



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 68087

C (45) Julkaisu n:o 117 1197 1985
Patent julklagt

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 22 B 58/00

(21) Patentihakemus — Patentansökning	782222
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	11.07.78
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	11.07.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	14.01.79
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.03.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 13.07.77
Ranska-Frankrike(FR) 7721607

- (71) Rhône-Poulenc-Industries, 22, avenue Montaigne, F-75 Paris 8ème,
Ranska-Frankrike(FR)
- (72) Jacques Helgorsky, Frepillon, Alain Leveque, Paris, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä galliumin talteenottamiseksi hyvin emäksisistä liuoksista
nesteestä/nesteeseen uuttamalla - Förfarande för återvinning av
gallium ur synnerligen basiska lösningar genom vätske/vätske-extraktion

Tämä keksintö koskee parannusta menetelmään, jonka avulla voidaan ottaa talteen galliumia hyvin emäksisistä liuoksista uuttamalla nesteestä/nesteeseen, mikä on selostettu ranskalaisessa pääpatenttihakemuksessa n:o 74 24263 ja sen lisähakemuksissa n:ot 75 11200, 75 11797 ja 76 29009.

Näissä hakemuksissa selostetaan erityisesti menetelmää, jonka avulla voidaan ottaa talteen galliumia, jota on alkalisissa vesiliuoksissa, jotka sisältävät myös alumiini- ja natriumyhdisteitä, uuttamalla nesteestä/nesteeseen substituoitujen hydroksikinoliinien avulla. Menetelmää sovelletaan erityisesti galliumin talteenottamiseen BAYER-prosessin natriumaluminaattilipeistä hydroksi-8-kinoliinien avulla. Näissä patenttihakemuksissa selostettu galliumin talteenottomenetelmä sisältää varsinaisen uuttamisvaiheen ja liuottimen regeneraatiovaiheen ja galliumin talteenottamisen voimakkaiden happojen avulla. On olemassa tämän menetelmän soveltamisen suhteen parhaana pidettyjä variantteja toisaalta käytetyn hapon ja sen konsentraation suhteen galliumia sisältävän liuottimen regeneraatio-

vaiheessa, ja toisaalta sen suhteen, kuinka puhdasta galliumia halutaan. Ensimmäisessä variantissa käsittää parhaana pidetty menetelmä jonka avulla voidaan ottaa talteen galliumia, jota on hyvin emäksisissä liuoksissa, jotka sisältävät myös alumiini- ja natriumyhdisteitä, seuraavat vaiheet:

- vesiliuos pannaan kontaktiin veteen liukenemattoman substituoidun hydroksikinoliinin kanssa, joka on liuotettu veteen liukenemattomaan orgaaniseen liuottimeen, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alifaattiset ja aromaattiset halogenoidut tai halogenoimattomat hiilivedyt, siten että gallium ja jokin määrä natriumia ja alumiinia siirtyvät vesifaasista orgaaniseen faasiin,
- erotetaan orgaaninen faasi vesifaasista,
- pannaan orgaaninen faasi kontaktiin jonkin hapon laimean vesiliuoksen kanssa natriumin ja alumiinin uuttamiseksi orgaanisesta faasista, jolloin gallium jää mainittuun orgaaniseen faasiin liuenneena,
- erotetaan orgaaninen faasi vesifaasista ja pannaan jäljelle jäänyt orgaaninen faasi kontaktiin väkevämmän hapon vesiliuoksen kanssa galliumin uuttamiseksi orgaanisesta faasista vesifaasiin,
- erotetaan gallium vesifaasista.

Käytetyt hapot ovat edullisimmin kloorivetyhappo, rikkihappo ja typpihappo. Hapon laimean vesiliuoksen konsentraatio on edullisimmin välillä 0,2 M - 0,5 M. Hapon väkevämmän vesiliuoksen konsentraatio on tavallisesti edullisimmin yli 1,6 M, mutta siinä tapauksessa että käytetään kloorivetyhappoa, se on edullisimmin välillä 1,3 M - 2,2 M, ja erikoisesti välillä 1,6 M - 1,8 M.

Toisen variantin mukaan käsittää parhaana pidetty galliumin talteenottomenetelmä seuraavat vaiheet:

- vesiliuos pannaan kontaktiin veteen liukenemattoman substituoidun hydroksikinoliinin kanssa, joka on liuotettu veteen liukenemattomaan orgaaniseen liuottimeen, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alifaattiset ja aromaattiset halogenoidut tai halogenoimattomat hiilivedyt siten, että gallium ja jokin määrä natriumia ja alumiinia siirtyvät vesifaasista orgaaniseen faasiin,
- erotetaan orgaaninen faasi vesifaasista,
- pannaan orgaaninen faasi kontaktiin sellaisen hapon konsentroidun vesiliuoksen kanssa, joka pystyy liittämään galliumin kompleksii-

sesti anionin muodossa, ja gallium jää liuenneena orgaaniseen faasiin kun taas natrium ja alumiini siirtyvät vesifaasiin,

- erotetaan orgaaninen faasi vesifaasista ja pannaan jäljellä oleva orgaaninen faasi kontaktiin hapon laimean vesiliuoksen kanssa, jotta gallium siirtyy orgaanisesta faasista vesifaasiin,
- erotetaan gallium vesifaasista.

Käytetyt hapot ovat edullisimmin kloorivetyhappo ja bromivetyhappo. Konsentroidun liuoksen konsentraatio on edullisimmin välillä 5 M - 8 M ja laimean liuoksen konsentraatio välillä 1,3 M - 2,2 M.

Tämän lisäksi erään toisen variantin mukaan, kun halutaan vähemmän puhdasta galliumia, menetelmä voi käsittää seuraavat vaiheet:

- vesiliuos pannaan kontaktiin veteen liukenemattoman substituoidun hydroksikinoliinin kanssa, joka on liuotettu orgaaniseen, veteen liukenemattomaan liuottimeen, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alifaattiset ja aromaattiset halogenoidut tai halogenoimattomat hiilivedyt, siten, että gallium ja jokin määrä natriumia ja alumiinia siirtyvät vesifaasista orgaaniseen faasiin,
- erotetaan orgaaninen faasi vesifaasista,
- pannaan orgaaninen faasi kontaktiin hapon vesiliuoksen kanssa natriumin, alumiinin ja galliumin uuttamista varten orgaanisesta faasista,
- erotetaan vesifaasi orgaanisesta faasista,
- otetaan talteen gallium, natrium ja alumiini.

Käytetyt hapot ovat edullisimmin joko rikkihappo tai typpihappo, joiden konsentraatio on yli 1,6 M tai kloorivetyhappo tai bromivetyhappo, joiden konsentraatio on välillä 1,3 M - 2,2 M.

Näissä patenttihakemuksissa selostetussa galliumin uuttamisvaiheessa voi tunnetusti olla edullista lisätä orgaaniseen uuttamisfaasiin joitakin alkoholifunktion omaavia aineita kuten raskaita alkoholeja, esimerkiksi N-dekanolia ja isodekanolia ja erilaisia raskaita fenoleja samoin juin erilaisia muita solvatoivia yhdisteitä kuten joitakin fosforia sisältäviä estereitä kuten tri-butyylifosfaattia.

Substituoidun hydroksikinoliinin pitoisuus orgaanisessa faasissa ei ole ratkaisevan tärkeä ja se voi vaihdella laajoissa rajoissa. Tavallisesti kuitenkin sopii sen pitoisuudeksi 1 - 50 tilavuus-%

laskettuna orgaanisesta faasista, ja ekonomisesti edullinen on suhde 6-12 %.

Hydroksikinoliineja voidaan käyttää keksinnön mukaan joko yksinään tai sekoitettuina.

Vaikka lämpötila ei olekaan ratkaisevan tärkeä parametri hyvien tulosten saamiseksi näissä patenttihakemuksissa selostetun menetelmän mukaan, on kuitenkin edullista että uuttamisvaihe suoritetaan riittävän korkeassa lämpötilassa, käytännössä alle 100°C ja edullisimmin välillä $50-80^{\circ}\text{C}$. Voidaan lisätä, että teollisessa käytännössä ovat käsitellyt liuokset tavallisesti BAYER-prosessin aluminaatti-liuoksia ja nimenomaan ns. "hajotettuja" liuoksia, joiden lämpötila on suunnilleen 50°C , ja tämä lämpötila, vaikka se onkin vähemmän edullinen kuin korkeampi lämpötila, on kuitenkin riittävä takaamaan tyydyttävät uuttamissaaliit: sitä paitsi liuottimen regeneraatio-vaihe ja galliumin talteenottovaihe suoritetaan siten, että orgaanista faasia käsitellään galliumin talteenottamiseksi happoliuoksella, jonka lämpötila on alempi kuin uuttamisvaiheen ja edullisimmin suunnilleen ympäristön lämpötilan mukainen.

Näissä patenttihakemuksissa selostetun menetelmän mukaan käsitellyt hyvin emäksiset liuokset ovat nimenomaan sellaisia, joissa OH^- -konsentraatio voi olla jopa 13-14 grammaa/l. BAYER-prosessin natriumaluminaatti-lipeät, joita käsitellään edullisimmin tämän menetelmän mukaan, vastaavat seuraavaa kokoomusta:

Na_2O	100-400 g/l
Al_2O_3	40-150 g/l

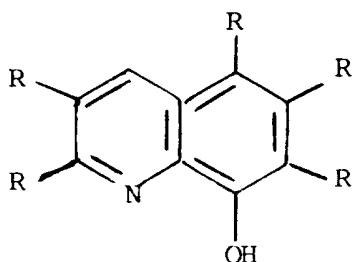
"hajotettujen" lipeiden kokoomus on tavallisesti seuraava:

Na_2O	150-200 g/l
Al_2O_3	70-100 g/l.

Teollisuudessa ovat tässä menetelmässä käytetyt laitteet seuraavalaisia: ensimmäiseen uuttamislaitteeseen kuljetetaan natriumaluminaattiliuos, josta on poistettu alumiinioksidia "hajotuksen" kautta ja orgaaninen faasi, joka sisältää valitun kompleksia muodostavan aineen, liuotinta ja mahdollisesti yhdistettä, jossa on alkoholi-funktio ja muita solvatoivia yhdisteitä; gallium siirtyy silloin

suurelta osalta orgaaniseen faasiin, tämän osan suuruus riippuu molempien nesteiden vastaavista virtausnopeuksista. Orgaaniseen faasiin menee myös alumiinia, natriumia ja joitakin epäpuhtauksia. Tämä orgaaninen faasi pannaan kontaktiin toisessa uuttamislaitteessa ensimmäisen regeneraatioliuoksen kanssa, joka on laimennettua vahvaa happoa tai konsentroitua kompleksia muodostavaa voimakasta happoa, ja kummassakaan tapauksessa ei tähän orgaaniseen faasiin jää muuta kuin galliumia; tämä orgaaninen faasi käsitellään sitten kolmannessa vastavirtaan toimivassa uuttamislaitteessa, jossa se joutuu kontaktiin voimakkaan hapon kanssa galliumin talteenottamista varten, sen jälkeen se pestään vedellä ennen joutumistaan uudelleen sykliin ensimmäiseen uuttamislaitteeseen; kun happameen liuokseen on otettu talteen gallium, sitä käsitellään jotta se puhdistuisi täysin, sen jälkeen gallium uutetaan siitä pois. Voidaan harkita myös yksinkertaisempaa teollista laitetta, josta saatava gallium on vähemmän puhdasta; tämän ryyppisessä laitteessa on ensimmäinen uuttamislaitte, kuten edellä on selostettu, jonka jälkeen suoritetaan toisessa vastavirtaan toimivassa laitteessa yksi ainoa orgaanisen faasin sisältämien alumiinin, natriumin ja galliumin regeneraatio voimakkaiden happojen liuoksen avulla.

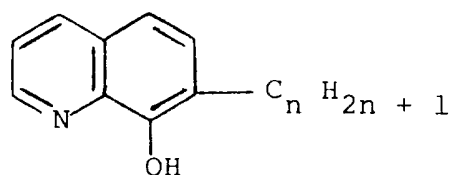
Lisäksi on havaittu, ranskalaisen patenttihakemuksen n:o 76 29009 mukaan, että pitempiaikainen alkenyyli-hydroksi-8-kinoliinin käyttäminen galliumin uuttamisyksikössä menetelmän mukaan, joka on selostettu ranskalaisessa patentissa n:o 2 227 897 ja sen kahdessa lisähakemuksissa n:ot 75 11200 ja 75 11797, johtaa niiden progressiiviseen turmeltumiseen uuttamisliuoksen emäksisyyden vuoksi, mikä ilmenee niiden uuttamiskyvyn alenemisena. Patentinhakija on joutunut valitsemaan substituoitujen hydroksikinoliinien joukosta sellaisia, joilla on osoittautunut olevan suurempi stabiilisuus emäksisessä liuoksessa ja jotka pystyvät säilyttämään alkenyyli-hydroksi-8-kinoliinien hyvät uuttamisominaisuudet kun galliumia uutetaan natriumaluminaattilipeistä. Tämän vuoksi patentin hakija on ehdottanut patenttihakemuksessa n:o 76 29009 substituoituja hydroksikinoliineja, jotka on valittu hydroksikinoliinien ryhmästä, jolla on seuraava yleinen kaava:



jossa R on alkyyli-*radikaali* tai vety.

Alkyyli-*radikaali* R sisältää parhaana pidetyssä toteutuksessa 5-20 hiiliatomia.

Erään toisen suositun suoritusmuodon mukaan sijaitsee *radikaali* R asennossa 7 hydroksi-8-kinoliinin renkaassa ja parhaana pidetyt käytetyt yhdisteet vastaavat seuraavaa yleistä kaavaa:



jossa n on etupäässä välillä 5 - 20.

Tämän menetelmän mukaisten hydroksikinoliinien avulla päästään lähes totaaliseen uuttamistulokseen ja ilman häviöitä pitemmän ajan kuluessa, kun uutetaan hyvin emäksisissä liuoksissa olevaa galliumia ja nimenomaan BAYER-prosessin natriumaluminaattilipeissä olevaa galliumia.

Tutkimustensa kuluessa on patentin hakija havainnut, että vaikka hydroksi-8-kinoliinien turmeltumisen olennainen syy on liuoksen hyvin voimakas emäksisyys, niin näiden tuotteiden oksidoiminen ilman hapen avulla aiheutti samaten jonkin asteista turmeltumista kun niitä käytettiin pitemmän ajan; tämä jälkimmäinen turmeltuminen kohdistui eri asteisena eri tyyppisiin hydroksi-8-kinoliineihin, joita käytettiin. Kyseessä olevan keksinnön kohteena on välttää tämä haitta.

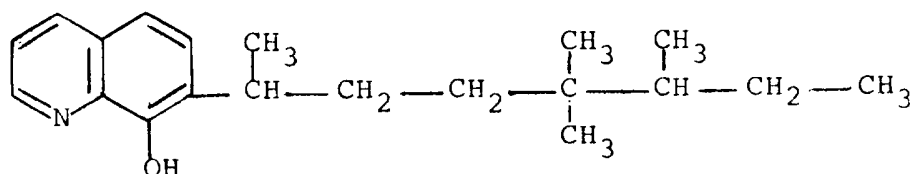
Tämä keksintö koskee parannusta menetelmään, jonka avulla otetaan talteen galliumia, jota on erittäin emäksisissä liuoksissa uuttamalla nesteestä/nesteeseen orgaanisen faasin avulla, joka koostuu pääasiallisesti veteen liukenemattomista substituoiduista hydroksikinoliineista ja orgaanisesta liuottimesta, ja tämä parannus on tunnettu siitä, että ainakin galliumin uuttamisvaihe suoritetaan inertissä atmosfäärissä.

Inertti atmosfääri voi olla varsinkin argon- tai typpi-atmofääri.

Keksinnön mukaisen menetelmän suorituksessa olevat eri vaiheet on jo edellä selostettu. Menetelmän kaikki vaiheet voidaan toteuttaa inertissä atmosfäärissä, mutta uuttamisvaihe on suoritettava ehdottomasti siinä.

Alla oleva esimerkki osoittaa, että työskentelemällä inertissä atmosfäärissä galliumin uuttamisvaiheen aikana BAYER-lipeästä, voidaan vähentää huomattavasti hydroksikinoliinin häviötä, minkä ansiosta menetelmän taloudellisuus paranee paljon.

Esimerkki: Hydroksikinoliini, jonka kaava on



pantiin käyttökokeeseen galliumin uuttamisvaiheen aikana.

BAYER lipeää, jonka kokoomus oli Al_2O_3 : 82 g/l, Na_2O : 185 g/l, Ga 240 mg/l, sekoitettiin orgaanisen faasin kanssa, joka sisälsi hydroksikinoliinin 10-prosenttista liuosta 90-10-kerosiini-dekanoli-seoksessa ja työ suoritettiin lämpötilassa 50°C vapaassa ilmassa tai typpiatmosfäärissä. Sekoitusajan funktiona analysoidaan kaasufaasikromatografian avulla orgaanisessa faasissa olevan hydroksikinoliinin pitoisuus. Saadut tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon, josta käy ilmi hydroksikinoliinin häviö prosenteissa.

Aika (tunneissa)	24	100	250	500
ilmassa	5 %	20 %	55 %	90 %
typessä	-	2 %	4 %	7 %

Patenttivaatimukset

1. Hyvin emäksisissä liuoksissa olevan galliumin talteenottomenetelmä uuttamalla nesteestä/nesteeseen orgaanisen faasin avulla, jossa menetelmässä esim. BAYER:in prosessin mukaisesta alumiinioksidin valmistusyksiköstä peräisin oleva natriumaluminaatin vesiliuos pannaan kontaktiin orgaanisen faasin kanssa mahdollisesti korotetussa, joka tapauksessa alle 100°C lämpötilassa siten, että gallium ja jokin määrä natriumia ja alumiinia siirtyvät vesifaasista orgaaniseen faasiin, ja mainittu orgaaninen faasi sisältää etupäässä substituoituja hydroksikinoliineja liuotettuina orgaaniseen, veteen liukene-mattomaan liuottimeen, joka on alifaattinen tai aromaattinen, joko halogenoitu tai halogenoimaton hiilivety, ja erotetaan orgaaninen faasi vesifaasista, minkä jälkeen joko

a) pannaan orgaaninen faasi kontaktiin jonkin hapon laimean vesiliuoksen kanssa natriumin ja alumiinin uuttamiseksi orgaanisesta faasista, ja gallium jää liuenneena mainittuun orgaaniseen faasiin, erotetaan orgaaninen faasi vesifaasista ja pannaan jäljellä oleva orgaaninen faasi kontaktiin hapon konsentroidun vesiliuoksen kanssa galliumin uuttamiseksi orgaanisesta faasista vesifaasiin, erotetaan gallium vesifaasista,

b) pannaan orgaaninen faasi ensin kontaktiin sellaisen hapon konsentroidun vesiliuoksen kanssa, joka kykenee muodostamaan kompleksin galliumin kanssa anionin muodossa, minkä jälkeen erotuksen jälkeen jäljelle jäävä orgaaninen faasi pannaan kontaktiin hapon laimean vesiliuoksen kanssa ja erotetaan gallium vesifaasista tai

c) pannaan orgaaninen faasi kontaktiin hapon vesiliuoksen kanssa natriumin, alumiinin ja galliumin uuttamiseksi orgaanisesta faasista, erotetaan vesifaasi orgaanisesta faasista, otetaan talteen gallium, natrium ja alumiini, t u n n e t t u siitä, että ainakin galliumin uuttamisvaihe suoritetaan inertissä atmosfäärissä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että inertti atmosfääri on typpeä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että inertti etupäässä on argonia.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetty happo on tapauksessa a) kloorivetyhappo, rikkihappo tai typpihappo, jonka laimean vesiliuoksen konsentraatio on välillä 0,4 M - 1 M ja väkevämmän vesiliuoksen konsentraatio on yli 1 M.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo on tapauksessa b) kloorivetyhappo tai bromivetyhappo, jonka konsentroidun vesiliuoksen konsentraatio on välillä 5 M - 8 M ja laimean vesiliuoksen konsentraatio on alle 2,2 M.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo on tapauksessa c) rikkihappo, typpihappo tai kloorivetyhappo, jossa rikkihapon tai typpihapon liuoksen konsentraatio on yli 1,6 M ja kloorivetyhapon liuoksen konsentraatio on välillä 1,3 M - 2,2 M.

Patentkrav

1. Förfarande för återvinning av gallium från mycket alkaliska lösningar genom extraktion från en vätska till en annan vätska med en organisk fas, i vilket förfarande en vattenlösning av natriumaluminat härstammande från en framställningsenhet av aluminiumoxid enligt t.ex. BAYER:s process, bringas i kontakt med en organisk fas vid eventuellt förhöjd temperatur, i varje fall under 100°C så, att kalium och en viss mängd natrium och aluminium överförs från vattenfasen till den organiska fasen, och nämnda organiska fas innehåller huvudsakligen substituerade hydroxikinoliner upplösta i ett organiskt, vattenolösligt lösningsmedel, som är ett alifatiskt eller aromatiskt, antingen halogeniserat eller ohalogeniserat kolväte och den organiska fasen separeras från vattenfasen, varefter antingen
- a) den organiska fasen bringas i kontakt med en utspädd vattenlösning av en syra för extrahering av natrium och aluminium från den organiska fasen och gallium kvarblir löst i nämnda organiska fas, den organiska fasen separeras från vattenfasen och den kvarstående organiska fasen bringas i kontakt med en koncentrerad vattenlösning av syran för extrahering av gallium från den organiska fasen till vattenfasen, gallium separeras från vattenfasen,
 - b) den organiska fasen bringas först i kontakt med den koncentrerad vattenlösning av en sådan syra som förmår bilda komplex med gallium i form av en anjon, varefter den efter separationen kvarstående organiska fasen bringas i kontakt med en utspädd vattenlösning av syran och gallium separeras från vattenfasen, eller
 - c) den organiska fasen bringas i kontakt med en vattenlösning av en syra för extrahering av natrium, aluminium och gallium från den organiska fasen, vattenfasen separeras från den organiska fasen, gallium, natrium och aluminium återvinns, k ä n n e t e c k - n a t av att åtminstone extraktionssteget av gallium utförs i inert atmosfär.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att den inerta atmosfären är kväve.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att inerten huvudsakligen är argon.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att den använda syran är i fallet a) klorvätesyra, svavelsyra eller salpetersyra, vars utspädda vattenlösnings koncentration är 0,4 M - 1 M och mera koncentrerade vattenlösnings koncentration över 1 M.
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att syran i fallet b) är klorvätesyra eller bromvätesyra, vars koncentrerade vattenlösnings koncentration är mellan 5 M - 8 M och utspädda vattenlösnings koncentration under 2,2 M.
6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att syran i fallet c) är svavelsyra salpetersyra eller klorvätesyra, i vilken lösningen av svavelsyra eller salpetersyra har en koncentration på över 1,6 M och klorvätesyralösningens koncentration är 1,3 M - 2,2 M.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 530 880 (C 01 G 15/00), 2 743 475 (C 01 G 15/00).