

DRAGAN V. TOŠKOVIĆ¹, DUŠAN D. STANOJEVIĆ¹,
MILOŠ B. RAJKOVIĆ², ALEKSANDAR MARINKOVIĆ³
LJUBICA C. VASILJEVIĆ¹, ČASLAV M. LAČNJEVAC²

Originalni naučni rad
UDC:669.871.669.537.6=861

Valorizacija galijuma iz kiselog cinkovog luga

U ovom radu prikazani su rezultati valorizacije galijuma, odnosno galijumove soli $GaCl_3$, adsorpcijom Ga_2O_3 sa helatnim smolama a zatim ekstrakcijom sa $1,5 \text{ mol/dm}^3$ HCl do $GaCl_3$.

Data je efikasnost adsorpcije korišćenih helatnih smola koja je oko 10%, dok je ekstrakcija sa HCl skoro potpuna.

U radu je prezentirano i mini poluindustrijsko postrojenje valorizacije $GaCl_3$ i data je moguća blok šema dobijanja metalnog galijuma iz kiselog cinkovog luga.

Ključne reči: galijum, kiseli cinkov lug, helatne smole

1. UVOD

Specifična svojstva galijuma i njegovih jedinjenja tipa A_3B_5 se koriste u mnogim oblastima tehnike, naročito u elektronici, radijacionoj i atomskoj tehnici, raketogradnji i dr. Glavni sirovinski izvori za proizvodnju galijuma su *boksiti* i *sfaleriti*, u kojima je sadržaj galijuma od 0,001-0,05%. Uvođenjem novih proizvodno-intenzivnih metoda ekstrakcije, koncentrisanja a potom procesa elektrolize, moguće je izdvojiti određene količine galijuma. Ekstrakcione i sorpcione metode se odlikuju visokom produktivnošću i selektivnošću što je posebno važno jer se galijum adsorbuje ili ekstrahuje iz velikih zapremina rastvora složenog sastava sa niskim sadržajem galijuma. Dobijanje galijuma iz kiselog cinkanog luga nakon elektrolize cinka postupcima ekstrakcije je komplikovano zbog prisustva raznih elemenata kao nečistoća u kiselom lugu [1-10].

U ovom radu su prikazani rezultati valorizacije galijuma adsorpcijom Ga_2O_3 sa helatnim smolama iz obrađenog rastvora kiselog cinkovog luga nakon izvršene elektrolize cinka u fabrici Zorka „Obojena metalurgija” - Šabac, korišćenjem specifičnih helatnih smola [11-13]. nakon adsorpcije Ga_2O_3 vršena je ekstrakcija sa HCl uz dobijanje $GaCl_3$.

Adresa autora: ¹Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska, BiH, ²Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija, ³Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Dr Miloš B. Rajković, red.prof., Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Katedra za hemiju i biohemiju, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Univerzitet u Beogradu, Nemanjina 6, P.O.Box 14

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Kiseli cinkov lug se dobija tako što se ruda cinka *sfalerit* flotira a zatim prži pod određenim uslovima da bi se sulfidi metala preveli u okside. Nakon prženja dobija se *prženac* iz kojeg se pomoću sumporne kiseline izlučuje cink u rastvor iz kojeg se nakon prečišćavanja od pratećih nečistoća – elemenata elektrolizom izdvaja cink-metal. Rastvor nakon elektrolize cinka je *kiseli cinkov lug*, koji se dodatno ispira sa H_2SO_4 na povišenoj temperaturi, a zatim istaloži [11].

Iz tog rastvora adsorpcijom pomoću helatnih smola izdvaja se galijum u obliku oksida (Ga_2O_3) [14,15]. Nakon toga je vršena ekstrakcija sa HCl uz dobijanje $GaCl_3$.

Prosečni sastav kiselog luga nakon izvršene elektrolize cinka na temperaturi $t = 40^\circ C$ te dodatnog ispiranja i taloženja dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Prosečni sastav kiselog luga nakon izvršene elektrolize cinka

Sadržaj nečistoća u kiselom lugu (u g/dm^3)				
H_2SO_4	Zn	Cu	Cd	Fe
35,0	0,0381	0,0017	0,0004	0,021

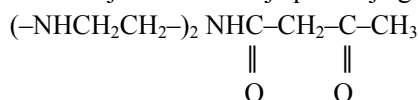
Sadržaj nečistoća u kiselom lugu (u g/dm^3)					
Mn	Co	Pb	Sb	Ni	Ga
0,008	0,0035	0,0026	0,0001	0,0052	0,3430

Za helatne smole (**A**, **B**, **C**, **D**) koje su se koristile u ovom eksperimentu je karakteristično da u molekulu sadrže dve ili više keto-grupa, koje su smeštene na istom atomu ili susednim atomima, na položaju 2 i 3. Drugih posebnih ograničenja nema.

Helatna smola A

Kopolimer akrilonitril-divinilbenzen je amini-ran pomoću dietilentriamina (ovako dobijen kopo-

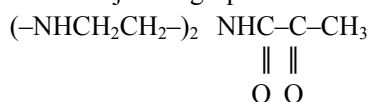
limer u daljem tekstu će se zvati smola **X**), a zatim delujući na to, u rastvoru etanola u prisustvu natrijum-etoksida, reakcijom sa etil estrom acetatne kiseline dobija se smola koja poseduje grupu:



(u daljem tekstu ovaj ko-polimer obeležavaće se kao helatna smola **A**).

Helatna smola B

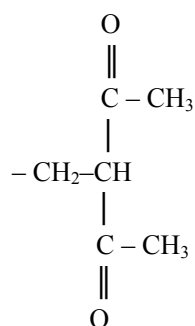
Smola koja ima grupu:



a dobijena je tako što je smola **X** u alkoholnom rastvoru (etanol) i uz prisustvo natrijum-etoksida, dovedena u reakciju sa etil estrom piruvinske kiseline.

Helatna smola C

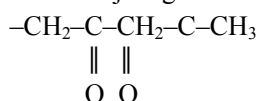
Smola koja u glavnom lancu grupu:



dobijena je tako što je u etanolu, i uz prisustvo natrijum-etoksida, doveden hlorometilovani stiren-divinil benzen u reakciju sa acetyl-acetonom.

Helatna smola D

Smola koja u glavnom lancu ima grupu:



dobijena je na taj način što su najpre napravljeni monomeri metakril-aceton sintetišući ih u rastvaraču toluenu i u prisustvu natrijum-etoksida, etil estra metakrilne kiseline sa acetonom, a zatim ga, u prisustvu AIBN, kopolimerizovali sa etilenglikol estrom dimetakrilne kiseline.

Helatna smola LEWATIT VP OC-1026

Ovo je makroporozni izmenjivač katjona, matrica je umreženi polistiren sa divinilbenzenom, aktivne su di-2-etilheksilfosfatne grupe.

Karakterističan parametar za sve ovde korišćene helatne smole je veličina čestica 400-800 μm .

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati adsorpcije galijuma u laboratorijskim uslovima

U pogledu načina dovođenja u dodir helatnih smola i obrađenog kiselog cinkovog luga nema posebnih ograničenja pa se obično primenjuju postupci: potapanje helatne smole u rastvor koji sadrži galijum ili propuštanje takvog rastvora kroz toranj koji je ispunjen helatnom smolom. Sa aspekta samog postupka obrade, prednost ima primena metode gde se rastvor koji sadrži galijum propušta kroz toranj napunjen helatnom smolom.

Nema posebnih ograničenja na količinu smola koje se koriste u ovom ispitivanju, ona će se svakako menjati u zavisnosti od koncentracije galijuma u rastvoru kao i od vrste korišćene helatne smole.

Takođe, nema posebnih ograničenja na temperaturu kontakta helatne smole i rastvora koji sadrže galijum, ali u praksi se to najčešće radi na temperaturi od 20 do 90°C.

Vreme kontakta nije posebno ograničeno ali je obično dovoljno da to vreme premaši nekoliko sekundi.

U laboratorijskom eksperimentu je 1 g dobijene smole stavljen u 50 cm^3 pripremljenog (obrađenog) kiselog luga nakon izvršene elektrolize sledećeg sastava: 240 mg/dm^3 Ga i 38,1 g/dm^3 Zn a pH vrednost 2,80, nakon 1 sata mućkanja izvršeno je filtriranje i analiziran sadržaj galijuma (kao Ga_2O_3) i cinka u filtratu I.

Rezultati su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Rezultati ispitivanja efikasnosti adsorpcije helatnim smolama

Tip helatne smole	Koncentracija Ga i Zn nakon adsorpcije u filtratu I	
	Ga (mg/dm^3)	Zn (g/dm^3)
Helatna smola A	220,377	37,832
Helatna smola B	226,121	37,605
Helatna smola C	223,175	37,719
Helatna smola D	221,00	37,900
Helatna smola LEWATIT VPOC-1026	218,650	36,976

Efikasnost adsorpcije na helatnim smolama je oko 10%.

Galijum (galati) se sa helatne smole nakon adsorpcije i izvršenog filtriranja odvajaju (ekstrahuje)

rastvaranjem u jednoj od sledećih kiselina: sumporna, fosforna, azotna ili hlorovodonična kiselina.

U ovom radu je korišćena hlorovodonična kiselina koncentracije $1,5 \text{ mol/dm}^3$. Helatne smole koje su izvršile adsorpciju ubacuju se u čaše od 20 cm^3 $1,5 \text{ mol/dm}^3$ HCl. Nakon mućkanja od 1h, rastvaranja, ekstrakcije i filtriranja, helatna smola se odvaja i suši a rastvor (filtrat II) koji sadrži Ga u obliku GaCl_3 se analizira. Rezultati sadržaja Ga i Zn u filtratu II su dati u tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati ispitivanja sadržaja Ga i Zn u filtratu II

Tip helatne smole	Koncentracija Ga i Zn u filtratu II nakon ekstrakcije	
	Ga (mg/dm^3)	Zn (g/dm^3)
Helatna smola A	21,00	0,28
Helatna smola B	14,00	0,35
Helatna smola C	15,635	0,55
Helatna smola D	20,215	0,80
Helatna smola LEWATIT VPOC-1026	21,625	0,88

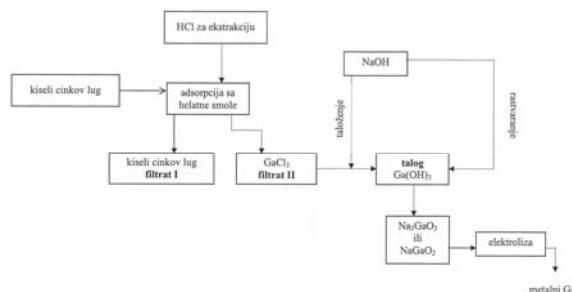
Filtrat II se prebacuje u posudu sa mešalicom gde se meša sa rastvorom NaOH, dok se ne istaloži galijum(III)-hidroksid, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ($\text{pH} = 3,50\text{-}3,70$). Talog $\text{Ga}(\text{OH})_3$ se nakon odvajanja rastvara u lužini NaOH da se prevede u rastvor galata Na_3GaO_3 ili NaGaO_2 . Iz rastvora galata se elektrolizom izdvaja metalni galijum [16-19]. Pre procesa elektrolize neophodno je rešiti prisustvo Zn ($0,28\text{-}0,88 \text{ g/dm}^3$) dodatnim postupcima.

Reakcije koje se odigravaju u procesu valorizacije galijuma (galata) do procesa elektrolize galijuma:

- $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{GaCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{GaCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$
- $\text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{GaO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
ili NaGaO_2

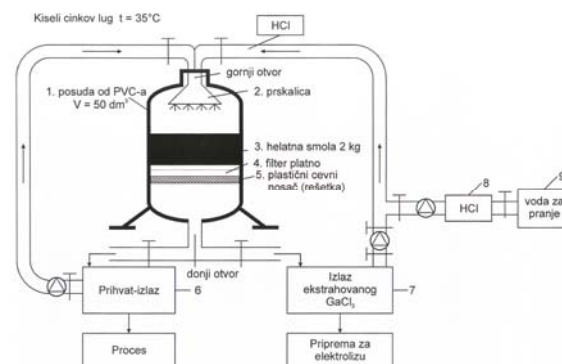
Predlog šeme valorizacije metala galijuma iz kiselog cinkovog luga je data na slici 1.

Nakon laboratorijskog eksperimenta i dobijenih rezultata, projektovano je mini poluindustrijsko postrojenje za adsorpciju i ekstrakciju Ga u obliku soli GaCl_3 iz cinkovog luga (slika 2.).



Slika 1 – Blok šema procesa valorizacije metala Ga

Postrojenje se sastoji iz plastične posude od PVC-a zapremine $V = 50 \text{ dm}^3$ (1), koja na gornjem otvoru omogućuje kontrolisano doziranje kiselog cinkovog luga, a zatim HCl, kroz sistem prskalica (2). U posudi se nalazi izbušeni plastični cevni nosač (rešetka) (5), na koju se postavlja filter platno (4) na koje se stavlja sloj helatne smole (3). Na dnu posude je otvor za izlaz.



Slika 2 – Poliindustrijsko postrojenje za izdvajanje galijuma (galijumovih soli) iz kiselog cinkovog luga

Način rada

Obrađeni kisel cinkov lug zapremine 30 dm^3 se pištolj pumpom ubacuje kroz gornji otvor i prskalice u plastičnu posudu, rasprskava se i prolazi kroz sloj helatne smole (izvrši se adsorpcija Ga_2O_3) i kroz filter platno izlazi iz posude u prihvatni rezervoar (6). Iz njega se još jednom vraća na vrh posude i ponovi se proces propuštanja (ponovljena adsorpcija). Zatim se zatvori dovod kiselog cinkovog luga i u posudu se pištolj pumpom dozira rastvor $1,5 \text{ mol/dm}^3$ HCl u zapremini od 10 dm^3 i propušta kroz helatnu smolu (ekstrakcija do GaCl_3), te kroz filter platno i donji otvor izlazi u prihvatni su za ekstrahovani GaCl_3 (7). Iz prihvatne posude (7) se rastvor ekstrahovanog GaCl_3 ponovo propušta kroz posudu sa helatnom smolom i tek tada je proces završen. Tada se posuda sa helatnom smolom ispira sa hemijski čistom vodom (9) i spremna je za sledeći ciklus.

Rezultati adsorpcije i ekstrakcije u mini poluindustrijskom postrojenju su kompatibilni sa laboratorijskim eksperimentom.

4. ZAKLJUČAK

Zbog prisustva različitih elemenata kao nečistoća u kiselom cinkovom lugu postupkom ekstrakcije je vrlo komplikovano dobijanje galijuma - galata. Iz tih razloga je u ovom radu korišćenjem selektivnih helatnih smola prvo urađena adsorpcija gde je adsorbovan Ga_2O_3 a zatim rastvaranje - ekstrakcija Ga_2O_3 sa $1,5 \text{ mol/dm}^3$ HCl gde je ekstrahovan $GaCl_3$.

U tabelama 2. i 3. prikazani su rezultati adsorpcije i ekstrakcije.

Efikasnost adsorpcije helatnim smolama je oko 10%.

Efikasnost rastvaranja - ekstrakcije je skoro potpuna. Time je postignut cilj ovog rada.

Projektovano je mini poluindustrijsko postrojenje za adsorpciju i ekstrakciju Ga do $GaCl_3$, kao što je prikazano na slici 2. Rezultati adsorpcije i ekstrakcije su kompatibilni sa laboratorijskim eksperimentom.

Iz dobijenog $GaCl_3$ nije moguće direktno elektrolizom dobiti metalni Ga. Da bi se se dobio metalni galijum neophodno je $GaCl_3$ prvo prevesti u $Ga(OH)_3$, a onda u galate, orto ili meta oblik: Na_3GaO_3 ili $NaGaO_2$ (reakcije 1, 2, 3).

Predložena je moguća blok šema valorizacije galijuma iz kiselog cinkovog luga (slika 1).

Daljim ispitivanjem je neophodno definisati uslove procesa elektrolize iz Na_3GaO_3 ili $NaGaO_2$ za dobijanje metalnog Ga. Pre procesa elektrolize je neophodno ukloniti prisutni Zn dodatnim procesom - metodom.

LITERATURA

- [1] Bhattacharya, B., Mukherjee, S., Roy, S. „A Process for Extraction of Gallium from Bauxite Ores”, Indian Pat. Appl. (2006), 5pp. CODEN: INXXBQ IN 2000CA00235 A 20060217
- [2] Zhao, Z., Bai, Y., Wen, Z., Wang, H., He, Y., „Study on Gallium Extracting from Bayer Solution by Combination Process”, Aluminum Corporation of China Limited Shanxi Branch, Hejin, Peop. Rep. China. Youse Jinshu, Yelian Bufen, **6** (2003), pp. 38-40.
- [3] Geidarov, A.A., „Extraction of Gallium from Sulfate Solutions”, Inst. Khim. problem, NAN Azerb., Azerbaijan. Kimya Problemlari Jurnalı, **2** (2004), pp. 11-15.
- [4] Li, J., Lin, R., „Extraction of Gallium from a Gallium Ores Using Bauxite as Extracting Agent”, Guangdong Vocational College of Light Industry, Peop. Rep. China. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (2002), 8 pp. CODEN: CNXXEV CN 1360069 A 20020724
- [5] Chaves, A.P., Abrao, A., Avritscher, W., „Gallium Recovery as a By-product of Bauxites” Escola Politecnica, University of Sao Paulo (E USP), Sao Paulo, Brazil. Light Metals (Warrendale, Pennsylvania) (2000), pp. 891-895.
- [6] Farkas, G., Varhegyi, G., „Electrochemical Extraction of Gallium by Methods without Using Mercury”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, **19** (2) (1991), pp. 109-114.
- [7] Quan, P.M., Leeming, S.W., „Extraction of Gallium from Aluminates”. Imperial Chemical Industries PLC, UK. Braz. Pedido PI (1988), 57 pp. CODEN: BPXXDX BR 8703597 A 19880322 Patent written in Portuguese. Application: BR 87-3597 19870713.
- [8] Lamerant, J.M., „Extraction of Gallium from Bayer Process Liquors and Its Purification”. Aluminium Pechiney, Fr. Demande (1988), 17 pp. CODEN: FRXXBL FR 2616157 A1 19881209 Patent written in French. Application: FR 87-8013 19870602. Priority: . CAN 111:157922 AN 1989.
- [9] Apanasenko, V.V., Bukin, V.I., Zhukovskii, P.V., Reznik, A.M., „Extraction of Gallium from Alumina Industry Solutions. Review of Studies in Non-soviet Countries USSR”, Tsvetnye Metally (Moscow, Russian Federation), 2 (1987), pp. 55-57.
- [10] Manvelyan, P.G., „Extraction of Gallium from Wastes of Primary Aluminum Production”. Patent language unavailable. Application: SU 19560919. Priority: SU 19560919. CAN 56:44839 AN 1962: 44839
- [11] Tošković, D., Rajković, M.B., Stanojević, D., and Vasiljević, Lj., „Gallium Extraction from Decomposed Bayer's Alkaline Solutions”, PHYSICAL CHEMISTRY 2006, *Proceedings of the 8th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Ed. A. Antić-Jovanović, The Society of Physical Chemists of Serbia, September 26-29, 2006, Belgrade, General Physical Chemistry (N), *Volume II*, N-7-P, pp. 745-747.
- [12] Bukin, V.I., Zhukovskii, P.V., Reznik, A.M. „Extraction of Gallium from Alkali Solution”, Tsvetnye Metally, **8** (1984), pp. 59-62.
- [13] Hirayama, N., Horita, Y., Oshima, S., Kubono, K., Kokusen, H., Honjo, T., „Selective Extraction of Gallium from Aluminum and Indium Using Tripod Phenolic Ligands”, Talanta, **53** (4) (2001), pp. 857-862.
- [14] Gron, V.A., Strizhko, V.S., Mikhnev, A.D., Drozdova, N.A., Red'kin, S.A., „Selection of a Selective Sorbent for Extraction of Gallium from Alkaline Solutions”, Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya, **3** (1999), pp. 12-13.

- [15] Filik, H., Apak, R., „Solvent Extraction of Gallium (III) from Basic Sodium Aluminate Solution by Alkanoyl Oxines”, Separation Science and Technology, **29**(15) (1994), pp. 2047-2066.
- [16] Wang, C., Xu, J., Li, Q., „Extraction of Gallium from Strongly Basic Sodium Aluminate Solution”, Huadong College of Chemical Technology, Peop. Rep. China. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (1986), 12 pp. CODEN: CNXXEV CN 85103711 A 19861112 Patent written in Chinese. Application: CN 85-103711 19850513. Priority: CAN 108:60016 AN 1988.
- [17] Zhurin, A.I., Ching-Sheng Chao, „Direct Electrolytic Extraction of Gallium from Aluminate Solutions”, Tr. Leningr. Politekhn. Inst., **223** (1963)
- [18] Buketov, E.A., Bakeev, M.I., Akimova, I.P. „The Influence of Sodium on the Process of Electrolytic Extraction of Gallium from Aluminate Solutions”, Tr. Khim.-Met., Inst. Akad. Nauk Kaz. SSR, **1** (1963), pp. 281-284.
- [19] Ivanova, R.V., Belskii, A.A., Novikov, N.A., Alekseeva, N.N., Nikitina, L.N., Lyubimova, N.A., Dotsenko, A.E., „Extraction of Gallium from Alkaline Gallium-Containing Solutions (USSR)”, U.S. (1977), 6 pp. CODEN: USXXAM US 4061551 19771206 Patent written in English. Application: US 75-604952 19750815. Priority: CAN 88:77175 AN 1978:77175

ABSTRACT

VALORIZATION OF GALLIUM FROM ACIDIC ZINC'S LIQUOR

In this paper are showed the results of valorisation of gallium, that is gallium salt gallium(III) chloride, $GaCl_3$, by adsorption with chelate resin and then by extraction with $1,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ to $GaCl_3$.

The efficiency of used chelate resin adsorption was given which is ca. 10%, while the extraction with HCl is almost completed.

In the paper is also presented a mini semi-industrial process of $GaCl_3$ valorisation and there is given the possible block schema of metal gallium receiving from acidic zinc' liquor.

Key words: *gallium, acidic zinc' liquor, chelate resin*