁻¹ равен 1.01 ± 0.06 [коэффициент прямолинейной корреляции по методу наименьших квадратов $r = 0.993$; Y и $(c_{\text{LHCl}} - Y)$ — равновесные концентрации Ga(III) и свободного экстрагента в органической фазе соответственно]. При значении сольватного числа, равном 1, предполагаемый анионообменный механизм экстракции галлия(III) солевой формой реагента L может быть описан уравнением



Образование ионных ассоциатов LHGaCl₄ подтверждается данными элементного анализа и ИК-

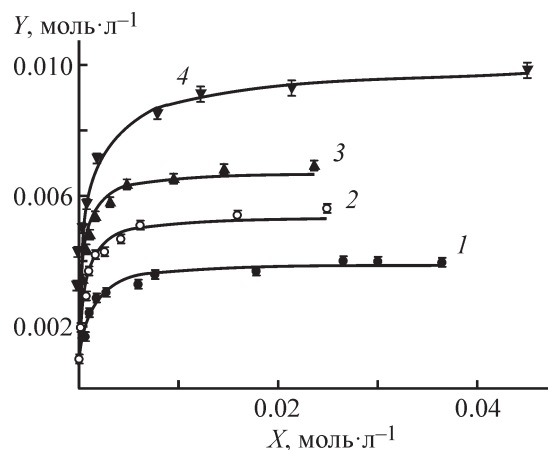


Рис. 2. Изотермы экстракции Ga(III) из растворов 5 моль·л⁻¹ HCl растворами 0.0040 (1), 0.0060 (2), 0.0080 (3) и 0.0100 моль·л⁻¹ (4) LHCl в хлороформе.

спектроскопии для экстрагируемого соединения галлия(III), которое выделено после испарения разбавителя из насыщенного экстракта, полученного при кислотности водной фазы 5 моль·л⁻¹ HCl, $c_{\text{Ga}} = 0.072$ моль·л⁻¹ и $c_{\text{HCl}} = 0.010$ моль·л⁻¹. Содержание элементов Cl (23.67%), Ga (11.71%) и N (7.20%) в соединении соответствует составу ионного ассоциата LHGaCl_4 (рассчитано, %: Cl 23.41, Ga 11.51, N 6.94). ИК-спектр экстрагируемого соединения в области 3000–400 см⁻¹ идентичен спектру солевой формы HCl и характеризуется присутствием интенсивных полос поглощения колебаний амидных групп $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1644 см⁻¹ и $\delta(\text{N}-\text{H})$ при 1525–1530 см⁻¹ и интенсивной полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})$ имидазольного цикла при 1574 см⁻¹. Смещение полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})$ в спектрах HCl и экстрагируемого соединения галлия(III) на 10 см⁻¹ в низкочастотную область относительно ее положения в спектре реагента L свидетельствует о вероятном протонировании реагента по атому N(3) в гетероцикле. В дальней области ИК-спектра экстрагируемого соединения присутствуют три высокоинтенсивные полосы поглощения при 386 (плечо), 374 и 368 см⁻¹ (плечо), относящиеся к $\nu(\text{Ga}-\text{Cl})$ иона GaCl_4^- с искаженной тетраэдрической конфигурацией, ассоциированного с протонированной аминогруппой в ионном ассоциате.*

Для области равновесных концентраций Ga(III) в водной фазе 0.00047–0.00188 моль·л⁻¹ и исходных концентраций HCl в органической фазе 0.0040–0.0100 моль·л⁻¹ рассчитан [13] доверительный интервал концентрационной константы анионообменной экстракции Ga(III) из растворов 5 моль·л⁻¹ хлороводородной кислоты $K_{\text{ex}} = (7.2 \pm 0.3) \cdot 10^3$ (число экспериментальных точек $n = 8$; $P = 0.95$). В указанных условиях расхождение расчетных и экспериментальных значений Y не превышает 5%.

Установлено, что значение концентрационной константы экстракции Ga(III) увеличивается с ростом температуры в изученном интервале 10–40°C (рис. 3). В соответствии с интегральной формой уравнения Вант-Гоффа (2) по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\ln K_{\text{ex}}$ от $1/T$ (рис. 3) оценена величина изменения энтальпии экстракции $\Delta H = 46 \pm 1$ кДж·моль⁻¹. При температуре 291.5 К и значении $K_{\text{ex}} = 7.2 \cdot 10^3$ по уравнениям (3) и (4) рассчитаны значения изменения энергии Гиб-

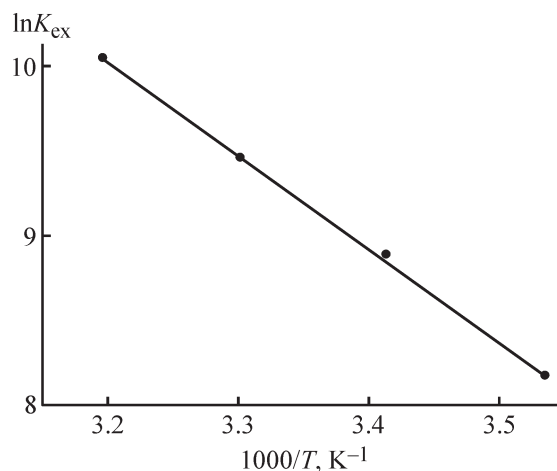


Рис. 3. Зависимость концентрационной константы экстракции Ga(III) из раствора 5 моль·л⁻¹ HCl от температуры.

$$c_{\text{Ga}} = 0.0056 \text{ моль·л}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 0.0060 \text{ моль·л}^{-1}; r = 0.998.$$

бса и изменения энтропии экстракции $\Delta G = -21.5 \pm \pm 0.1$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta S = 231 \pm 5$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

$$\ln K_{\text{ex}} = -\Delta H/(RT) + \text{constant}, \quad (2)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{ex}}, \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4)$$

где $R = 8.31$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ — универсальная газовая постоянная.

Положительное значение параметра ΔH свидетельствует о том, что экстракция Ga(III) является эндотермическим процессом и определяется энтропийным фактором.

Возможность эффективной реэкстракции ионов металлов позволяет использовать экстрагент многократно. Установлено, что за 10 мин из экстракта, полученного при кислотности водной фазы 5 моль·л⁻¹ HCl и содержащего 0.0014 моль·л⁻¹ Ga(III), реэкстрагируется водой, растворами 0.1 и 0.5 моль·л⁻¹ хлороводородной кислоты 93.4, 98.5 и более 99.9% Ga(III) соответственно. В аналогичных условиях Zn(II) наиболее эффективно (более 99.9%) реэкстрагируется из экстракта, содержащего 0.0019 моль·л⁻¹ Zn(II), растворами 0.1 г-экв·л⁻¹ HCl и H₂SO₄.

В одинаковых условиях ($c_{\text{Ga}} = 0.002$ моль·л⁻¹, $c_{\text{HCl}} = 0.0060$ моль·л⁻¹, разбавитель — хлороформ) эффективность извлечения Ga(III) из раствора 5 моль·л⁻¹ HCl гидрохлоридом 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина выше ($D_{\text{Ga}} = 9.1$), чем гидрохлоридом менее основного диацелированного неодакановой кислотой диэтилентриамина ($D_{\text{Ga}} = 0.8$ [13]).

* *Nakamoto K.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М.: Мир, 1991. С. 146–148 [*Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1986].

Изучена возможность применения гидрохлорида 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (хлороформ) для разделения Ga(III), In(III) и Zn(II) в схеме гидрометаллургической переработки раствора, моделирующего состав солянокислого раствора выщелачивания отработанной IGZO мишени. Авторами [6] показано, что в оптимальных условиях выщелачивания [растворение в 9 моль·л⁻¹ растворе HCl при соотношении твердой (г) и жидкой (л) фаз 5:1 и температуре 50°C в течение 1 ч] измельченной IGZO мишени, содержащей Ga — 22.2, In — 38.8 и Zn — 18.7%, степень извлечения металлов в раствор составляет более 99.9%.

С целью уменьшения экстракции In(III) и потерь экстрагента с водной фазой нами предложено экстрагировать Ga(III) и Zn(II) из раствора выщелачивания, разбавленного до кислотности 5 моль·л⁻¹ HCl. Установлено, что из модельного раствора, содержащего Ga(III) и Zn(II), цинк(II) соэкстрагируется с галлием(III). Увеличение концентрации экстрагента выше 0.090 моль·л⁻¹ не приводит к заметному уве-

личению извлечения Ga(III) и значительному росту извлечения Zn(II) (см. таблицу). На первой стадии экстракции раствором 0.090 моль·л⁻¹ LHCl извлекается 99.7% Ga(III) и 70.8% Zn(II). Оставшиеся в рафинате Zn(II) и 0.3% Ga(III) полностью извлекаются на второй стадии экстракции раствором 0.090 моль·л⁻¹ LHCl. Из первого экстракта, содержащего Ga(III) и Zn(II), раствором 0.5 моль·л⁻¹ HCl при соотношении В:О = 1:1 за 10 мин реэкстрагируется 98.5% Ga(III) и 58.5% Zn(II). Оставшийся в органической фазе Zn(II) реэкстрагируется полностью (более 99.9%) раствором 0.1 моль·л⁻¹ HCl (В:О = 1:1, 10 мин). Из экстракта, полученного на второй стадии экстракции, Zn(II) также полностью реэкстрагируется раствором 0.1 моль·л⁻¹ HCl в аналогичных условиях.

Предложена принципиальная схема разделения Ga(III), In(III) и Zn(II) из разбавленного до кислотности 5 моль·л⁻¹ HCl раствора выщелачивания отработанной IGZO мишени (рис. 4). Схема включает стадию экстракции Ga(III) и Zn(II) и последующую стадию экстракционного доизвлечения Zn(II) с при-

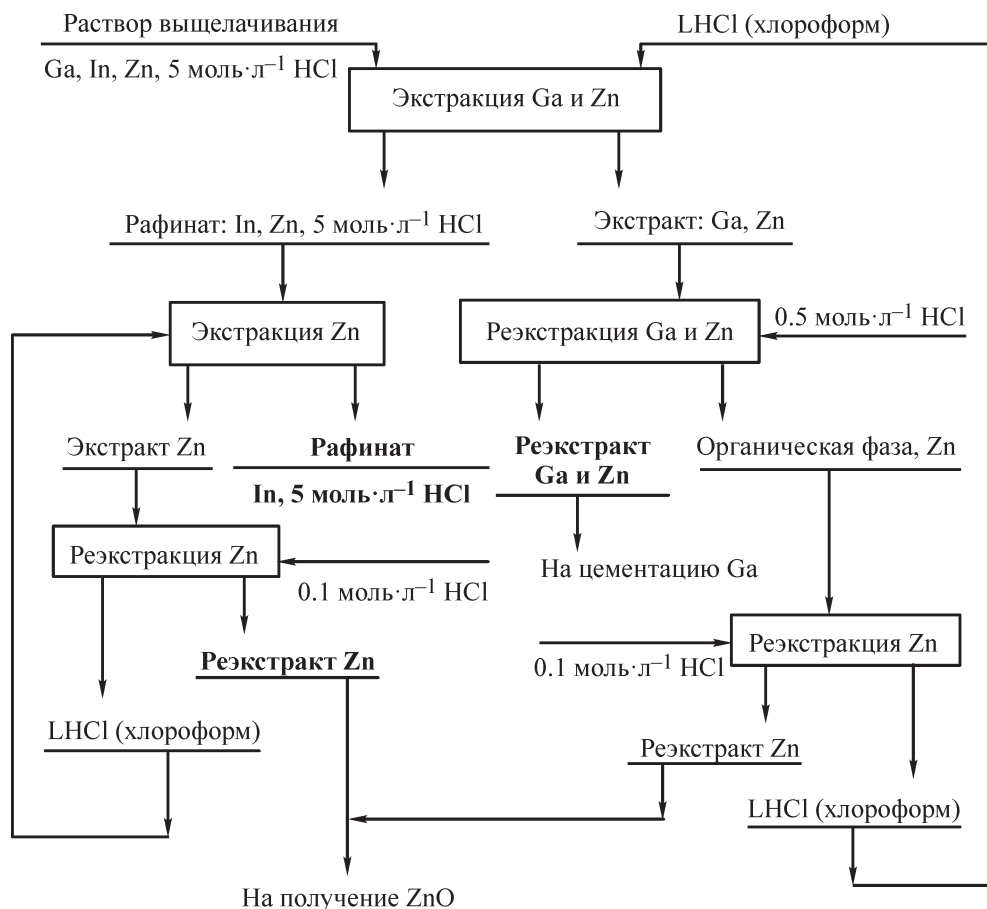


Рис. 4. Принципиальная схема разделения In(III), Ga(III) и Zn(II) из модельного раствора выщелачивания отработанной IGZO мишени.

$c_{\text{LHCl}} = 0.090 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, на стадиях экстракции и реэкстракции В:О = 1:1, время контакта фаз 10 мин.

Влияние исходной концентрации экстрагента на степень извлечения E_M и коэффициенты распределения D_M галлия(III) и цинка(II) из модельного раствора выщелачивания отработанного оксидного полупроводникового материала

Состав раствора, моль·л⁻¹: Ga(III) — 0.0099, Zn — 0.0083, HCl — 5; условия экстракции: объемное соотношение водной и органической фаз В:О = 1:1, время контакта фаз 10 мин

c_{HCl} , моль·л ⁻¹	E_{Ga} , %	D_{Ga}	E_{Zn} , %	D_{Zn}
0.040	98.6	69	20.1	0.3
0.060	99.2	130	38.9	0.6
0.080	99.5	187	54.1	1.2
0.090	99.7	328	70.8	2.4
0.120	99.7	349	74.2	2.9
0.160	99.8	493	78.6	3.7

менением растворов 0.090 моль·л⁻¹ HCl и позволяет получить чистый рафинат In(III) (5 моль·л⁻¹ HCl), слабокислые (0.1 моль·л⁻¹ HCl) реэкстракты Zn(II), извлечь 98.2% Ga(III) в слабокислый реэкстракт (0.5 моль·л⁻¹ HCl), из которого Ga(III) может быть выделен цементацией цинковой пылью с последующей очисткой продукта цементации от цинка раствором 10% H₂SO₄ [6]. Из слабокислых растворов (цинковые реэкстракты, маточный раствор после цементации галлия) цинк может быть выделен в виде оксида путем прокаливании при 300°C гидролитически осажденного гидроксида [18]. Достоинством схемы является применение растворов одного недорогого экстрагента для двухстадийного отделения Ga(III) и Zn(II) от In(III) и легкая реэкстракция Ga(III) и Zn(II) слабокислыми растворами HCl.

Выводы

Гидрохлорид 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (разбавитель — хлороформ) является эффективным экстрагентом для извлечения Ga(III) из растворов 5–10 моль·л⁻¹ HCl. Ряд экстрагируемости элементов в данных условиях Ga(III) > Zn(II) >> In(III). Экстрагент может быть использован для селективного отделения Ga(III) от In(III), Al(III) и Fe(II), а также для очистки солянокислых растворов Ga(III) (1.5–2 моль·л⁻¹ HCl) и In(III) (1.5–5 моль·л⁻¹ HCl) от Zn(II).

Галлий(III) извлекается из солянокислых растворов солевой формой 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (хлороформ) по анионообменному механизму. В изученном интервале температур 10–40°C при кислотности водной фазы 5 моль·л⁻¹ HCl экстракция Ga(III) является эндотермической и определяется энтропийным фактором.

Возможность эффективной реэкстракции Ga(III) и Zn(II) слабокислыми растворами HCl позволяет использовать экстрагент в циклическом режиме экстракция–реэкстракция, например, в предложенной нами принципиальной схеме разделения In(III), Ga(III) и Zn(II) из раствора выщелачивания отработанной IGZO мишени при кислотности 5 моль·л⁻¹ HCl. Схема включает последовательные стадии совместного экстракционного извлечения Ga(III) и Zn(II) и экстракционного отделения оставшегося Zn(II) от In(III) с применением 0.090 моль·л⁻¹ раствора экстрагента.

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и Региональный центр коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН за регистрацию ИК-спектров в ближней области, спектров ЯМР и проведение элементного анализа соединений.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания № 122031400246-1.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Антилогова Галина Рудольфовна, к.х.н.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6541-3285>
Бондарева Светлана Олеговна, к.х.н.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8545-4092>

Голубятникова Людмила Григорьевна, к.х.н.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9900-8587>

Список литературы

- [1] *De Oliveira R. P., Benvenuti J., Espinosa D. C. R.* A Review of the current progress in recycling technologies for gallium and rare earth elements from light-emitting diodes // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 145. ID 111090. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111090>
- [2] *Демидов А. А., Рыбалка С. Б.* Современные и перспективные полупроводниковые материалы для микроэлектроники следующего десятилетия (2020–2030 гг.) // *Прикл. математика & Физика.* 2021. Т. 53. № 1. С. 53–72. <https://doi.org/10.52575/2687-0959-2021-53-1-53-72> <https://elibrary.ru/vdwwcf>
- [3] *Самарин А.* Новая дисплейная технология IGZO компании Sharp // *Компоненты и технологии.* 2013. № 8 (145). С. 17–22. <https://elibrary.ru/qjeiwz>
- [4] *Lu F., Xiao T., Lin J., Ning Z., Long Q., Xiao L., Huang F., Wang W., Xiao Q., Lan X., Chen H.* Resources and extraction of gallium: A Review // *Hydrometallurgy.* 2017. V. 174. P. 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.010>
- [5] *Nguyen T. H., Lee M. S.* A Review of separation of gallium and indium from leach liquors by solvent extraction end ion exchange // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2019. V. 40. N 4. P. 278–291. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1538987>
- [6] *Gu S., Tominaka T., Dodbiba G., Fujita T.* Recovery of indium and gallium from spent IGZO targets by leaching and solvent extraction // *J. Chem. Eng. Jpn.* 2018. V. 51. N 8. P. 675–682. <https://doi.org/10.1252/jcej.17we298>
- [7] *Gupta B., Mudhar N., Singh I.* Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272) // *Sep. Purif. Technol.* 2007. V. 57. N 2. P. 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.04.011>
- [8] *Gupta B., Mudhar N., Begum Z. I., Singh I.* Extraction and recovery of Ga(III) from waste material using Cyanex 923 // *Hydrometallurgy.* 2007. V. 87. N 1–2. P. 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.01.001>
- [9] *Ahmed I. M., El-Nadi Y. A., El-Hefny N. E.* Extraction of gallium(III) from hydrochloric acid by Cyanex 923 and Cyanex 925 // *Hydrometallurgy.* 2013. V. 131–132. P. 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.09.010>
- [10] *Nayk S., Devi N.* Separation and recovery of gallium(III) ions from aqueous phase by liquid-liquid extraction using a novel extractant, Cyphos IL 101 // *Turk. J. Chem.* 2017. V. 41. N 6. P. 892–903. <https://doi.org/10.3906/kim-1612-37>
- [11] *Katsuta S., Okai M., Yoshimoto Y., Kudo Y.* Extraction of gallium(III) from hydrochloric acid solutions by trioctylammonium-based mixed ionic liquids // *Anal. Sci.* 2012. V. 28. N 10. P. 1009–1012. <https://doi.org/10.2116/analsci.28.1009>
- [12] *Song S. J., Le M. N., Lee M. S.* Separation of gallium(III) and indium(III) by solvent extraction with ionic liquids from hydrochloric acid solution // *Processes.* 2020. V. 8. N 11. ID 1347. <https://doi.org/10.3390/pr8111347>
- [13] *Анпилогова Г. Р., Бондарева С. О., Муринов Ю. И.* Экстракция галлия(III) из солянокислых растворов гидрохлоридом диацилированного диэтилентриамина // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. № 7. С. 1188–1193. <https://doi.org/10.1134/S0044460X1807020X>; <https://elibrary.ru/xytjtn>
[*Anpilogova G. R., Bondareva S. O., Murinov Y. I.* Gallium(III) extraction from hydrochloric acid solutions with diacylated diethylenetriamine hydrochloride // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 7. P. 1478–1483. <https://doi.org/10.1134/S1070363218070204>].
- [14] *Бондарева С. О., Муринов Ю. И.* Одностадийный синтез ингибитора коррозии стали 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. № 2. С. 231–238. <https://doi.org/10.31857/S0044461822020037> <https://elibrary.ru/dduewf>
- [15] *Бондарева С. О., Муринов Ю. И.* Синтез и физико-химические свойства 1-(2-алкиламидоэтил)-2-алкил-2-имидазолинов на основе α, α' -разветвленных карбоновых кислот // *ЖОХ.* 2013. Т. 83. № 2. С. 318–323 [*Bondareva S. O., Murinov Y. I.* Synthesis and physicochemical properties of 1-(2-alkylamidoethyl)-2-alkyl-2-imidazolines based on α, α' -branched carboxylic acids // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 83. N 2. P. 373–378. <https://doi.org/10.1134/S1070363213020229>].
- [16] *Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В., Елисон С. В., Клыгин А. Е., Моисеев И. В.* Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. С. 360–361.
- [17] *Бондарева С. О., Грабовский С. А., Спирихин Л. В., Муринов Ю. И.* Взаимодействие диацилированного этилендиамина с соляной кислотой // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 2. С. 375–378 [*Bondareva S. O., Grabovskiy S. A., Spirikhin L. V., Murinov Y. I.* Interaction of diacylated ethylenediamine with hydrochloric acid // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. N 2. P. 375–378. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0871-0>].
- [18] *Chen W. S., Wang Y. C., Chiu K. L.* The separation and recovery of indium, gallium, and zinc from spent GZO(IGZO) targets // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 1. P. 381–390. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.005>