

Zdzisław CIURLA
Bogumiła ORŁOWSKA

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

ODZYSKIWANIE GALU Z ODPADÓW PRZEZ ŁUGOWANIE KWASEM SZCZAWIOWYM

Wstęp

Gal należy do pierwiastków wybitnie rozproszonych. Bardzo rzadko tworzy samodzielne minerały. Wykazuje duże podobieństwo do glinu i towarzyszy temu metalowi w różnych jego minerałach, zawsze jednak stając jedynie niewielką domieszką [1]. Jako minerał szczególnie bogaty w gal, literatura wymienia rzadko spotykany germanit (Cu_3GeS_4), zawierający do 1,8 % galu (przeważnie 0,6 - 0,7 %).

Na skalę przemysłową gal jest obecnie uzyskiwany z roztworów obiegowych występujących w produkcji tlenku glinu metodą Bayera, w których się koncentruje [2, 3]. W Polsce metoda Bayera nie jest stosowana, brak jest zatem źródła galu, natomiast elektronika zgłasza znaczne zapotrzebowanie na ten metal, którego cena - przy odpowiednim oczyszczeniu - jest zbliżona do ceny złota [3], a który jest poszukiwany na rynkach zagranicznych [4].

W trakcie przeprowadzonych poprzednio badań stwierdzono, że potencjalnym źródłem galu są odpady z instalacji odpylania gazów anodowych w Hucie Aluminium "Konin". Najatrakcyjniejszym odpadem są pyły z elektrofiltrów, zawierające około 0,25 % Ga.

Pozostałe dane charakteryzujące pyły podano w tabeli 1.

Tabela 1

Średni skład pyłów z elektrofiltrów (wg analiz Huty "Konin")

Składnik	Zawartość %	Składnik	Zawartość %
P	23,0	SiO_2	1,0
Al_2O_3	19,0	MgO	0,5
Al	8,0	CaO	1,5
Na	12,0	SO_4	1,0
Fe_2O_3	4,5	części smoliste	29,5

Ługowanie pyłów

Podczas wstępnych prac zwrócono uwagę, że jednym ze skutecznych sposobów odzyskania galu może być ługowanie przy użyciu kwasów organicznych [5, 6]. Alternatywne metody np. ługowanie mocnymi kwasami nieorganicznymi lub spiekanie z sodą nie wydają się być dogodnymi ze względu na wysoką korozyjność środowiska i trudność zmechanizowania procesu.

Do badań wytypowano kwasy, które mogą być produkowane przez fermentację, a więc w zastosowaniu przemysłowym mogą być tanie. Wszystkie próby ługowania wykonano przy stałym czasie reakcji (24 godz.), temperaturze (348 K) i stosunku fazowym (1:6). Wyniki podano w tabeli 2.

Tabela 2

Ługowanie pyłów kwasami organicznymi

Nr	Czynnik ługujący	Stężenie (%)	Stężenie w roztworze po ługowaniu (mg/dm ³)			Stopień wyługowania Ga (%)
			Ga	Al	Fe	
1	Kwas cytrynowy	10	190	8150	5360	38
2		5	180	7500	3300	36
3	Kwas octowy	10	25	-	-	5
4		5	7	-	-	1,4
5	Kwas winowy	10	180	7600	4700	36
6		5	156	7100	1700	31
7	Kwas mlekowy	10	150	7200	1400	30
8		5	110	5800	700	22
9	Kwas glukonowy	10	125	4770	1100	25
10		5	85	3350	710	17
11	Kwas szczawiowy	9	220	10400	7800	44
12		5	170	6600	4750	34

Wyniki wskazują, że najskuteczniej gal można ługować przy użyciu kwasu cytrynowego i szczawiowego. Zastosowanie kwasu mlekowego i glukonowego daje gorsze wyniki, ale do roztworu przechodzi mało żelaza, co jest korzystne z punktu widzenia późniejszego oczyszczania galu.

Z tabeli 1 wynika, że pyły zawierają dużą ilość części smolistych. Mogą one utrudniać ługowanie. W związku z tym wykonano próby ługowania

pyłków, które uprzednio wyprażano w temp. 773 K przez 4 godz. Ługowanie wykonano analogicznie jak poprzednie a wyniki zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Ługowanie pyłków wyprażonych

Nr	Czynnik ługujący	Stężenie (%)	Stężenie Ga w roztworze po ługowaniu (mg/dm^3)	Stopień wylugowania Ga (%)
1	Kwas cytrynowy	10	98	18,4
2	Kwas cytrynowy	5	58	10,9
3	Kwas mlekowy	10	104	19,5
4	Kwas glukonowy	10	75	14,1
5	Kwas szczawiowy	5	121	22,7

Wynika z nich, że wbrew przypuszczeniom, wyprażenie odpadów zdecydowanie pogarsza wyniki ługowania. W związku z powyższym dalsze badania wykonywano z pyłkami nieprażonymi, a do badań wybrano kwas szczawiowy, który jest najtańszy spośród badanych. Doświadczenia wykonywano analogicznie jak poprzednie, zmieniając kolejno czas reakcji, stężenie i temperaturę. Wyniki podano w tabelach 4-6. Widać z nich, że skuteczność ługowania galu z pyłków w istotny sposób zależy od stężenia kwasu szczawiowego, natomiast w przebadanym zakresie - nie zależy od czasu i temperatury procesu.

Tabela 4

Wpływ czasu reakcji na wyniki ługowania kwasem szczawiowym

Nr	Parametry ługowania			Stężenie w roztworze po ługowaniu (mg/dm^3)			Stopień wylugowania Ga (%)
	czas (godz)	temperatura (K)	stężenie (%)	Ga	Al	Fe	
1	1	348	5	164	5250	3000	32,8
2	2	348	5	174	6200	3050	34,8
3	4	348	5	161	4900	3000	32,2
4	8	348	5	162	2900	1930	32,4
5	16	348	5	162	5250	3550	32,4
6	24	348	5	167	-	-	33,4

Tabela 5

Wpływ temperatury na wyniki ługowania

Nr	Parametry ługowania			Stężenie w roztworze po ługowaniu (mg/dm ³)			Stopień wyługo- wania Ga (%)
	czas (godz)	tempera- tura (K)	stę- żenie (%)				
				Ga	Al	Fe	
1	24	303	5	161	5800	2500	32,2
2	24	313	5	187	5750	4400	37,4
3	24	348	5	170	6800	4850	34,0
4	24	363	5	176	5900	3300	35,2

Tabela 6

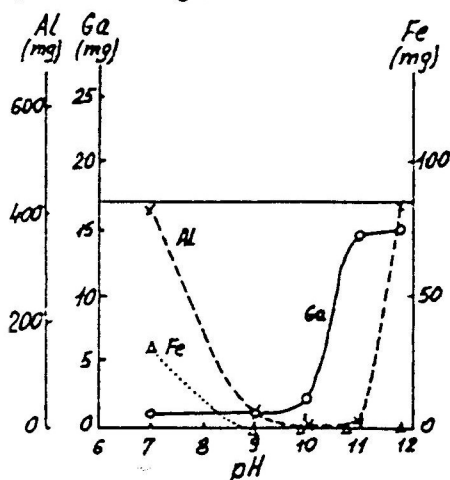
Wpływ stężenia kwasu na wyniki ługowania

Nr	Parametry ługowania			Stężenie w roztworze po ługowaniu (mg/dm ³)			Stopień wyługowania Ga (%)
	czas	tempe- ratura	stężenie				
	(godz)	(K)	(%)	Ga	Al	Fe	
1	24	348	1	7	1470	127	1,4
2	24	348	2	59	2500	605	11,8
3	24	348	3	117	2900	1330	23,4
4	24	348	4	182	4750	2430	36,4
5	24	348	5	170	6600	4750	34,0
6	24	348	9	220	10400	7800	44,0

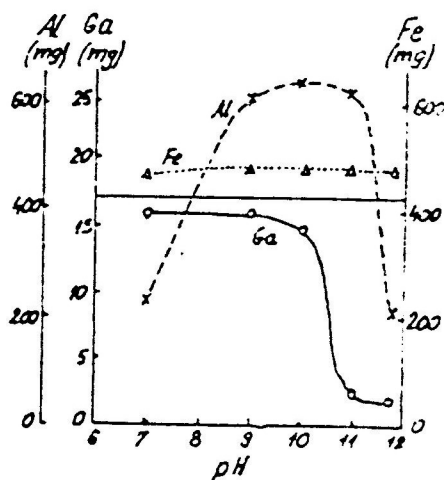
Dalsze badania wykazały, że stosując ługowanie wielostopniowe można osiągnąć około 60-cio procentowe wyługowanie galu. Zauważono, że w czasie ługowania odczyn roztworu ulega zmianom. Jego pH podwyższa się od 0,5 do około 3,5. W związku z tym wykonano próby ługowania w których utrzymywano odczyn na stałym poziomie (pH = 0,5) co osiągnano przez dodawanie kwasu solnego w czasie reakcji. W próbach tych wyniki były lepsze w porównaniu z poprzednimi ługowaniami o około 15 % licząc w stosunku do galu zawartego we wsadzie.

Oddzielanie galu

Próby oddzielania galu prowadzono w kilku kierunkach, z których najprostszym a skutecznym była alkalizacja roztworu po ługowaniu. Badaniom poddano roztwór pochodzący z ługowania pyłów 5 % roztworem kwasu szczawiowego, który zawierał w 1 dm³: Ga - 170 mg, Al - 6450 mg i Fe - 4820 mg. W każdej próbie roztwór alkalizowano roztworem wodorotlenku sodowego o stężeniu 1 mol/dm³ do założonego pH. Po upływie 2 godz. filtrowano wytrącony osad i po przemyciu oznaczono metodą ASA zawartość metali w roztworze. Ponadto osad roztrawiano w kwasie solnym i oznaczono zawarte w nim metale. Wyniki prezentują rysunki 1 i 2. Przedstawiają one ilości metali, które znajdowały się w roztworze i w osadzie po alkalizowaniu próbki o objętości 100 cm³, która zawierała 17 mg Ga, 645 mg Al i 482 mg Fe.



Rys. 1. Ilość metali pozostających w roztworze po alkalizacji (roztwór z kwasem szczawiowym)



Rys. 2. Ilość metali wytrącających się przy alkalizacji (roztwór po ługowaniu kwasem szczaw.)

Z wykresów wynika, że w miarę podwyższania pH wytrąca się osad, który początkowo zawiera znaczną część żelaza i galu, potem dodatkowo glin (pH około 9). Około pH = 10 gal zaczyna przechodzić do roztworu, a żelazo i glin utrzymują się w osadzie. W końcu przy pH wyższym niż 11 glin ulega rozтворzeniu, a w osadzie pozostaje głównie żelazo.

Stwierdzone zależności stwarzają szansę oddzielenia galu przy pH około 11, kiedy to ok. 90% metalu pozostaje w roztworze, natomiast główna część glinu wytrąca się jako osad. Po oddzieleniu tego osadu, gal może być wytrącony przez obniżenie pH.

Podsumowanie

Przedstawione procesy dają szansę otrzymywania galu z odpadów w prostym technologicznie i aparaturowo (tanim) procesie. Badania wykazały, że przez ługowanie roztworem kwasu szczawiowego w procesie jedno-stopniowym można przeprowadzić do fazy ciekłej 44 % galu zawartego w ryżach. Z roztworu tego można usunąć inne metale, przy niewielkich (10 %) stratach galu, przez alkalizację wodorotlenkiem sodu do pH 11.

Niezależnie od przedstawionej metody, prowadzone są badania innych konkurencyjnych sposobów odzyskiwania galu.

LITERATURA

- [1] Jeżowska-Trzebiatowska B., Kopacz S., Mikulski T., Pierwiastki rzadkie cz. I. Występowanie i technologia, PWN, Warszawa-Wrocław, 1976.
- [2] Praca zbiorowa; Fizyko-chemické metody vydelenija legkich i redkich metallov, AN Kazachskoj SSR, Alma-Ata, 1965.
- [3] Wade K., Banister A.J., The Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium., Pergamon Press, Oxford, New York, 1975.
- [4] Rudy i Met. Nieżel., 1, 1982, 47.
- [5] Zgłoszenie patentowe P-236433 z 13.05.1982.
- [6] Zgłoszenie patentowe P-236434 z 13.05.1982.

RECOVERY OF GALIUM FROM WASTES BY OXALIC ACID LEACHING

In the course of aluminium production gallium rich dusts are formed. In this paper studies on the recovery of gallium from such dusts have been presented. It has been found that in the one-stage leaching process, using oxalic acid as a leaching agent, about 44 % of gallium is extracted to the solution. The obtained solution is then brought up to pH 11. In such conditions the main amounts of aluminium and iron is separated by precipitation, but 90 % of gallium remains in the solution.