

**В.И. Букин,
А.М. Резник,
С.А. Семенов,
Е.И. Лысакова,
А.Г. Смирнова**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАГЕНТОВ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА В ТЕХНОЛОГИИ ГАЛЛИЯ И СКАНДИЯ

УДК 542.61: (546.871+546.633)

Изучена возможность использования олигомерных экстрагентов фенольного типа для извлечения галлия и скандия из промпродуктов переработки алюминиевых руд. Предложены принципиальные технологические схемы процессов.

Одно из важнейших направлений научно-технического прогресса – повышение комплексности использования сырья [1]. В первую очередь, это относится к переработке полиметаллических руд, содержащих широкую гамму редких и цветных металлов. Кроме того, следует отметить четко выявившуюся в последние годы тенденцию вовлечения в переработку сырья, бедного по ценным компонентам. К такому типу минерального сырья относятся алюминиевые руды – бокситы и нефелины. Они содержат ряд важных для промышленности рассеянных элементов: галлий, ванадий, скандий, рубидий.

Многотоннажность производства алюминия делает весьма актуальной и перспективной проблему комплексной переработки алюминиевых руд с попутным извлечением указанных элементов, несмотря на их низкое содержание. В качестве примера, подтверждающего этот тезис, можно отметить, что только с бокситами ежегодно вводится в процесс переработки 700 – 1400 т скандия.

Около 90% мирового производства галлия обеспечивается алюминиевым производством. Анализ технологических схем производства глинозема показывает, что основное количество галлия переходит в щелочные алюминатные растворы, вне зависимости от того являются ли исходным сырьем бокситы или нефелины [2].

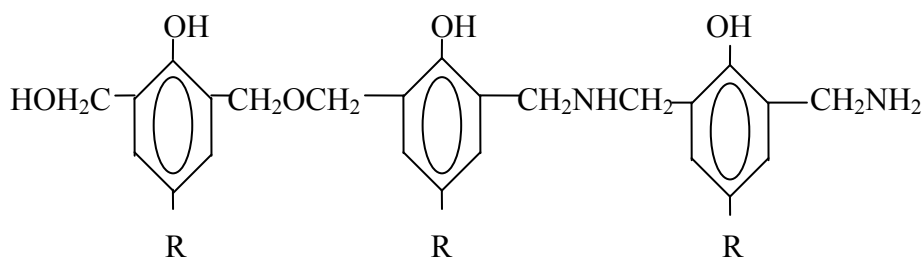
При переработке бокситов по способу

Байера до 65% Ga переходит в щелочной алюминатный раствор, который и является исходным для извлечения галлия. Концентрация галлия в таких растворах колеблется от 0.05 до 0.3 г/л.

При переработке нефелинов по методу спекания галлий концентрируется в поташных маточниках, где содержится до 15% от всего галлия введенного в процесс.

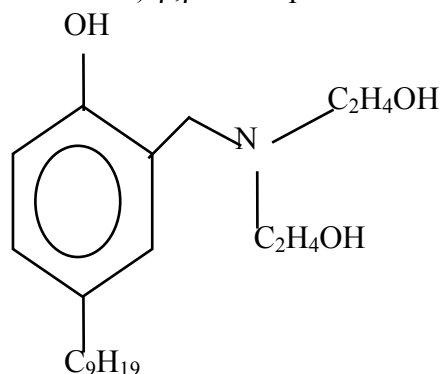
В настоящее время галлий из поташных маточников выделяют осадительными методами, а из Байеровских растворов – методами электролиза или цементации на галламе алюминия и амальгаме натрия [2, 3], однако существенным недостатком этих способов является малая производительность, поэтому извлечение галлия в глиноземном производстве составляет только несколько процентов от возможного [4 - 7].

Для выделения галлия из щелочных растворов перспективно использование жидкостной экстракции, однако выбор экстрагентов для извлечения галлия из растворов с высокой (>1 М) концентрацией щелочи мал. В качестве экстрагентов были опробованы β-дикетоны, β-тиодикетоны [8, 9] и пирокатехины [10 - 14], однако эти реагенты не позволяют селективно извлекать галлий из алюминатных растворов. Эффективным экстрагентом для выделения галлия из промышленных Байеровских растворов оказался Kelex 100 (7-алкенил-8-оксихинолин) [15 - 22], однако он дорог и не выпускается в России. Поэтому необходим поиск относительно дешевых отечественных экстрагентов для извлечения галлия. Нами в качестве экстрагентов предложены олигомерные производные алкилфенолов (ОПАФ) [23, 24], например, азотсодержащий олигомер БАФФО:



где R - C₄H₉.

и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламин (НБЭА):



Была изучена экстракция галлия различными олигомерными экстрагентами. Сопоставление экстракции галлия азотсодержащим олигомером БАФФО с олигомером не содержащим азота (БФФО) показало, что олигомер БАФФО извлекает галлий эффективнее, чем олигомер БФФО (рис. 1), т.к. наличие в олигомере БАФФО электронодонорного атома азота способствует образованию донорно-акцепторной связи галлий-азот и, как следствие, более устойчивого экстрагируемого комплексного соединения, что выражается в увеличении константы экстракции галлия приблизительно на порядок.

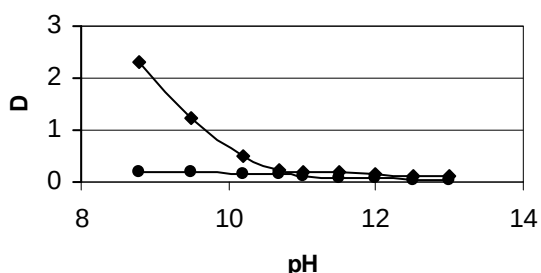
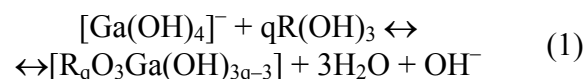


Рис. 1. Зависимость экстракции галлия 0.1 М растворами олигомеров в толуоле от pH водной фазы. ♦—БАФФО, ●—БФФО.

Исходя из зависимости $\lg D_{\text{Ga}} - \text{pH}$ для олигомера БАФФО, было установлено, что в диапазоне $\text{pH} < 11$ процесс экстракции галлия удовлетворительно описывается уравнением 1:



Методом сдвига равновесия было определено соотношение металл : реагент в экстрагируемом комплексе, оно равно единице. Как видно из рис. 1., галлий эффективно экстрагируется БАФФО только в слабощелочных растворах. При увеличении концентрации щелочи в растворе, то есть при приближении состава растворов к реальным для глиноземного производства, коэффициент распределения галлия резко падает.

Попытки интенсифицировать процесс экстракции с помощью подбора разбавителя, увеличения времени контакта, варьирования скорости перемешивания не привели к значительному увеличению степени извлечения галлия. Однако было установлено, что введение в раствор карбоната калия значительно увеличивает коэффициент распределения галлия (рис. 2).

Это объясняется тем, что карбонат калия обладает эффектом высаливания, что оказывает существенное влияние на экстракцию галлия, т. к. экстрагируемый комплекс содержит OH-группу, которая должна быть сильно гидратирована, что, естественно, препятствует переходу комплекса в органическую фазу. Поэтому связывание воды в водной фазе высаливателем должно положительно сказаться на увеличении D_{Ga} .

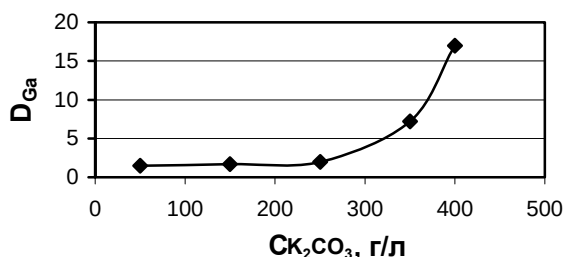


Рис. 2. Зависимость экстракции галлия 0.8 М раствором олигомера БАФФО в толуоле от концентрации K_2CO_3 в водном растворе.

Такое поведение экстракционной системы позволяет использовать БАФФО для извлечения галлия из поташных маточников глиноземного производства, содержащих до 1000 г/л карбоната калия, однако для растворов процесса Байера, в которых отсутствует высаливатель (карбонат калия), применять олигомер БАФФО для извлечения галлия невозможно.

Учитывая, что в отсутствии карбоната калия галлий практически не экстрагируется из сильнощелочных растворов, для его реэкстракции можно применять 5М NaOH и сразу же получать реэкстракт, пригодный для электролиза или цементации галлия на галламе алюминия. Это существенно отличает олигомерный экстрагент от реагента Kelex, для которого необходима солянокислая реэкстракция.

На основании проведенных исследований нами была разработана технологическая схема экстракционного извлечения галлия из поташных маточных растворов (рис. 3), получаемых при комплексной переработке нефелина.

Проверка схемы на ППГО «Глинозем» показала, что из поташного маточника, имеющего состав в г/л: 175.45 $Na_2O_{об}$; 16.43 $Na_2O_{ку}$; 5.94 Al и 0.2 Ga (где $Na_2O_{об}$ – концентрация щелочи общей, $Na_2O_{ку}$ – концентрация щелочи каустической), после частичной его карбонизации, выкручивания

и отделения гидроксида алюминия было извлечено в реэкстракт 95.0% Ga. Полученный реэкстракт содержал в г/л: 125.6 $Na_2O_{ку}$; 29.67 Al и 0.99 Ga и был использован для цементации галлия на галламе алюминия. За 30 минут в металл было восстановлено 92.4% галлия, а за 1 час 99.5%. Расход алюминия за 30 минут составил 9.2 грамма на 1 грамм выделенного металла. Столь высокие показатели цементации и отсутствие шламообразования, очевидно, связаны с отсутствием примесей в полученном реэкстракте.

Для экстракции галлия из щелочных растворов процесса Байера был опробован НБЭА. Исследовано влияние времени контакта фаз на экстракцию галлия и алюминия. Результаты эксперимента представлены в табл. 1. Постоянные значения коэффициентов распределения галлия и алюминия при их экстракции НБЭА достигаются менее чем за 5 – 10 мин., тогда как при их экстракции Kelex 100 (~ 10 об. % раствор в керосине) для достижения равновесия требуется не менее 1 ч [18, 20].

Исследовано влияние концентрации NaOH на извлечение галлия и алюминия 0.5 М раствором НБЭА в толуоле и н-октаноле. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

Как видно из полученных данных, НБЭА эффективно извлекает галлий в широком диапазоне концентраций NaOH: коэффициент распределения галлия (D_{Ga}) при $C_{NaOH} \sim 0.5\text{--}5$ М составляет ~ 15 – 98, что соответствует степени извлечения ~ 94 – 98 %. D_{Ga} практически одинаков для растворов НБЭА в толуоле и октаноле, тогда как D_{Al} ниже при использовании в качестве разбавителя октанола; расчетный коэффициент разделения галлия и алюминия ($\beta_{Ga/Al}$) составляет ~ 4–5 и ~ 7–17 для растворов НБЭА в толуоле и октаноле, соответственно.

Таблица 1. Влияние времени контакта фаз на извлечение галлия и алюминия.

Время контакта фаз τ , мин	5	10	20	30	60	120
E_{Ga} , %	97.1	97.1	–	97.1	97.1	97.1
D_{Ga}	33.4	33.4	–	33.4	33.8	33.8
E_{Al} , %	95.7	96.3	96.4	96.4	96.4	96.3
D_{Al}	22.3	25.7	26.3	27.0	26.5	26.1

Экстрагент – 0.5 М НБЭА в толуоле, $C_{Ga}^{исх}$, $C_{Al}^{исх} \sim 0.3$ г/л, $C_{NaOH} = 0.98$ и 1.25 М (экстракция галлия и алюминия, соответственно).

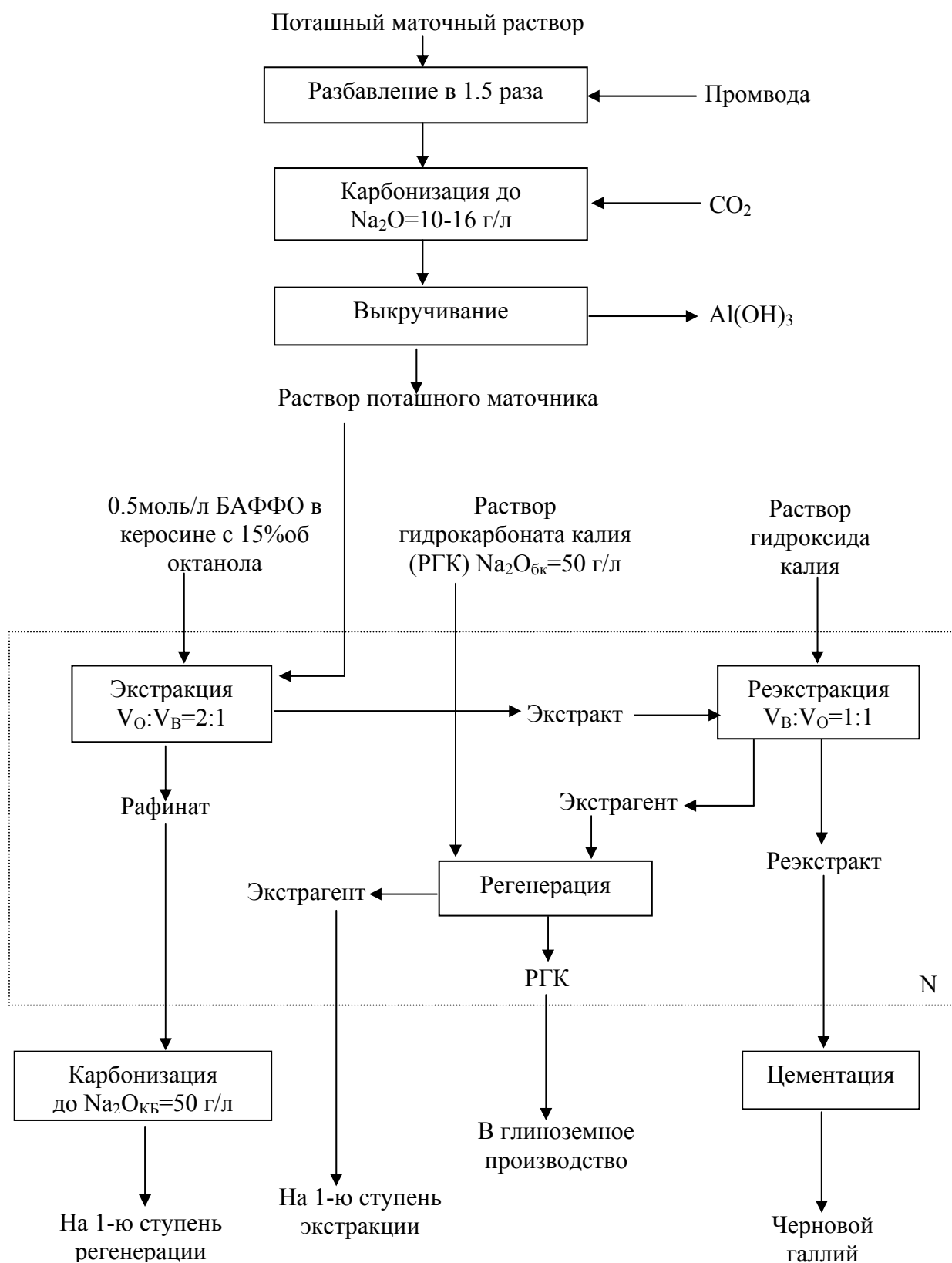


Рис. 3. Технологическая схема извлечения галлия из растворов поташного маточника (N=3).

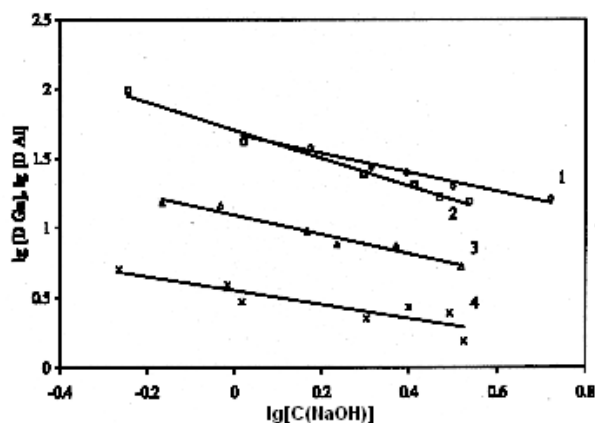


Рис. 4. Влияние концентрации NaOH на экстракцию галлия (1, 2) и алюминия (3, 4).

Экстрагент: 0.5 М НБЭА в толуоле (1,3) и н-октаноле (2, 4). $C_{Ga}^{исх}$, $C_{Al}^{исх} \sim 0.3$ г/л.

Соотношение Ga:НБЭА в экстрагируемом комплексе определено методом сдвига равновесия. Тангенс угла наклона зависимости $lg D_{Ga}$ от $lg [HR]$, представленной на рис. 5, составляет 1.1 ± 0.2 , т.е. соотношение Ga:НБЭА в экстрагируемом комплексе равно 1.

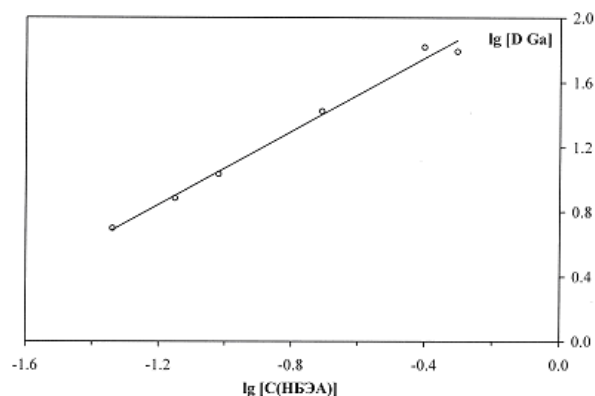
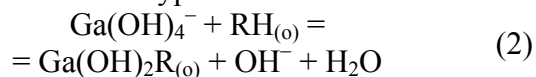


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения галлия от концентрации НБЭА. Экстрагент: 0.05–0.4 М НБЭА в толуоле, $C_{Ga}^{исх} \sim 0.3$ г/л, $C_{NaOH} = 0.5$ М.

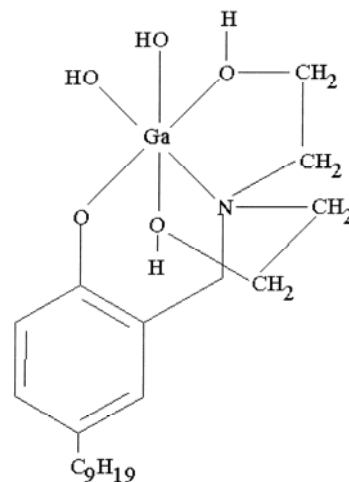
Это соотношение было подтверждено изотермой экстракции галлия. Полученные данные показали, что емкость НБЭА по галлию выше по сравнению с большинством хелатообразующих реагентов, в т.ч. и оксихинолинами Kelex 100, экстрагируемый комплекс которых имеет состав GaR_3 [20, 22].

Учитывая, что галлий в щелочных растворах присутствует в виде аниона $Ga(OH)_4^-$ [25], можно предположить, что извлечение галлия НБЭА протекает с образованием в органической фазе хелатного комплекса $Ga(OH)_2R$ за счет отщепления протона OH-группы фенола и

дополнительной координации галлия атомом азота по уравнению 2.



При извлечении галлия хелатообразующими экстрагентами для него характерно координационное число (КЧ) 6 (если нет стерических затруднений). Очевидно, и при экстракции галлия НБЭА реализуется КЧ 6. Однако в этом случае НБЭА должен выступать в качестве тетрадентатного лиганда. Для подтверждения этого методом молекулярной механики был проведен расчет энергий двух комплексов галлия с соотношением Ga:НБЭА = 1:1 – комплекса, в котором галлий координирован фенольным кислородом и азотом НБЭА (КЧ галлия 4) и комплекса, в котором галлий координирован азотом и тремя атомами кислорода НБЭА (КЧ галлия 6), оставшиеся два координационных места у галлия в обоих комплексах занимают две OH-группы. Расчет проводили с помощью пакета прикладных программ (ППП) HyperChem 4.5, в расчетах использовали силовое поле ММ+, сходимость достигалась при градиенте < 0.08 кДж/Å·моль, радикал C_9H_{19} для сокращения времени расчета был заменен на C_4H_9 . При расчете были получены значения энергии 435 и 444 кДж/моль для комплексов с КЧ Ga 4 и 6, соответственно, что свидетельствует о незначительности стерических затруднений при образовании двух дополнительных связей с галлием атомами кислорода групп $-C_2H_4OH$, и, следовательно, о возможности образования хелата с КЧ 6 следующего строения:



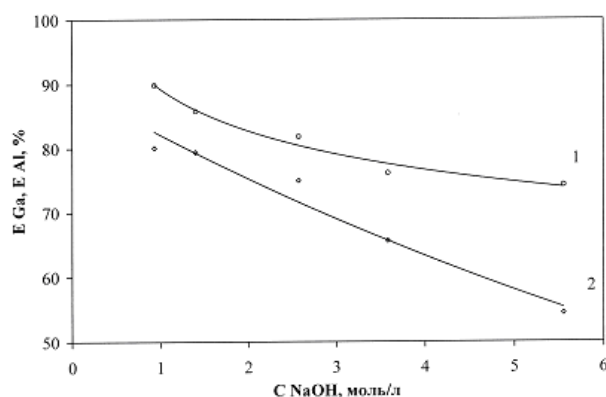


Рис. 6. Зависимость степени извлечения галлия (1) и алюминия (2) от концентрации NaOH при их экстракции из совместных растворов. Экстрагент – 0.5 М НБЭА в толуоле, $C_{Ga}^{исх} \sim 0.3$ г/л, $C_{Al}^{исх} \sim 5.3$ г/л.

Координационное окружение галлия в этом комплексе представляет собой искаженный октаэдр, образованный связями с азотом, фенольным кислородом, двумя атомами кислорода спиртовых групп экстрагента и двумя ОН-группами; особенностью комплекса является образование трех хелатных циклов, включающих атомы N и O: шестичленного и двух пятичленных. Такая структура обуславливает высокую прочность хелата, и, следовательно, высокую степень извлечения галлия, несмотря на присутствие сильно гидрофильных ОН-групп. Вероятно, ОН-группы связаны внутримолекулярной водородной связью, что препятствует гидратации

экстрагируемого соединения.

Для оценки возможности использования НБЭА для извлечения галлия из алюминатных растворов, была изучена экстракция галлия из растворов с мольным соотношением Al/Ga ~ 50 . Результаты эксперимента представлены на рис. 6.

Как показывают полученные данные, НБЭА имеет невысокую селективность по отношению к галлию ($\beta_{Ga/Al} \sim 1.5-3.5$), однако благодаря высокой емкости экстрагента, степень извлечения галлия при $C_{NaOH} 0.93-5.55$ М составила $\sim 90-74\%$, что позволяет использовать НБЭА для выделения галлия из алюминатных растворов; извлекающийся в органическую фазу алюминий целесообразно отделять от галлия на стадии реэкстракции.

Была проведена экстракция галлия НБЭА для выделения галлия из модельного Байеровского раствора с массовым соотношением Al/Ga $\sim 100/1$ при различных соотношениях объемов фаз (табл. 2). При экстракции из оборотных растворов, вследствие медленного накопления в них галлия, оптимальная степень его извлечения составляет $\sim 30\%$. Полученные значения $E_{Ga} \sim 20-58\%$ при $V_o:V_v = 1:5-1:1$, дают возможность использовать НБЭА для экстракционного извлечения галлия из оборотных алюминатных растворов глиноземного производства.

Таблица 2. Экстракция галлия из модельных растворов процесса Байера. Экстрагент: 0.5 М НБЭА в октанол. $C_{Ga}^{исх} = 0.360$ г/л, $C_{Al}^{исх} \sim 30$ г/л, $C_{NaOH} = 3.9$ М.

$V_o:V_v$	Водная фаза		Органическая фаза		D_{Ga}	D_{Al}	$E_{Ga}, \%$	$E_{Al}, \%$	$\beta_{Ga/Al}$
	$X_{Ga}, \text{г/л}$	$X_{Al}, \text{г/л}$	$Y_{Ga}, \text{г/л}$	$Y_{Al}, \text{г/л}$					
1:1	0.150	20.28	0.210	9.72	1.40	0.48	58.3	32.4	2.92
1:2	0.214	24.84	0.293	10.32	1.37	0.42	40.6	17.2	3.26
1:5	0.288	27.98	0.361	10.08	1.25	0.36	20.0	6.7	3.47
1:10	0.318	28.90	0.416	11.03	1.30	0.38	11.7	3.7	3.42

При производстве глинозема скандий концентрируется в красных шлаках. Извлечение из красного шлама одного только скандия вследствие низкого содержания последнего вряд ли будет экономически оправдано. Поэтому его извлечение связано с комплексной переработкой этого продукта, содержащего также ванадий, галлий, титан, большое количество железа.

Один из перспективных путей комплексной переработки – пирометаллургический. В этом случае скандий, титан, ванадий, галлий окажутся преимущественно в шлаке. В замкнутом технологическом цикле образующийся продукт – шлак будет представлять собой титан - скандий - ванадиевый концентрат, который может быть далее переработан гидрометаллургическими методами.

Следует отметить трудность работы с красным шламом как с весьма сложным по составу и сильно пылящим продуктом. Однако сложность технологии компенсируется большими объемами этого продукта и ценностью содержащихся в нем компонентов.

Группой уральских ученых и инженеров [26] разработаны технологические схемы получения скандиевой продукции - оксид, лигатуры, сплавы из промпродуктов производства глинозема (красные шламы).

Технологические схемы получения оксида скандия основаны на предварительном выделении из всей массы исходного материала обогатительными методами скандий-содержащего концентрата с последующей его переработкой гидрометаллургическими методами. Схемы отработаны в опытно-заводском и полупромышленном масштабе.

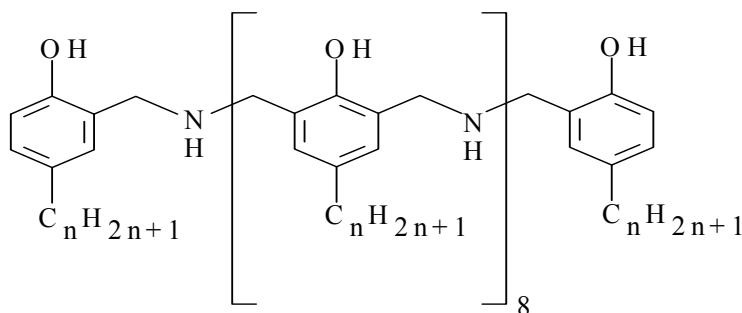
Разработана и испытана в опытно-заводских режимах технология получения

Al-Sc лигатуры и сплавов на основе алюминия и магния за счет цементационного выделения из расплавов оксида скандия и основного металла.

Разработана технология переработки отходов глиноземного производства – красных шламов с получением оксидов скандия, иттрия, циркония и других (разработчик – Институт химии твердого тела (ИХТТ), г. Екатеринбург). Предполагаемое годовое производство – 400 кг Sc_2O_3 , при этом себестоимость 1 г Sc_2O_3 (99%) составляет 773.3 \$ США.

Использование новых высокоселективных экстрагентов скандия, предложенных в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, будет способствовать повышению эффективности его извлечения [27, 28].

Для экстракции скандия предложены азотсодержащие олигомеры: БАФФО, упомянутый выше, и *пара*-треталкиламинофенолформальдегидный олигомер (ААФФО):



где $n=8-9$.

Методами разбавления, насыщения, изомольных серий и из анализа зависимости $\lg D_{\text{Sc}}-\text{pH}$ установлено, что при использовании олигомеров БАФФО [29], и ААФФО [30] отношение $\text{Sc}:\text{HR}$ в экстрагируемом комплексе равно 1. Рабочая емкость экстрагента по скандию в случае 0.5 моль/л БАФФО в толуоле составляет 0.5 моль/л и 0.06 моль/л для 0.1 моль/л ААФФО в толуоле с добавкой 3 об. % октанола.

Изучение экстракции скандия показало, что он экстрагируется азотсодержащими олигомерами при низкой кислотности без существенной корректировки состава растворов. Например, максимальный коэффициент распределения скандия при экстракции 0.25 моль/л БАФФО в октане с добавкой 12.5 % об. октанола составляет 25

($x_{\text{Sc}}^0 = 1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при $\text{pH}_{\text{равн.}} \approx 4$, в этих условиях D примесей = $n \cdot 10^{-2}$ ($x_{\text{Zr}}^0 = 1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $x_{\text{Y}}^0 = 2.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $x_{\text{Ti}}^0 = 1.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (экстракция из индивидуальных растворов).

При экстракции в присутствии скандия цирконий и иттрий в органической фазе не обнаружены (содержание металлов в исходных растворах то же). Эти результаты подтверждены на растворах, полученных в результате выщелачивания красного шлама соляной кислотой. Другие сопутствующие металлы (Al, Ca, Cr и La-Lu) экстрагируются при более высоких значениях pH, поэтому их присутствие не влияет на экстракцию скандия. В присутствии Fe, Ti и Zr D_{Sc} снижается на 1-2 порядка, что может быть обусловлено образованием

смешанных гидроксокомплексов в водной фазе. Однако это не препятствует отделению скандия от сопутствующих металлов благодаря различиям в их экстрагируемости при оптимальном значении концентрации кислоты в водной фазе. В частности, $\beta_{\text{Fe(III)/Sc}} \approx 2500$ при концентрации HCl 5 моль/л, степень

извлечения железа $E \approx 80\%$ за одну ступень, потери скандия $\approx 0.2\%$ ($x_{\text{Sc}}^0 = 2$ моль/л; $x_{\text{Fe}}^0 = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л); $\beta_{\text{Sc/Ti}} \approx 30$ при pH 3.8-4.5 ($x_{\text{Sc}}^0 = 3.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $x_{\text{Ti}}^0 = 1.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Реэкстракция скандия осуществляется 2 моль/л раствором HCl со степенью извлечения в реэкстракт $\approx 99\%$ [31].

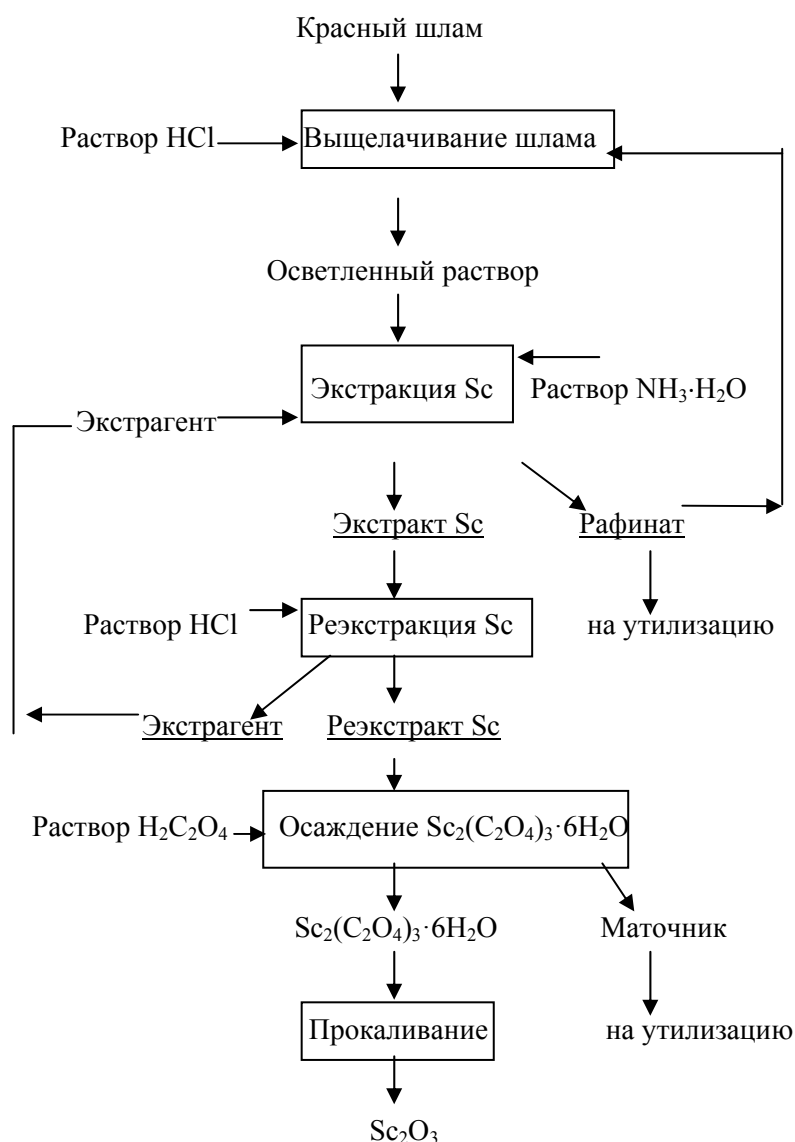


Рис.7. Технологическая схема извлечения скандия из раствора после выщелачивания красного шлама.

Явление гидролиза, наблюдаемое в водных растворах, в целом неблагоприятно влияет на процесс экстракции. Гидролиз может подавлять переход элементов в органическую фазу, препятствовать расслаиванию фаз и вести к риску выпадения осадков во время экстракции. В присутствии некоторых комплексообразователей процесс

гидролиза может быть подавлен. Известно, что пероксид водорода образует прочные комплексы с титаном, однако данные по экстракции этих комплексов БАФФО в литературе отсутствуют. Нами была изучена экстракция скандия и титана из сернокислых растворов в присутствии пероксида водорода. Гидролиз титана

подавляется, и при экстракции этого элемента становятся возможны высокие степени его извлечения ($E_{Ti}=95\%$ при $pH=3.3$, $E_{Ti}=99\%$ при $pH=4.0$, $x_{Ti}^0=0.01$ моль/л). Экстракция скандия из растворов, содержащих пероксид водорода, подавляется. Так, если в отсутствие H_2O_2 при $pH=3.5$ $D_{Sc}=5.6$, то в присутствии 0.31 моль/л H_2O_2 $D_{Sc}=0.1$ ($x_{Sc}^0=2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Различие в экстракционных свойствах титана и скандия в системах, содержащих H_2O_2 , позволяет проводить их разделение (при $pH=3.0$ $\beta_{Ti/Sc}=550$) [28].

На основании выявленных закономерностей экстракции скандия и титана БАФФО этот реагент можно предложить для переработки черного скандиевого концентрата, получаемого при извлечении скандия из отходов вольфрамового производства ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) или поли-2-этилгексилфосфонитрильной кислотой (П2ЭГФНК) [32], а также из растворов, полученных в результате выщелачивания красного шлама. При обработке насыщенных по скандию растворов алкилфосфорных кислот в керосине 10-15 %-ным раствором $NaOH$ получается скандиевый концентрат, содержащий до 2 % Sc_2O_3 . Основным компонентом концентрата является диоксид титана. Титан может быть удален с помощью экстракции БАФФО в

присутствии H_2O_2 . Скандий при этом остается в рафинате и выделяется осадительными методами. Высокая степень извлечения титана позволяет провести экстракционный процесс за одну ступень.

На основании полученных данных предложена технологическая схема для извлечения и концентрирования скандия из растворов после выщелачивания красного шлама с использованием ААФФО (рис.7).

Вследствие высоких степеней извлечения, достигаемых в данной системе ($E_{Sc}=99.2\%$ при $pH=2.3$, $x_{Sc}^0=0.05$ г/л, $C_{ААФФО}=0.05$ моль/л), возможно осуществление экстракционного процесса в одну ступень в аппарате реакторного типа. Проведение реэкстракции также возможно за одну ступень (степень реэкстракции 96 %), при варьировании, если необходимо, отношения объемов фаз. Из реэкстракта осаждают оксалат либо гидроксид скандия, которые, в случае необходимости, отправляют на доочистку от примесей [31].

Таким образом, проведенные исследования экстракции скандия ОПАФ из хлоридных и сульфатных растворов позволили предложить ряд способов извлечения скандия и его отделения от сопутствующих металлов. Были разработаны и испытаны технологические схемы извлечения скандия с использованием ОПАФ из ряда промпродуктов алюминиевого и вольфрамового производств.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Снурников, А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1986. – 384 с.
2. Иванова, Р.В. Химия и технология галлия. – М.: Металлургия, 1973. – 392 с.
3. Пат. 2245919 ФРГ. Verfahren zur Gewinnung von Gallium /Breteque P. – 1973.
4. Walawalker, R. // Metal Bulletin Monthly. – 1999. – № 4. – Р. 48.
5. БИКИ. – 2000. – № 117 (8161). – С. 15.
6. БИКИ. – 2000. – № 143 (8187). – С. 15.
7. Зуева, Т.И., Вершковская, О.В., Прокопчук, В.П. Минеральное сырье. Галлий: Справ./Научн. ред. В.В. Иванов, П.Е. Остапенко. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. – 18 с.
8. Пат. 2245919 ФРГ. Verfahren zur Gewinnung von Gallium /Breteque P. 1973.
9. Пат. 1396753 Великобритания. Recovery of gallium by solvent extraction /Breteque P., Beerly M. 1975.
10. Тарнопольский, Ю.И., Кузнецова, В.С., Борбат, В.Ф. //Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1974. – Т. 17. – № 5. – С. 754.

11. Кузнецова, В.С., Тарнопольский, Ю.И., Борбат, В.Ф. //Известия вузов. Цветная металлургия. –1976.– № 3.– С. 66.
12. Голоунин, А.В., Пашков, Г.Л., Александрова, М.В. //Сибирский химич. журнал.– 1993.– № 1. –С. 43.
13. Obi, H., Segawa, T., Yotsuyanagi, T. //Chemistry letters.– 1989.– № 4. – P. 547.
14. Заявка 1-275428 Япония. Способ регенерации галлия /Симидзу Т., Цукамото Ю., Синъи К. – 1989.
15. Пат. 3971843 США. Process for liquid/ liquid extraction of gallium /Helgorsky J., Leveque A. 1976.
16. Пат. 4241029 США. Liquid/ liquid extraction of gallium values from basic aqueous solutions /Helgorsky J., Leveque A. – 1980.
17. Leveque, A., Helgorsky, J. //ISEC 77. Proc. of the international solvent extraction conference, Toronto, 1977. – V. 2. – Montreal, 1979. – P. 439.
18. Sato, T., Nakamura, T., Yabuta, M., Oishi, H. // Chemistry letters. – 1982.– № 4.– P. 591.
19. Sato, T., Oishi, H. //Hydrometallurgy. – 1986.– V. 16.– № 3.– P. 315.
20. Sato T. //J. jap. inst. light Metals. –1986. – V. 36.– № 3. – P. 137.
21. Pesic, B., Zhou, T. //J. of metals.– 1988. – V. 40.– № 7. – P. 24.
22. Мацуда, М., Оти, К. //J. chem. soc. Japan. Chemistry and ind. chemistry. – 1990.– № 4.– P. 415.
23. Букин, В.И., Резник, А.М., Апанасенко, В.В. //X конф. по экстракции. Уфа. Тез. докл.– М., 1994. – С. 37.
24. Букин, В.И., Резник, А.М., Семенов, С.А. //Фундаментальные проблемы Российской металлургии на пороге XXI века. Монография, т. 3. Металлургия редких и рассеянных элементов. – М.: РАЕН, 1999.– С. 116.
25. Резник, А.М., Пономарева, Е.И., Силаев, Ю.Н. и др. Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия. – Алма-Ата: Наука, 1985.– 184 с.
26. Казанцев, В.П., Анашкин, В.С., Фомин, Э.С. и др. Новая технология получения скандиевой продукции при переработке бокситов на Урале /Скандий и перспектива его использования: тез. докл. международной конференции. – М.: 1994.– С. 9.
27. Патент № 2063458 РФ. Экстрагент для извлечения скандия./Семенов С.А. и др.
28. Патент № 2162898 РФ. Способ отделения скандия от титана./Семенов А.А. и др.
29. Семенов, С.А., Валкина, Е.М., Резник, А.М. //Журн.неорганич. химии.– 1994.– Т. 39.– № 4.– С. 670.
30. Семенов, С.А., Слюсарь, И.В., Резник, А.М. //Координац. химия.– 1999.– Т. 25.– № 3.– С. 192.
31. Букин, В.И., Резник, А.М. /Основные достижения научных школ: юбилейный сборник. – М.: ИПЦ при МИТХТ, 2000.– С. 84.
32. Палант, А.А., Петрова, В.А., Априамов, Р.А. и др. //Цв. металлы. – 1995. – № 4. – С. 66.