

ХІМІЯ

УДК 546.681:549.73

СИСТЕМНИЙ АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ВИЛУЧЕННЯ ГАЛІЮ З ЛУЖНИХ АЛЮМІНАТНИХ РОЗЧИНІВ

Д. С. Кадирова

здобувачка вищої освіти рівня молодший спеціаліст, 4 курс, група ХТ-4,

ВСП «Рівненський фаховий технічний коледж НУВГП»

Наукові керівники – к.х.н., доцент Н. М. Буденкова,

к.т.н., доцент Н. М. Корчик

*Національний університет водного господарства та природокористування,
м. Рівне, Україна*

У статті представлені результати системного аналізу технологічних процесів переробки алюмінієвої руди та вилучення галію з лужних алюмінатних розчинів. Такий аналіз дозволяє визначити структуру технологічної схеми одержання галію як хіміко-технологічну систему, визначити основні закони, що визначають швидкість перебігу процесів відповідних технологічних операцій, параметри оптимізації та керування. Ключові слова: боксити, процес, електроліз, галій, системний аналіз, структура, хіміко-технологічна система, швидкість процесів, параметри, оптимізація, керування.

The article presents the results of a systematic analysis of the technological processes of processing aluminum ore and extracting gallium from alkaline aluminate solutions. This analysis makes it possible to determine the structure of the technological scheme of obtaining gallium as a chemical-technological system, to determine the basic laws determining the speed of the relevant technological operations, optimization and control parameters.

Keywords: bauxite, process, electrolysis, gallium, system analysis, structure, chemical-technological system, process speed, parameters, optimization, control.

Галій використовується у широкому спектрі продуктів, які містять мікроелектронні компоненти. У кожному смартфоні другого покоління використовується по два підсилювачі на основі арсеніду галію (GaAs), а в гаджеті третього покоління міститься 5 подібних підсилювачів. Арсенід галію здатний перетворювати електрику безпосередньо в лазерне світло і використовується у виробництві оптоелектронних пристроїв (лазерних діодів, світлодіодів, фотодетекторів та сонячних елементів), які важливі для застосування в аерокосмічній та телекомунікаційній сфері, а також у промисловості медичного обладнання.

Використання нітриду галію для транзисторів збільшує їх потужність в 100 разів, порівняно з транзисторами, виробленими на основі арсеніду галію. При цьому працездатність транзисторів зберігається за високих температур (400–500° С). Нітрид галію використовується головним чином у виробництві світлодіодів та лазерних діодів, силової електроніки та радіочастотної електроніки. Галій також знаходить своє застосування для програм підсвічування екрану для комп'ютерних ноутбуків, телевізорів з плоским екраном та моніторів для настільних комп'ютерів. В радіоелектроніці застосовується для «холодного спаювання» керамічних і металічних виробів, для легування *Ge* і *Si*, для одержання оптичних дзеркал спеціального призначення. У високотемпературних термометрах евтектичний сплав галію, індію та олова замінює ртуть. Додаток галію до магнію та його сплавів збільшує їх міцність. Запропоновано застосовувати галій як носій в ядерних реакторах [1].

Вміст галію в земній корі $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ по масі. В природі зустрічається лише у вигляді надзвичайно рідких мінералів – зенгеїту $Ga(OH)_3$, галіту $CuGaS_2$ та ін. Є супутником Al , Zn , Ge , Fe ; міститься в нефеліні (0,004%), бокситах (0,005%) та ін. При переробці руди на глинозем рідкісні метали накопичуються в проміжних продуктах виробництва, з яких можуть бути вилучені.

Головними промисловими джерелами галію є боксити та нефелінові руди і, меншою мірою, сульфідно-цинкові. Близько 90% первинного галію за кордоном отримують з бокситів. Галій у бокситах в основному пов'язаний з різними гідратами оксидів алюмінію, хоча в деяких випадках проявляється зв'язок з оксидами та гідроксидами феруму [2]. При переробці бокситів по способу Байєра галій концентрується в маткових розчинах, які залишаються після відділення основної маси алюмінію, із яких його вилучають електролізом на ртутному катоді. Амальгаму (до 1% галію) розкладають водою або розчином луку та з отриманого розчину вилучають галій електролітично. При вилуговуванні алюмінієвих руд і спеків на їх основі в розчин разом з глиноземом переходить 50–90% галію від вмісту його в руді. Однак велика хімічна подібність алюмінію та галію ускладнює їх поділ і викликає великі втрати галію з гідроксидом алюмінію. Джерелами для отримання галію можуть слугувати також продукти переробки залізних, титанових, германієвих та інших руд.

З метою визначення основних раціональних параметрів вилучення галію з лужних алюмінатних розчинів застосований системний аналіз, тобто метод, сутність якого полягає у застосуванні табличного способу представлення даних для зосередження уваги на найважливіших характеристиках і завданнях кожної із підсистем [3].

З метою оптимізації хіміко-технологічної схеми (ХТС) вилучення галію з лужних алюмінатних розчинів виробництва глинозему проаналізовані основні операції переробки бокситів, розглянутий хімізм процесів. При розробці ХТС треба було вирішити наступні задачі: 1) розглянути схему отримання галію як складну ХТС; 2) лужні алюмінатні розчини (сировину) як елементи ХТС; 3); технологічні операції вилучення галію представити як типові процеси виробництва; 4) обрати раціональні умови вилучення галію.

Найбільш розповсюдженим способом переробки бокситів на глинозем є спосіб Байєра. Основні технологічні процеси представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Основні технологічні процеси переробки бокситів по способу Байєра

Процеси	Устаткування, реагенти	Продукт
Подрібнення руди	Кульові млини	Подрібнений боксит
Вилуговування	Автоклав, $NaOH$ або сода	Лужний алюмінатний розчин
Викручування	Декомпозер, підігрівач, вода	$Al(OH)_3$
Фільтрація	Барабаний вакуумний фільтр	$Al(OH)_3$, фільтрат
Сушіння	Трубчаті печі для кальціювання	Глинозем

Вилуговування глинозему відбувається за реакцією: $Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$. З основних домішок бокситів залізо залишається нерозчинним, а частина кремнезему, в залежності від мінералогічного складу, переходить в розчин. Концентрація розчину луку складає біля 300 г/л, температура процесу 200–205°, тривалість 3–3,5 години, тиск в автоклавах – 12 атм. Кількість глинозему, який вилучається з бокситів, досягає 90% від вмісту Al_2O_3 в руді. Алюмінатні розчини (160–170 г/л Al_2O_3) розбавляють водою до

співвідношення P:T = 19,5:1. Після розведення пульпа поступає в згущувачі, а потім на фільтри. Освітлений розчин натрій алюмінату направляють на гідроліз. Процес гідролізу, який називається «викручуванням», можна представити наступним рівнянням: $NaAlO_2 + 2H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + NaOH$. В розчин вносять кристали $Al(OH)_3$ як центри кристалізації. За способом Байєра руду вилуговують під тиском в автоклавах зворотними лужними розчинами. Галій вилуговується разом з алюмінієм і на 60–70% переходить в алюмінатний розчин. В результаті рециркуляції концентрація галію в розчині 17 досягає приблизно 0,15–0,25 г/л, після чого настає рівновага між вмістом галію в осаді гідроксиду алюмінію та алюмінатному розчині [4]. Кислотні властивості $Ga(OH)_3$ виражені сильніше, ніж основні; це більш сильна кислота, ніж $Al(OH)_3$, тому розчини солей галатів більш стійкі ніж алюмінати. Як вихідні для вилучення галію використовують лужно-алюмінатні розчини глиноземного виробництва при переробці бокситів за способом Байєра.

Основні сировинні елементи лужно-алюмінатних розчинів наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Основні сировинні компоненти лужно-алюмінатних розчинів.

Маткові алюмінатні розчини		Оборотні алюмінатні розчини	
Компоненти	Вміст, кг/м ³	Компоненти	Вміст, кг/м ³
Натрію оксид	130–180	Натрію оксид	260–320
Алюмінію оксид	60–80	Алюмінію оксид	120–160
Силіцію диоксид	0,3–0,6	Силіцію диоксид	0,6–1,2
Оксиди феруму	1,5–2	Оксиди феруму	0,01–0,015
Загальна сірка	2,5–3,5	Загальна сірка	5,0–7,0
Галій	0,15–0,25	Галій	0,30–0,50

Після відділення основної маси алюмінію галієвий концентрат осаджується, наприклад карбонізацією (пропусканням CO_2), потім його обробляють водою в автоклаві або $Ca(OH)_2$, після чого більша частина Галію переходить а розчин. Карбонізацією одержаних розчинів осаджують вторинний концентрат Галію ($\sim 1\% Ga_2O_3$). Його розчинюють лугом, обробляють $Ca(OH)_2$ і електролізом цього розчину (1,5–2 г/л Ga_2O_3 і $\sim 60\text{г/л } Al_2O_3$) вилучають металічний галій. При цьому як нейтралізуючий агент можна використовувати натрію гідрокарбонат, або газ, що містить 10–30 об'ємних % вуглекислого газу при температурі 40–65° С і перемішуванні. При цьому відбуваються реакції: $NaOH + NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$; $Na_2ZnO_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow + 2NaOH$. Спочатку протікає реакція нейтралізації вільного луку, що міститься в розчині, а потім після зниження рН розчину відбувається гідролітичне розкладання цинкату натрію з утворенням осаду гідрооксиду цинку, який частково вже за температури 39° С перетворюється на оксид цинку. Алюміній та галій при цьому залишаються в розчині. Після вилучення цинку шляхом додавання нейтралізуючого агента розчин обробляють вапном при температурі 70–95° С і отриману пульпу фільтрують. Отримують металевий галій чистотою 99,999–99,9996%, відсоток вилучення галію стосовно вмісту у вихідному розчині становить 80–89,5% [4]. У табл. 3 представлені результати аналізу технологічного процесу одержання галію з бокситів: наведені основні типові технологічні процеси та обладнання, а саме: механічні – для виділення частинок необхідного розміру, зменшення розміру частинок та їх транспортування; масообмінні – для видалення вологи з матеріалу, а також представлені основні параметри технологічної операції, тип устаткування, технологічні операції та відповідні критерії оптимізації.

Аналіз технологічного процесу одержання галію з бокситів

	Технологічна операція	Параметри	Фізико-хімічні зміни	Типовий технологічний процес	Тип устаткування	Критерії оптимізації
Підготовка руди	1. Транспортування	Продуктивність, енергозатрати, густина матеріалу, еквіваленти діаметр частинок		Механічний	Машина електрокран	Питома енергоємність транспорту, стабілізація усередненої витрати за період часу
	2. Дроблення	Куб захвату, оптимальна швидкість, продуктивність, втрата енергії	Зменшення діаметру частинок	Механічний	Машина (щогова дробарка)	Усереднений розмір частинок
	3. Сушіння	Вологість повітря, швидкість перемішування, початкова вологість руди, t°C повітря	Видалення вологи з руди	Масообмінні (лімітуючим процесом є дифузія)	Апарат (барабани, що обертаються)	Вологість вихідної руди, час сушіння
	4. Подрібнення	Число обертів, центробіжна сила, маса шару, продуктивність, витрата енергії	Помел матеріалу	Механічний	Апарат, (шаровик млин)	Усереднений розмір частинок
Вилугування	1. Розчинення в розчині луку або соди	Конструкція реагенту, рН, швидкість перемішування	Розчинення	Хімічний	Апарат автоклав	t°, процесу, тривалість, тиск
	2. Вилугування	Розведення пульпи водою до співвідношення Р:Т=19,5:1		Гідрокінетичний	Апарат з мішалкою	t°C, тривалість, швидкість обертів мішалки
	3. Фільтрування	Пористість фільтра, тиск, t°C фільтрата	Розділення на осад і фільтрат		Апарат – фільтпрес	t°C, p

продовження табл. 3

Вилучення гелію з лужно-алюмінатних розчинів	1.Електроліз	t, щільність струму, кількість введенного у вихідний розчин цинку	Утворення катодного осаду	Електро-хімічний	Апарат – електролізер з твердим катодом	Вміст Zn, t°C, щільність струму
	2.Розчинення катодного осаду	t°C, концентрація розчину по Na_2O 150-250 кг/м ³	Розчинення осаду	Хімічний	Апарат - автоклав	Швидкість перемішування, t°C, концентрація реагентів
	3.Цементация	t°, вміст Al в галламі, щільність, струму, концентрація нейтралізуючого реагенту	Отримання металевого гелію	Електро-хімічний	Апарат - електролізер	t°C, концентрація $NaHCO_3, CO_2$ щільність струму

Висновки. Представлені в цій роботі результати аналізу етапів технології вилучення галію з продуктивних розчинів алюмінієвого виробництва за допомогою системного аналізу дозволяють визначити структуру виробництва галію як хіміко-технологічну систему. Це окреслює основні закони, що визначають швидкість перебігу процесів відповідних технологічних операцій, параметрів оптимізації та керування. Крім того, представлені дані дозволяють розглядати окремі стадії виробництва галію як об'єкти автоматизації.

1. Kang M. S., Lee C.-H., Park J. B., Yoo H., Yi G.-C. Gallium nitride nanostructures for light-emitting diode applications. *Nano Energy*. 2012. Vol. 1. P. 391–400. 2. Кирилюк С. В. Очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованій системі : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.21. Київ, 2017. 26 с. 3. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash / Font O., Querol X., Juan R., Casado R., Ruiz C. R., Lopez-Soler A., Coca P., Pena F. G. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 139. P. 413–423. 4. Пат. США N 4368108, С 25 С 1/24, 1983.