

Zdzisław CIURLA

Zakłady Badawcze i Projektowe
Miedzi "Cuprum", Wrocław

Bogumiła ORŁOWSKA

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiałków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

OCZYSZCZANIE ROZTWORU PO ŁUGOWANIU GALU KWASEM SZCZAWIOWYM

Praca przedstawia wyniki badań nad oddzielaniem od zanieczyszczeń galu zawartego w roztworze po ługowaniu kwasem szczawiowym odpadów z przemysłu aluminiowego. Sposób oddzielania zanieczyszczeń polega na wytrąceniu galu wraz z żelazem i glinem przez zobojętnienie wodorotlenkiem sodowym do $\text{pH} = 7,0$ i ługowaniu galu z powstałego osadu wodorotlenkiem sodowym. Pozwala on na znaczne obniżenie zużycia chemikaliów na oddzielenie zanieczyszczeń i regenerację roztworu ługującego.

Wstęp

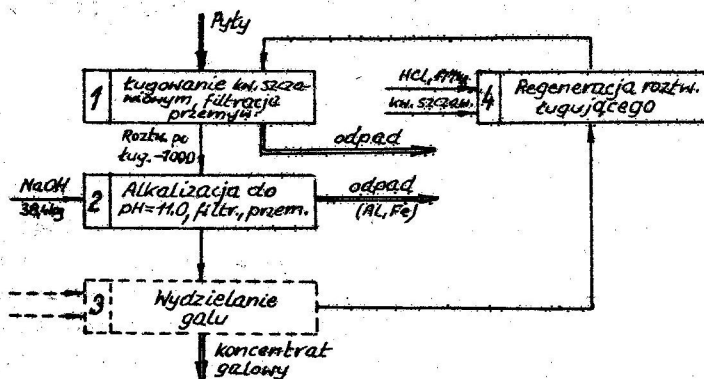
W poprzednich pracach [1, 2] wykazano, że źródłem potrzebnego do produkcji półprzewodników, rzadkiego pierwiastka - galu - mogą być odpady z przemysłu aluminiowego. Zarówno pyły z elektrofiltrów jak szlamy alkaliczne z mokrego odpylania gazów anodowych mogą być traktowane jako surowiec galonośny, ale pod warunkiem, że opracowana będzie ekonomiczna metoda ich przerobu. Ze względu na małą zawartość galu w odpadach (około 0,25 % i 0,05 % w szlamach), najważniejszym elementem technologii jest uzyskanie koncentratu o możliwie wysokiej zawartości tego metalu. Ten etap decyduje o opłacalności przerobu i dlatego na nim skupione są prowadzone obecnie prace.

We wcześniejszych badaniach [1, 3] stwierdzono, że odpady mogą być przetwarzane różnymi metodami, na przykład przez ługowanie mocnymi kwasami mineralnymi, chlorowanie, stapianie alkaliczne, ługowanie niektórymi kwasami organicznymi lub produktami fermentacji cukrów. Zastosowanie każdej z wymienionych metod wiąże się z pewnymi niedogodnościami, spośród których należy wymienić koszt aparatury, zagrożenia korozji i emisję szkodliwych substancji, np. fluoru.

Jednym z perspektywicznych sposobów odzysku galu jest metoda oparta na ługowaniu odpadów kwasem szczawiowym. Przy przerobie na przykład pyłów z elektrofiltrów przy pomocy roztworu o stężeniu 9 % w temperaturze 223 K przez 1 godzinę przy stosunku fazy stałej do ciekłej 1:6, w jednostopniowym procesie osiąga się wyługowanie 44 % galu. Oprócz tego metalu wyługowaniu ulega pewna ilość zanieczyszczeń, szczególnie glinu i żelaza.

1. Stan dotychczasowy

Galu zawarty w roztworze po ługowaniu odpadów może być oddzielany od zanieczyszczeń przez alkalizację za pomocą wodorotlenku sodowego [3]. Schemat procesu przedstawiono na rysunku 1. Po oddzieleniu zanieczyszczeń galu pozostaje w roztworze, a metody wydzielania tego metalu z roztworów alkalicznych są ogólnie znane i stosowane na skalę przemysłową [5, 6]. Stwierdzono, że przy podwyższaniu pH roztworu otrzymanego po



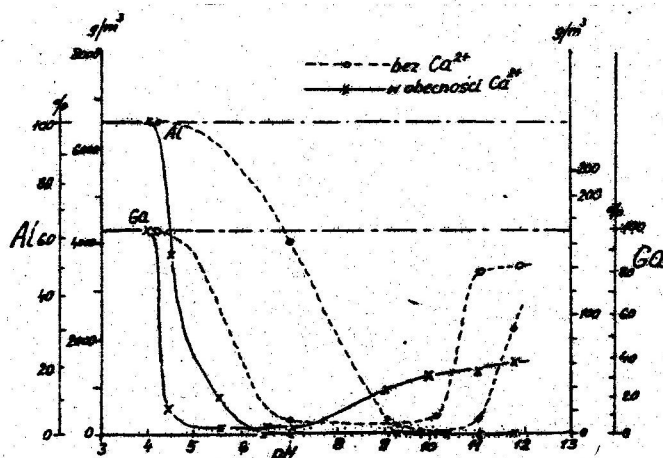
Rys. 1. Schemat oddzielania zanieczyszczeń i regeneracji roztworu ługującego - stan dotychczasowy

Ługowaniu kwasem szczawiowym najpierw wytrąca się żelazo i gal, potem dodatkowo glin, a następnie, przy dalszym alkalizowaniu roztworu rozpuszczeniu ulega początkowo gal a potem glin. Przy pH około 11 następuje względnie dobre oddzielenie galu od obu zanieczyszczeń. W roztworze po alkalizacji stosunek metali wynosi $Ga:Al:Fe = 1,00:0,66:0,00$ podczas gdy przed alkalizacją wynosił on 1:38:29. Roztwór po oddzieleniu osadu i wydzielaniu galu znanymi metodami, może być ponownie użyty do ługowania pyłów pod warunkiem uzupełnienia kwasu szczawiowego i zakwaszenia mocnym kwasem mineralnym do pH, jakie miał świeży roztwór przed ługowaniem.

Wadą przedstawionego sposobu jest duże zużycie wodorotlenku sodowego oraz - związana z tym konieczność używania dużych ilości kwasu przed ponownym użyciem roztworu do ługowania. Zużycie wodorotlenku na przerobienie 1 m^3 roztworu po ługowaniu wynosi 38,4 kg, natomiast kwasu solnego o stężeniu 35 % aż 177 kg. Zmniejszeniu zużycia tych materiałów poświęcone były przedstawione niżej badania.

2. Jednoczesne wytrącanie zanieczyszczeń i kwasu szczawiowego

Główne zanieczyszczenia roztworu po ługowaniu - glin i żelazo - jak wynika z przeprowadzonych prób, wytrącają się przy znacznie wyższych wartościach pH niż z roztworów zawierających proste sole tych metali. Jest to wynikiem kompleksującego działania jonów szczawianowych. Można się spodziewać, że w przypadku usunięcia tych jonów z roztworu wytrącanie zanieczyszczeń wymagałoby użycia znacznie mniejszych ilości alkaliów. Kwas szczawiowy można usunąć przez związanie go z wapniem w nierozpuszczalny szczawian wapniowy. Zastąpienie wodorotlenku sodowego mlekiem wapiennym byłoby celowe również ze względu na niską cenę tego surowca. Z drugiej strony wiadomo z literatury fachowej [7], że zawierające gal alkaliczne roztwory obiegowe powstające przy produkcji tlenku glinowego metodą Bayera można oczyszczać na skalę przemysłową od glinu przez wytrącanie mlekiem wapiennym. W tym przypadku glin jest usuwany z roztworu w postaci nierozpuszczalnego glinianu wapniowego. Zastosowanie tego procesu w przerobie roztworów po ługowaniu pozwoliłoby zatem dodatkowo na uzyskanie roztworów galu lepiej oczyszczonych od glinu.



Rys. 2. Zależność zawartości Ga i Al pozostających w roztworze od pH wytrącania (w przeliczeniu na 1 m^3)

Tablica 1.

Oddzielanie zanieczyszczeń przez wytrącenie wodorotlenkiem sodowym (ilości przeliczone na 1 m³ roztw.)

				Przed alkal.	Po alkalizacji				
pH końcowe				4,2	7,0	9,2	10,1	11,0	11,8
Ilość dod. NaOH			kg	0	9,6	24,0	29,6	38,4	64,0
Zawartość metali	Ga	roztw. osad	g g	170 0	15 155	16 154	20 150	151 19	153 17
		roztw. osad	% %	100 0	8,8 91,2	9,4 90,6	11,8 88,2	88,8 11,2	90,0 10,0
	Al	roztw. osad	g g	6450 0	4000 2450	250 6200	0 6450	100 6350	2250 4200
		roztw. osad	% %	100 0	62,0 38,0	3,9 96,1	0,0 100,0	1,6 98,4	35,0 65,0
	Fe	roztw. osad	g g	4820 0	280 4540	0 4820	0 4820	0 4820	0 4820
		roztw. osad	% %	100 0	5,8 94,2	0,0 100,0	0,0 100,0	0,0 100,0	0,0 100,0

Tablica 2.

Wytrącanie zanieczyszczeń w obecności jonów wapniowych (ilości przeliczone na 1 m³ roztworu po ługowaniu)

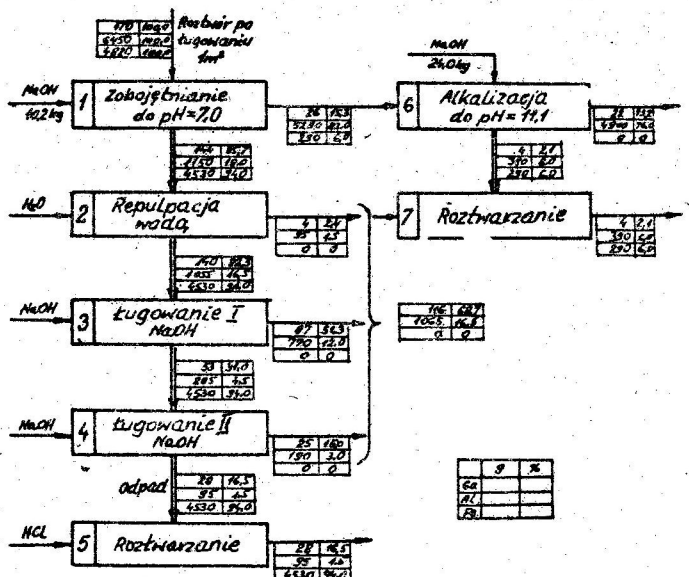
			Przed alkal.	Po alkalizacji								
pH końcowe		kg	4,2	4,5	5,6	6,5	7,0	9,0	10,0	11,0	11,8	
Zawartość metali	Ga	roztw.	g	170	25	5	6	45	45	60	70	82
		osad	g	0	145	165	165	164	125	110	100	88
		roztw.	%	100	14,7	2,9	2,9	3,5	26,5	36,5	45,3	48,2
		osad	%	0	85,3	97,1	97,1	96,5	73,5	73,5	54,7	51,8
	Al	roztw.	g	6450	3800	810	0	0	0	0	0	0
		osad	g	0	2650	5640	6450	6450	6450	6450	6450	6450
		roztw.	%	100	58,9	12,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		osad	%	0	41,1	87,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Fe	roztw.	g	4820	600	150	0	0	0	0	0	0	
	osad	g	0	4220	4670	4820	4820	4820	4820	4820	4820	
	roztw.	%	100	12,5	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
	osad	%	0	87,5	96,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

W celu sprawdzenia możliwości wykorzystania omówionego procesu, wykonano szereg prób wytrącania zanieczyszczeń w obecności jonów wapniowych. Dlatego do każdej próbki dodawano chlorek wapniowy w ilości o 10 % większej od stechiometrycznej w stosunku do kwasu szczawiowego. Następnie kontrolując pH wkraplano roztwór wodorotlenku sodowego o stężeniu 1 mol/dm^3 . Po upływie 0,5 godziny filtrowano wytrącone osady, przemywano je, a następnie oznaczano metodą ASA zawartość metali w przesączu. Ponadto - dla sprawdzenia - rozpuszczano osady w kwasie solnym i oznaczono zawarte w nich metale. Wyniki przedstawiono w tablicy 2. Zestawione w niej dane potwierdzają słuszność przewidywań zarówno w zakresie obniżenia pH, przy którym następuje wytrącenie zanieczyszczeń, jak odnośnie lepszego wytrącenia glinu w roztworach silnie alkalicznych. Całkowite wytrącenie obu zanieczyszczeń następuje już przy zobojętnieniu do $\text{pH} = 6,5$ a glin pozostaje w osadzie nawet przy alkalizacji do $\text{pH} = 11,8$. Prześledzenie wyników ułatwia rysunek 2, na którym przedstawiono zależność składu przesączu (zawartość trudnych do rozdzielenia galu i glinu) w zależności od pH wytrącenia osadu dla prób wykonanych z udziałem i bez udziału jonów wapniowych. Niestety, w próbach wykonanych w obecności jonów wapniowych, znaczna ilość galu (50 %) ulega wytrąceniu, co wyklucza stosowanie badanego procesu do celów przemysłowych.

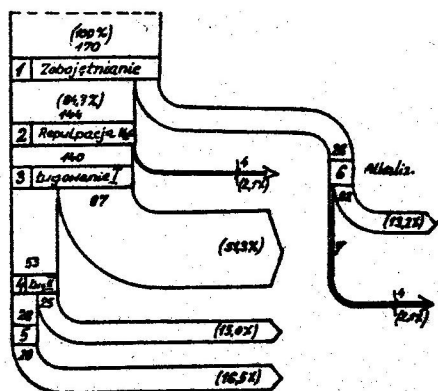
3. Wytrącanie w środowisku obojętnym i roztwarzanie w NaOH

Szansę oddzielenia galu od zanieczyszczeń przy jednoczesnym obniżeniu zużycia obu chemikaliów (wodorotlenku sodowego i kwasu mineralnego) daje wytrącenie wszystkich metali (patrz Tabl. 1) przez zobojętnienie do $\text{pH} = 7-9$ uzupełnione ługowaniem oddzielonego osadu przy pomocy NaOH. Wytrącony wcześniej gal powinien przy ługowaniu przejść do roztworu, natomiast metale zanieczyszczające pozostaną w osadzie.

W celu sprawdzenia tej możliwości wykonano doświadczenie, w którym roztwór po ługowaniu kwasem szczawiowym zobojętniono wodorotlenkiem sodowym do $\text{pH} = 7,0$ i wytrącony osad repulpowano najpierw wodą, a potem dwukrotnie 10 % roztworem wodorotlenku sodowego. W celu określenia ilości galu, która nie przeszła do roztworu, osad roztworzono w kwasie solnym i poddano analizie. Zanalizowano także wszystkie inne, otrzymane w doświadczeniu roztwory. Wyniki przedstawiono na rysunku 3 (bloki 1-5). W roztworach otrzymanych w wyniku repulpacji wodą i dwukrotnego ługowania wodorotlenkiem sodowym znajduje się łącznie 68,7 % galu zawartego w roztworze pobranym do badań. W połączonych roztworach stosunek metali wynosi $\text{Ga:Al:Fe} = 1,0:9,1:0,0$; występuje więc tu znaczna ilość glinu,



Rys. 3. Wytrącanie w środowisku obojętnym i ługowanie NaOH (przeliczone na 1 m³)



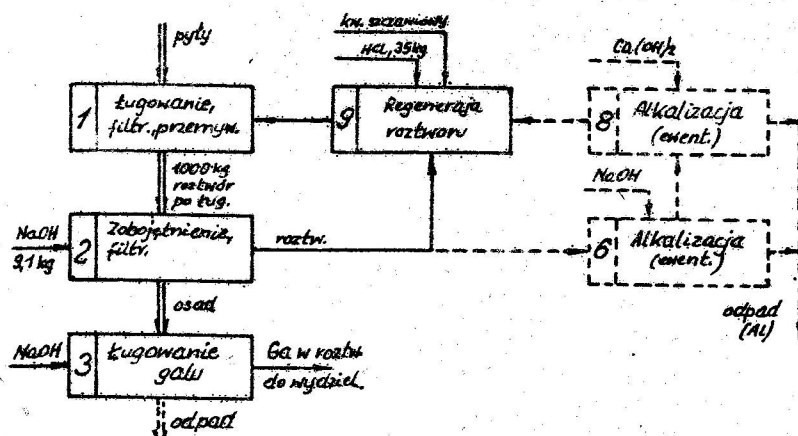
Rys. 4. Bilans przepływów galu w badaniach wg. rysunku 3.

co jednakże nie przeszkadza w oddzieleniu galu na drodze elektrolizy [7]. Straty galu łączą się z dwoma elementami procesu;

- 1) Niecałkowitym wytrąceniem galu z roztworu przy zobojętnieniu do $\text{pH} = 7,0$ (15,3 % strat),
- 2) Adsorpcją galu w osadzie odrzuconym po ługowaniu wodorotlenkiem sodowym (16,7 % strat).

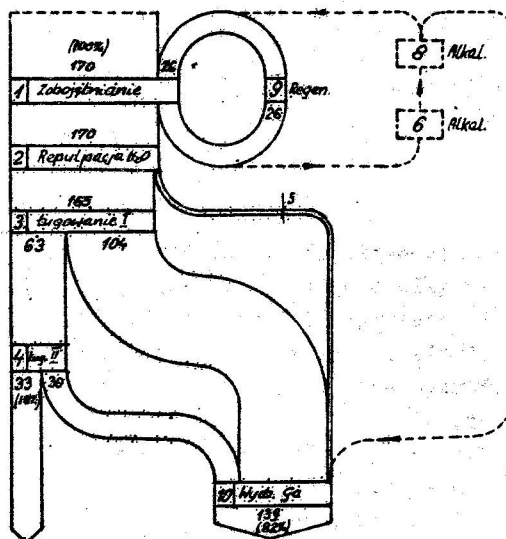
Dla poprawienia stopnia odzysku galu z roztworu po zobojętnieniu, wykonano dodatkową próbę wytrącenia osadu przez alkalizację do $\text{pH} = 11,1$. Oddzielono w ten sposób żelazo przy małych stratach galu, natomiast główna część glinu pozostała w roztworze (patrz rys. 3., bloki 6 i 7).

Zachowanie się galu w przeprowadzonych doświadczeniach ilustruje rys. 4. Ze względu na duże zużycie, odzyskiwanie galu z roztworu powstającego po zobojętnieniu do $\text{pH} = 7,0$ wydaje się niecelowe, można natomiast roz-



Rys. 5. Proponowany schemat technologiczny

twór ten zawrócić do ługowania odpadów, wykorzystując w ten sposób zawarty w nim kwas szczawiowy. W tym celu należy zakwaszyć go do $\text{pH} = 0,5$ oraz uzupełnić straty kwasu szczawowego. W razie potrzeby można - dla oddzielenia glinu - wytrącać ten metal z części roztworu stosując wodorotlenek sodowy lub wapniowy, co było wcześniej przedstawione. Istotę takiego procesu przedstawiono na rysunku 5, natomiast rysunek 6 ilustruje schemat obiegu galu. Stosując badany proces można obniżyć zużycie wodorotlenku sodowego do 9,6 kg i kwasu solnego o stężeniu 35% do 35 kg licząc na 1 m³ roztworu po ługowaniu odpadów z przemysłu aluminiowego. Oznacza to zmniejszenie zużycia tych materiałów o około 80% w stosunku do stanu dotychczasowego.



Rys. 6. Bilans przepływów galu w proponowanym procesie

Główne straty galu (około 18 %) związane są z wyprowadzeniem z procesu wodorotlenku żelazowego, który posiada mocne właściwości adsorpcyjne. Straty te mogą być zmniejszone przez zastosowanie dodatkowych

stopni żugowania wodorotlenkiem sodowym, przemnywanie międzystopniowe osadów i dokładniejsze oddzielanie roztworów (np. przez odwirowanie). Wykonanie takich badań wymaga przeprowadzenia ich w powiększonej skali.

Wnioski

Przedstawione badania wskazują, że roztwory po żugowaniu odpadów przemysłu aluminiowego kwasem szczawiowym mogą być oczyszczane przez wytrącanie osadu przez zobojętnienie do $\text{pH} = 7,0$. Wytrącony osad zawiera, oprócz zanieczyszczeń, główną część galu. Metal ten może być przez alkaliczne żugowanie oddzielany w postaci roztworu o składzie umożliwiającym uzyskiwanie koncentratu galowego metodami stosowanymi w skali przemysłowej. Przez dodatkowe zalkalizowanie części roztworu po zobojętnieniu do $\text{pH} = 7,0$, można pogłębić stopień jego oczyszczenia. Zastosowanie przedstawionego procesu prowadzi do znacznego obniżenia nie tylko ilości zużywanego wodorotlenku sodowego, ale i kwasu mineralnego niezbędnego do regeneracji roztworu kwasu szczawiowego przed ponownym użyciem do żugowania odpadów galonośnych.

LITERATURA

- [1] Opracowanie zbiorowe, "Referaty wstępne dotyczące możliwości odzysku galu z pyłów Huty Aluminium "Konin", Inst. Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, 1981.
- [2] Ciurla Z., Orłowska B., "Odzyskiwanie galu z odpadów przez żugowanie kwasem szczawiowym", Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 1983, Z. Nr 15, 49.
- [3] Ciurla Z., Orłowska B., Gołąb Z., "Prace nad technologią odzyskiwania galu z odpadów", Inst. Ch. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Pol. Wrocł., Raport 1/83, Wrocław, 1983.
- [4] Zgłoszenie patentowe nr 236434 z 13.05.82.
- [5] Jeżowska-Trzebiatowska B., Kopacz S., Mikulski T., "Pierwiastki rzadkie" cz. I, PWN, Warszawa-Wrocław, 1976.
- [6] Praca zbiorowa; "Fiziko-Chemiceskije metody wydelenia soedinenij legkich i redkich metallov", Akad. Nauk Kazachskoj SSR, Alma-Ata, 1965.
- [7] Praca zbiorowa; "Rozeznanie zawartości cennych składników w pyłach z elektrofiltrów Huty Aluminium "Konin" pod kątem możliwości ich odzysku", Inst. Metali Nieżel., Sprawozd. 2038/76, Gliwice, 1976.

REMOVING OF IMPURITIES FROM GALLIUM-RICH WASTES LEACHING LIQUORS

The paper presents results of investigations on separation of gallium from impurities present in solutions remaining after leaching of aluminium industry wastes with oxalic acid. The method for separation is based on precipitation of gallium, iron and aluminium due to neutralization to $\text{pH}=7$ with sodium hydroxide and further leaching of gallium from the precipitate with sodium hydroxide. It provides significant reduction of consumption of reagents in separation of impurities and regeneration of the leaching solution.