

УДК 669.871:292.3:622.746.56

DOI: 10.15372/ChUR2020248

Извлечение галлия и ванадия из алунитового остатка (красного шлама) путем сульфатизирующего обжига и выщелачивания

Л. Т. ТАГИЕВА

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана,
Баку (Азербайджан)**E-mail: taghiyevaleyla@gmail.com*

(Поступила 30.10.19; после доработки 20.12.19)

Аннотация

Красный шлам, содержащий значительное количество глинозема, оксида железа, диоксида титана и других ценных компонентов (Ga 0.003–0.005 мас. %, V 0.050–0.099 мас. %), является основным отходом при щелочном извлечении глинозема из алунитов по методу Байера и перспективным сырьем для получения галлия и ванадия. Исследована степень сульфатизации галлия и ванадия из красного шлама при сульфатизирующем обжиге. Технологическая схема процесса сульфатизации состоит из трех основных этапов: 1) смешивание увлажненного исходного материала с концентрированной серной кислотой; 2) сульфатизирующий обжиг; 3) выщелачивание сульфатизированной массы водой. В процессе сульфатизации большинство минералов переходят в их соответствующие сульфатные соединения. При последующем обжиге, нестабильные сульфаты (в основном сульфат железа (III)) разлагаются до соответствующих оксидов, а другие металлы остаются в виде сульфатов ($Al_2(SO_4)_3$, $Ga_2(SO_4)_3$, $VOSO_4$). В результате выщелачивания сульфатизированной массы водой оксиды железа и кремния остаются в остатке, сульфаты алюминия, галлия и ванадия переходят в раствор. Максимальная сульфатизация галлия и ванадия в условиях лабораторных опытов обнаружена в интервале температур 600–640 °С. Изменение минералогического состава сульфатизированной массы красного шлама изучено методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа. Разработанный способ извлечения галлия и ванадия из красного шлама отличается простотой и эффективностью.

Ключевые слова: красный шлам, сульфатизирующий обжиг, галлий, ванадий, выщелачивание

ВВЕДЕНИЕ

Извлечение глинозема из алюминийсодержащего сырья (боксит, алунит, нефелин) по способу Байера сопровождается образованием многотоннажных отходов в виде красного шлама (КШ). Так, при получении 1 т глинозема из боксита образуется 1.1–1.2 т КШ, а из алунита – 0.5–0.6 т отхода. Красный шлам – один из самых сложных по своему химическому и минералогическому составу техногенных образований, переработка и утилизация которого весьма затруднительна. С КШ обычно теряются около

1 % глинозема, железа, значительное количество редких и редкоземельных металлов, таких как титан (20–120 кг/т), галлий (60–80 г/т), ванадий (0.5–8 кг/т), скандий (60–120 г/т), иттрий (60–150 г/т) [1].

Важными компонентами КШ являются галлий и ванадий, извлечение которых из отходов представляет собой сложную технологическую задачу. Спрос и потребление галлия и ванадия во всем мире растет, что обуславливает необходимость реализации их производства из КШ в виде различных соединений, например в форме оксидов или солей.

В естественных условиях галлий часто сопутствует алуниту, изоморфно замещая алюминий. Так, в дашкесанских алунитах содержание галлия колеблется в пределах 0.0005–0.05 %, в связи с этим намечено его попутное извлечение [2]. Близость ионных радиусов галлия, ванадия и алюминия (0.62, 0.67 и 0.57 нм соответственно) и значений рН осаждения гидроксидов этих элементов ($pH_{oc}(Ga(OH)_3)$ 3.4–9.7; $pH_{oc}(Al(OH)_3)$ 4.1–10.6) определяет возможность их изоморфного замещения в породах и минералах. Известен изовалентный изоморфизм $V^{3+} \rightarrow Al^{3+}$, обуславливающий нахождение более 90 % от общего содержания ванадия в кристаллических решетках алюмосиликатных глинистых минералов [3]. Поэтому галлий и ванадий извлекают обработкой бокситов, алунитов и нефелинов.

В настоящее время предложено значительное число технологических схем, позволяющих проводить как комплексную, так и частичную переработку КШ с получением отдельных ликвидных продуктов из его компонентов [4–6]. Комплексная переработка КШ в основном базируется на сочетании пиро- и гидрометаллургических методов. В качестве основных областей использования КШ можно выделить черную металлургию (доменная плавка железных руд, сырье для получения железа, шлакообразующий реагент для рафинирования чугуна и стали); производство красок; удобрений; сорбентов; коагулянтов; катализаторов и т. д. [6].

Анализ литературных данных показал, что разработано множество вариантов комплексной переработки КШ, с получением из него широкого ассортимента полезных продуктов. Однако комплексная переработка КШ с утилизацией всех компонентов еще не внедрена ни на одном из предприятий. Недостаточно внимания уделено извлечению из КШ наиболее ценных компонентов, таких как галлий, ванадий и остаточный алюминий, за исключением работы по извлечению Ga и V из КШ, полученного из боксита на одном из турецких заводов по переработке алюминия [7]. Из КШ, содержащего 0.0055 % Ga_2O_3 и 0.026 % V_2O_5 , ценные компоненты выщелачиваются в автоклаве с температурой нагрева до 300 °С. Эффективность выщелачивания галлия составила ~58 %, а после карбонизации щелочного раствора получается галлиевый концентрат, содержащий 0.32 % Ga. Степень перехода ванадия в осадок – 94.2–96.9 %. Авторы работы [8] после кислотного выщелачивания боксита получали КШ состава, %: 0.0033 Ga и 0.034 V. После кислотного выщела-

чивания шлама соляной кислотой раствор перерабатывался по ионообменной технологии с пятикратным увеличением концентрации галлия.

Последнее время в цветной металлургии и химической технологии все более широкое распространение находит способ сульфатизации пылевидных материалов серной кислотой [9–14]. Использование H_2SO_4 позволяет перерабатывать практически любой КШ с высокой степенью извлечения редких металлов в раствор. Увеличение концентрации H_2SO_4 и температуры повышает степень извлечения скандия и других редкоземельных элементов [9]. Этот процесс разработан и для селективного извлечения никеля и кобальта из богатых железом латеритных [10–13] и полиметаллических сульфидных руд [14].

Поэтому с целью разработки новых подходов по извлечению ценных компонентов (Ga и V) из КШ алунитового производства, а также для устранения вредного воздействия КШ на окружающую среду ввиду его высокой щелочности ($pH_{КШ}$ 11.3 ± 1) была предусмотрена технология комплексной переработки алунитового сырья. Эта технология решает одну из основных экологических проблем глиноземного производства – ликвидацию шламохранилищ, что является актуальной и важной проблемой.

Технологией предусматривается возможность регенерации серной кислоты с возвращением ее в начало процесса.

Цель настоящей работы – изучение степени сульфатизации алюминия, железа, галлия и ванадия серной кислотой из КШ алунитовой руды с последующим выщелачиванием сульфатизированного продукта водой, вследствие чего галлий и ванадий переходят в раствор. Это первые системные исследования по извлечению галлия и ванадия из КШ. Эксперименты проводили с применением реального образца, полученного при щелочном выщелачивании алунитовых пород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В работе использована проба алунита Загликского месторождения состава, мас. %: Al_2O_3 24.09; SiO_2 31.09; Fe_2O_3 4.14; TiO_2 0.48; K_2O 5.15; Na_2O 0.23; SO_3 27.11; V 0.0594; Ga 0.003. По данным рентгенофазового анализа (РФА), основными минералами технологической пробы алунитового сырья являются алунит, диккит, гематит и кварц (рис. 1, а).

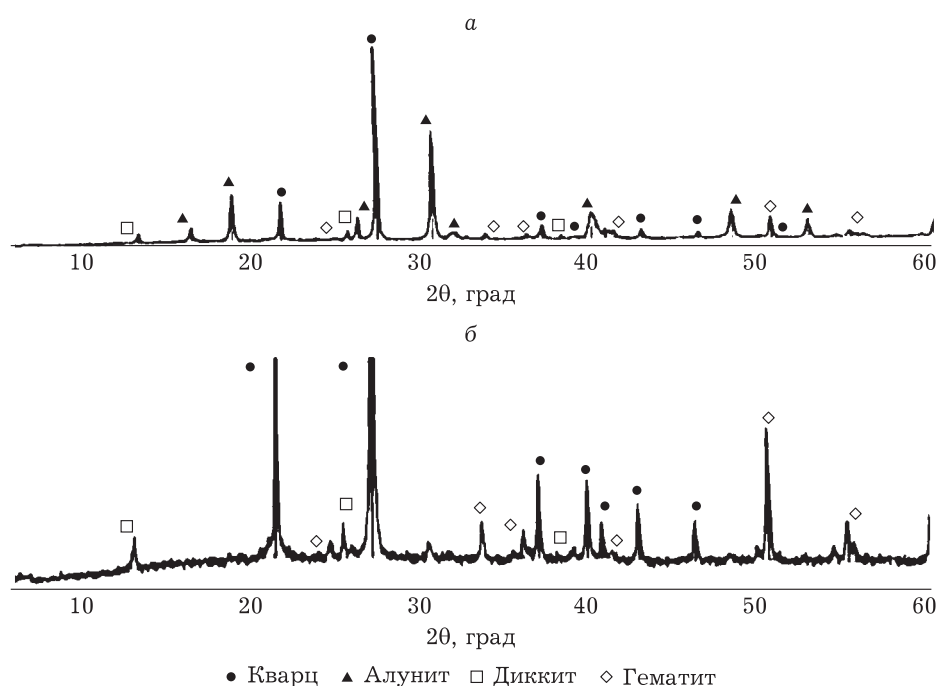


Рис. 1. Диффрактограммы исходной алунитовой руды Загликского месторождения (а) и остатка после выщелачивания красного шлама (б).

Выщелачивание алунита проводили при следующих условиях: 10 %-й раствор NaOH, температура 90 °С; Ж : Т = 5 : 1, продолжительность 2 ч. Для выщелачивания использовали термостатированный реактор объемом 3 дм³. За одну операцию выщелачивали 0.5 кг алунита, в результате процесса получили 0.25 кг КШ. Химический состав КШ после выщелачивания алунита составил, мас. %: Al₂O₃ 4.53; SiO₂ 82.21; Fe₂O₃ 8.60; TiO₂ 1.15; K₂O 0.07; Na₂O 0.23; SO₃ 0.15; V 0.099; Ga 0.005; Rb 0.0012. Результаты РФА КШ представлены на рис. 1, б. Видно, что основными минералами КШ являются диккит (Al₂Si₂O₅(OH)₄), гематит (Fe₂O₃) и кварц (SiO₂) – 10, 8 и 78 % соответственно. Установлено, что алюмосиликаты – первичные фазы в образце. Галлий- и ванадийсодержащие минералы не были обнаружены, вероятно, из-за недостаточной для их малого содержания чувствительности прибора.

Технологическая схема процесса сульфатизации состоит из трех основных этапов: 1) смешивание предварительно увлажненного исходного материала концентрированной серной кислотой; 2) обжиг; 3) выщелачивание водой. Высушенную при 105 °С в течение 12 ч пробу КШ измельчали до состояния пудры, пропускали через сито размером 500 нм и помещали в фарфоровый тигель. Затем образец увлажняли водой, обрабатывали серной кислотой различ-

ной концентрации (плотность 1.06–1.84 г/см³), помещали в сушильный шкаф 58/350 (SNOL, Литва) и выдерживали от 1 до 12 ч при температуре 130 °С. В процессе смешивания пробы с кислотой и последующих стадий сушки и обжига макро- и микрокомпоненты КШ переходят в соответствующие сульфаты. Следует отметить, что процесс сульфатизации железа, алюминия, ванадия и галлия начинается при комнатной температуре. Однако в этих условиях степень сульфатизации галлия и ванадия сравнительно невелика, а количество железа, переходящего в раствор, довольно значительно. Обработанные серной кислотой образцы КШ после окончания процесса сушки обжигали в течение 1 ч при разных температурах (100–780 °С). В процессе обжига разрушается кристаллическая структура минералов (в основном диккита, гематита), входящих в состав КШ. При этом степень извлечения алюминия, галлия и ванадия в водорастворимую форму с увеличением температуры растет, а железа – уменьшается. После сульфатирующего обжига образцы охлаждались, обрабатывались горячей (80–90 °С) водой с периодическим интенсивным перемешиванием для полноты растворения сульфатов галлия, ванадия и алюминия. Отфильтрованный раствор и нерастворимый остаток огарка после выщелачивания (кек) подвергали химическому анализу на Ga, V, Al и Fe.

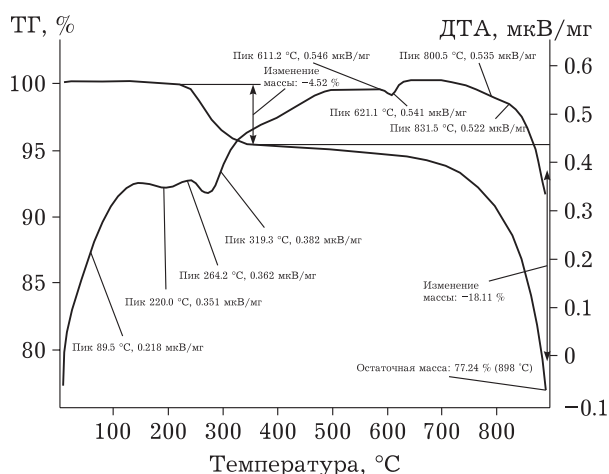


Рис. 2. Дериватограмма $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (квалификация “х. ч.”).

Концентрации V (IV), Ga (III), Al (III) и Fe (III) в водной фазе определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES). Для определения степени сульфатизации и начальной температуры разложения сульфатов металлов руководствовались литературными [15–18] и экспериментальными данными (рис. 2) дифференциально-термического анализа (ДТА) индивидуальных солей. Основываясь на литературных данных термического разложения соответствующих сульфатов, были установлены оптимальные условия проведения процесса сульфатизации КШ относительно выхода сульфатов галлия, ванадия, алюминия и железа. Также выявлено, что при скорости нагрева $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ VOSO_4 начинает разлагаться при $650\text{ }^\circ\text{C}$ [15], $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – при $500\text{ }^\circ\text{C}$ [16], $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ – при $700\text{ }^\circ\text{C}$ [17].

Методы исследования

Свойства исходного сырья и продуктов переработки исследовали следующими методами:

- идентификацию фаз проводили методом РФА с помощью дифрактометра AXS (Bruker, Германия);
- термический анализ осуществляли на дериватографе Jupiter STA 449F3 (Netzsch, Германия);
- содержание элементов в растворах определяли методом ICP-AES с помощью спектрометра ICP-AES 8300 (Perkin Elmer, Германия).

Методика расчета

Степень сульфатизации металлов – отношение массы (количества) извлеченного полезного

вещества в растворе к его массе (количеству) в исследуемом продукте (в процентах) – рассчитывали по формуле:

$$\text{Степень сульфатизации} = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}}{m_{\text{нач}}} 100\%$$

где $m_{\text{нач}}$ и $m_{\text{кон}}$ – начальная и конечная масса металлов соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры обжига на степень сульфатизации железа, алюминия, галлия и ванадия

На рис. 3 приведены данные термического анализа (ТГ, ДТА) высушенного при $130\text{ }^\circ\text{C}$ сульфатизированного образца (массовое соотношение серной кислоты и остатка алунита 1 : 1). При нагревании до $300\text{ }^\circ\text{C}$ фиксируется потеря массы образца, связанная с удалением физически адсорбированной и химически связанной воды, а также избытка серной кислоты. Дальнейшая потеря массы обусловлена переходом сульфатов металлов в оксиды. Резкая потеря массы в образце наблюдается в температурной области $680\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$, главным образом, из-за активного разложения сульфата алюминия, галлия и ванадия. Эндотермический эффект между $680\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$ с максимумом при $802.9\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует окончательному разложению сульфатов металлов. В конце опыта остаточная масса исследуемого образца составляет 51.98% ($898.4\text{ }^\circ\text{C}$). Результаты РФА сульфатизированного образца после обжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$ указывают на отсутствие солей железа. Данный факт доказывает, что при выщелачивании в воде продукта, полученного путем обжига сульфатизированной массы при $620\text{ }^\circ\text{C}$, основная доля Al, Ga и V переходит в раствор. Полученные результаты подтверждают, что после обжига образцов в диапазоне температур $500\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ алюминий, галлий и ванадий в огарке существуют в сульфатной форме ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, VOSO_4).

По результатам представленных на рис. 4 опытов видно, что образование сульфатов железа, алюминия, галлия и ванадия наблюдается при смешивании серной кислоты (плотность $1.84\text{ г}/\text{см}^3$) с КШ и обжиге уже при $100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$. При повышении температуры обжига до $350\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ степень сульфатизации указанных элементов растет (см. рис. 4). Максимальное извлечение основных компонентов (Al, Ga, V) при выщелачивании водой достигается при обжиге

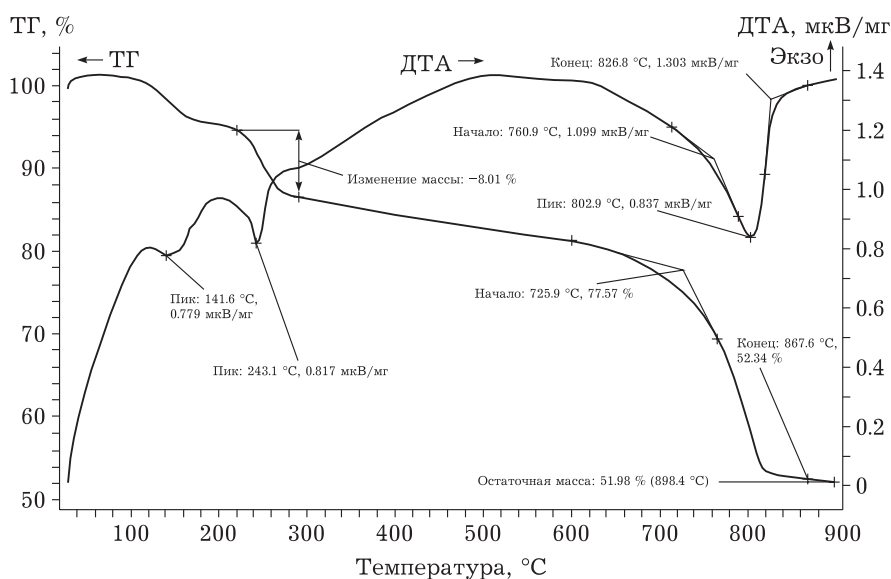


Рис. 3. Кривые термического анализа (ТГ и ДТА) образца сульфатизированного КШ после сушки (соотношение серной кислоты к остатку КШ равно 1 : 1).

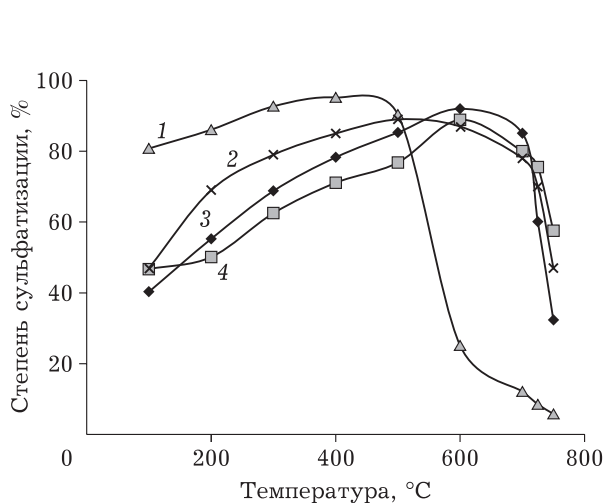


Рис. 4. Влияние температуры обжига на степень сульфатизации железа (1), алюминия (2), галлия (3) и ванадия (4).

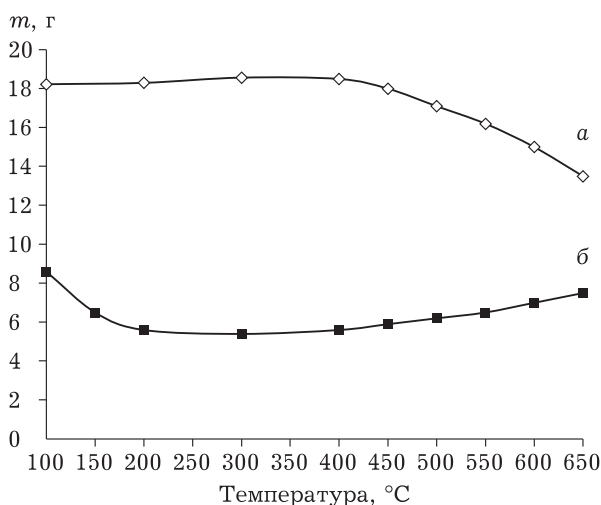


Рис. 5. Влияние температуры обжига на массу водорастворимой части огарка (а) и кека (б), образующегося при выщелачивании водой (масса исходного КШ – 10 г, соотношение серной кислоты к остатку КШ равно 1 : 1, температура выщелачивания – 80–90 °С).

сульфатизированной массы при температуре 400–600 °С, тогда как 95,5 % железа переходит в раствор в случае температуры обжига 450 °С.

Сульфатизация галлия и ванадия в огарке (см. рис. 4) интенсивно протекает при температурах обжига 400–650 °С, затем с увеличением температуры степень сульфатизации Ga и V снижается. Максимальная сульфатизация галлия и ванадия (в условиях лабораторных опытов) наблюдается при температуре обжига 620 °С (90–93 %). Что касается железа, то при увеличении температуры обжига выше 470 °С сте-

пень его сульфатизация снижается, а при температуре 700 °С в огарке содержатся лишь следы водорастворимого железа.

На рис. 5 показано влияние температуры обжига на массу (m) частей огарка. Увеличение массы водорастворимой части огарка (см. рис. 5, а) и уменьшение массы кека (см. рис. 5, б) при выщелачивании сульфатизированной массы доказывает успешное протекание процесса сульфатизации.

Как указывалось выше, при 120 °С большинство компонентов КШ переходят в их соответ-

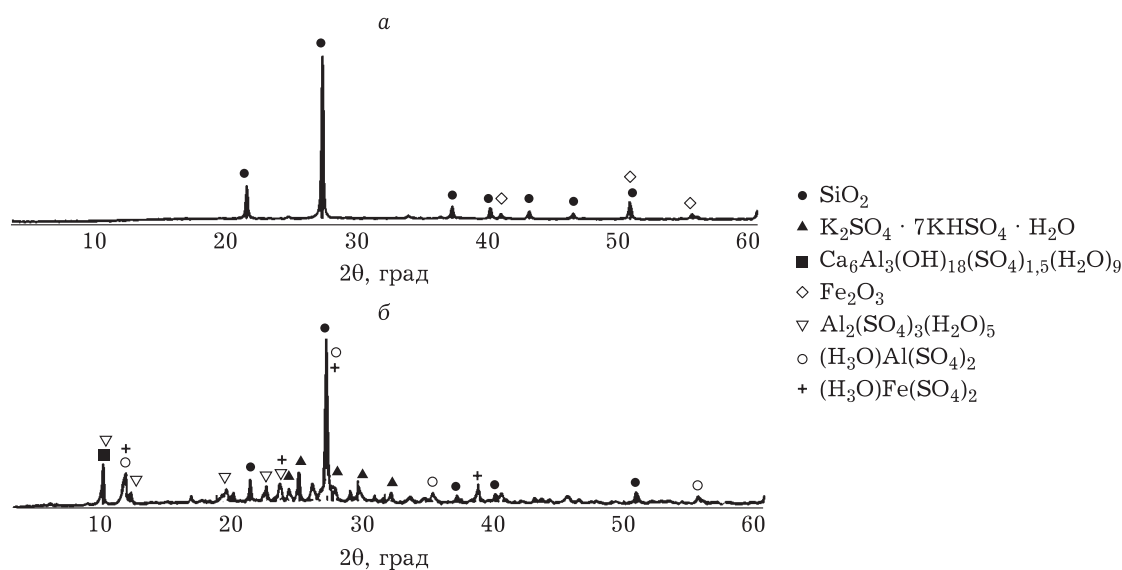


Рис. 6. Дифрактограммы кека (нерастворимого остатка) (а), полученного после его выщелачивании водой, и сульфатизированного КШ после обжига при 450 °С в течение 24 ч (б).

ствующие сульфаты. Результаты РФА КШ, подвергнутого сульфатизации (после обжига при 450 °С в течение 24 ч), показали следующий фазовый состав (рис. 6): SiO_2 , $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ca}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_9$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Сульфаты железа и алюминия растворяются на стадии выщелачивания, поскольку они хорошо растворимы в воде. В растворах после выщелачивания кремний не наблюдался. Кек после растворения сульфатизированного материала, как показали данные РФА, состоит только из двух минералов – кварца и гематита.

Из характера приведенных кривых (см. рис. 4) видно, что в области температур обжига 200–650 °С форма нахождения галлия и ванадия в сульфатизированном огарке меняется с повышением температуры обжига. Сопоставление кривых перехода галлия и ванадия в раствор показывает, что извлечение этих металлов связано с выщелачиванием растворимых форм макрокомпонентов огарка, а именно, алюминия. Сульфатизация галлия и ванадия начинается при тех же условиях, что и для алюминия. Это объясняется тем, что в сульфатизированном материале при температурах обжига до 620 °С галлий и ванадий находятся в легко вскрываемых (выщелачиваемых) формах, т. е. сульфатных. Повышение температуры сульфатизирующего обжига (>700 °С) неблагоприятно сказывается на показателях выщелачивания сульфатизированного материала. Извлечение галлия и ванадия в раствор снижается от 93 до 60 % при повышении

температуры сульфатизации от 620 до 700 °С. Однако при этом повышается выход кека (нерастворимой части огарка) после выщелачивания (см. рис. 5, б). Снижение извлечения галлия и ванадия в раствор обусловлено тем, что в процессе обжига в результате взаимодействия между отдельными компонентами огарка происходит образование малорастворимых в воде соединений, в состав которых входит Ga и V. Одними из таких соединений являются ферриты металлов. В [19] отмечается, что галлий может войти в состав образующихся при обжиге ферритов, которые в дальнейшем, при выщела-

ТАБЛИЦА 1

Смета затрат на реагенты, использованные для переработки 1 т красного шлама (алунитового остатка)

	Масса, т	Цена за единицу (долл. США/т)	Стоимость (долл. США)
Расходы			
Кислота	0.261	-200.00	-52.20
Вода	10	-1.00	-10.00
Итого			-62.20
Доходы			
Красный шлам	1	10.00	10.00
Ga	$46 \cdot 10^{-6}$	$2.81 \cdot 10^5$	12.93
V_2O_5	$910.8 \cdot 10^{-6}$	$5.50 \cdot 10^4$	50.05
Al_2O_3	$45.3 \cdot 10^{-3}$	$0.70 \cdot 10^3$	31.71
TiO_2	$11.5 \cdot 10^{-3}$	$1.86 \cdot 10^3$	21.39
Rb	$10 \cdot 10^{-6}$	$11.18 \cdot 10^6$	111.80
Итого			237.88
Прибыль			175.68

чивании водой, лишь частично растворяются и остаются в остатке от выщелачивания сульфатизированного продукта.

Проведена оценка экономической эффективности переработки КШ по предложенной методике. Расчеты, основанные на экспериментальных данных, включая сметные расходы на использованные реагенты и значения генерируемых продуктов, приведены в табл. 1. Прибыль в процессе переработки 1 т красного шлама составляет 175,68 долл. США. Цены на использованные реагенты в расчетах были взяты из открытых источников [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют заключить, что сульфатизацией серной кислотой красного шлама (отходов при извлечении глинозема из алунита) в соответствующих условиях можно достаточно полно перевести сопутствующие элементы (галлий, ванадий и алюминий) в водорастворимую форму при одновременной минимальной сульфатизации железа. Так, при массовом соотношении красного шлама и серной кислоты (1 : 1), температуре сульфатирующего обжига 620 °С и продолжительности обжига 1 ч в лабораторных условиях удается перевести в водорастворимую форму 90–93 % галлия и ванадия, в то время как степень сульфатизации алюминия составляет 85 %, а железа – не более 18 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Vodolazov L. I., Rodionov V. V., Smirnov D. I., Smirnov I. P., Malikov V. A., Cooz V. E., Molchanova T. V., Jarova E. V. Complex unwastessulphuric-sorption technology for treatment of red slimes of alumina production // International Conference on Advanced and Laser Technologies ALT'92, Book of summaries, Part 4, September 8–11, Moscow, 1992. P. 53–54.
- 2 Кашкай Ч. М. Группа алунита и его структурных аналогов. Баку: Элм, 1977. 158 с.
- 3 Li Xingbin, Wei Chang, Deng Zhigan, Li Cunxiong, Fan Gang, Li Minting, Huang Hui. Recovery of vanadium from H₂SO₄-HF acidic leaching solution of black shale by solvent extraction and precipitation // Metals. 2016. Vol. 6, No. 3. P. 63.
- 4 Lim Ki-hyuk, Shon Byung-hyun. Metal components (Fe, Al and Ti) recovery from red mud by sulfuric acid leaching assisted with ultrasonic waves // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 2015. Vol. 5, No. 2. P. 25–32.
- 5 Li Xiao-bin, Xiao Wei, Liu Wei, Liu Gui-hua, Peng Zhi-hong, Zhou Qiu-sheng, Qi Tian-gui. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. Vol. 19. No. 5. P. 1342–1347.
- 6 Трушко В. Л., Утков В. А., Бажин В. Ю. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства // Записки Горного института. 2017. Т. 227. С. 547–553.
- 7 Abdulvaliyev R. A., Akcil A., Gladyshev S. V., Tastanov E. A., Beisembekova K. O., Akhmediyeva N. K., Deveci H. Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogarnet process // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 72–77.
- 8 Lu Fanghai, Xiao Tangfu, Lin Jian, Li Anjing, Long Qiong, Huang Fang, Xiao Lihua, Li Xiang, Wang Jiawei, Xiao Qingxian, Chen Haiyan. Recovery of gallium from Bayer red mud through acidic-leaching-ion-exchange process under normal atmosphere pressure // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 175. P. 124–132.
- 9 Borra C. R., Mermans J., Blanpain B., Pontikes Y., Binne-mans K., Gerven T. V. Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching // Minerals Engineering. 2016. Vol. 92. P. 151–159.
- 10 Guo Xueyi, Li Dong, Park Kyung-Ho, Tian Qiuhua, Wu Zhan. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation–roasting–leaching process // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 99. P. 144–150.
- 11 Kar B. B., Swamy Y. V. Some aspects of nickel extraction from chromitiferous over burden by sulphation roasting // Minerals Engineering. 2000. Vol. 13, No. 14–15. P. 1635–1640.
- 12 US Pat. US3367740A, 1968.
- 13 Swamy Y. V., Kar B. B., Mohanty J. K. Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites // Hydrometallurgy. 2003. Vol. 69. P. 89–98.
- 14 Heydarov A. A., Akhmedov M. M., Kerimov M. A., Valiyev B. S., Efendiyeva S. G. Investigation of sulphatization of pyrrhotinized materials from Filizchay ores by sulfuric acid // Azerbaijan Chemical Journal. 2009. Vol. 3. P. 85–91.
- 15 Youssef N. S., Mahdy A. N., Abadir M. F. Thermal decomposition in air of hydrated vanadyl sulphate // Thermochim. Acta. 1990. Vol. 157. P. 155–161.
- 16 Karimov M. A., Geydarov A. A., Akhmedov M. M., Efendiyeva S. G., Valiev B. S. Research of sulfatizing roasting of pyrrhotinized Filizchay polymetallic ore by physical-chemical analysis methods // Azerbaijan Chemical Journal. 2009. Vol. 4. P. 43–47.
- 17 Proydakova V. Yu., Kuznetsov S. V., Voronov V. V., Fedorov P. P. Synthesis of gallium sulfate // Fine Chemical Technologies. 2017. Vol. 12, No. 3. P. 52–57.
- 18 Tagawa H. Thermal decomposition temperatures of metal sulfates // Thermochim. Acta. 1984. Vol. 80. P. 23–33.
- 19 Иванова Р. В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. 320 с.
- 20 Amazon.com [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.amazon.com> (дата обращения 28.09.2019).
- 21 Alibaba.com [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.alibaba.com> (дата обращения 28.09.2019).