

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 464 313

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 21870

(54)

Procédé d'isolation électrolytique du gallium ou du gallium et du vanadium à partir des solutions alcalines de la production de l'alumine.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 25 C 1/22; C 01 F 7/06 // C 22 B 34/22, 58/00.

(22)

Date de dépôt..... 31 août 1979.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

(71)

Déposant : INSTITUT KHIMII URALSKOGO NAUCHNOGO TSENTRA AKADEMII NAUK SSSR,
résidant en URSS.

(72)

Invention de : G. M. Rubinshtein, S. P. Yatsenko, V. N. Diev, T. M. Zlokazova, E. S. Fomin, R. N. Moskov, A. D. Grigorieva, I. V. Davydov, E. N. Starkov, V. I. Ovsyannikov, A. F. Eremeev et V. N. Lavrenchuk.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

L'invention concerne les procédés d'obtention d'éléments de terre rares et disséminés, et plus précisément, un procédé d'isolation électrolytique du gallium ou du gallium et d'un concentré de vanadium dans les solutions alcalines résultant de la production de l'alumine.

Le procédé permet d'obtenir du gallium ou du gallium et du vanadium à partir des solutions alcalines de la production de l'alumine qui contiennent des aluminates, des carbonates, des silicates, des vanadates, des gallates, des phosphates, des molybdates, des zincates, des ferrites, des chlorures, des fluorures, des composés de soufre polyvalent et de métaux alcalins ainsi que des substances organiques.

Le gallium et le vanadium, grâce à leurs précieuses propriétés spécifiques, sont utilisés dans des branches de la technique telles que l'énergétique nucléaire, la construction d'appareils de contrôle et de mesure électronique et de semi-conducteur, la construction de fusées, la métallurgie, l'optique et la médecine.

Il est pratiquement impossible d'obtenir directement le gallium à partir des minerais. Il est obtenu à partir des produits de transformation de la bauxite en alumine contenant, principalement, les composés suivants, en % en poids: 50 à 60 d'alumine, 15 à 25 d'oxydes de fer, 2 à 5 de bioxyde de silicium, 1 à 3 d'oxyde de calcium.

A part les composants indiqués, la bauxite contient un certain nombre d'éléments de terre rares, y compris 1 à 2 kg/t de pentoxyde de vanadium et 0,02 à 0,07 kg/t de gallium.

Le traitement des bauxites par le procédé Bayer commence par une lixiviation des oxydes d'aluminium contenus dans le minerai avec une solution de soude caustique. Environ 75 % en poids du gallium passent simultanément dans la solution d'aluminate obtenue sous forme de gallate de sodium. Après la décomposition des solutions d'aluminate, la partie principale du gallium, grâce à la formation de composés complexes plus résistants que ceux de l'aluminium, reste dans la solution (solution mère d'aluminate). La solution mère d'a-

luminate, après la séparation de l'hydroxyde d'aluminium, est soumise à une évaporation jusqu'à former une solution d'aluminate de circulation et est envoyée à la lixiviation d'une nouvelle portion de bauxite. Lors de la circulation de ces solutions leur concentration en gallium s'effectue.

Une fois le processus stabilisé, la concentration en gallium des solutions devient constante et égale à 0,15 à 0,50 g/l. Sa valeur est fonction de la teneur en gallium de la bauxite, de la composition de la bauxite et de la technologie de la production de l'alumine.

Lors du traitement de la bauxite par le procédé Bayer, le vanadium se conduit de manière analogue au gallium.

En effet, les solutions d'aluminate présentent un intérêt industriel pour obtenir du gallium et du vanadium à partir de la bauxite.

On connaît un procédé d'extraction directe du gallium dans les solutions alcalines de la production de l'alumine sur une cathode de mercure (J. of Metals 1956, 8, p.1528; brevet suisse N° 333264, 1958 ; brevet de RFA N° 1 051 827, 1959).

D'après ce procédé, la solution mère d'aluminate du procédé Bayer subit une électrolyse sur une cathode liquide de mercure et sur une anode de nickel . Le régime d'électrolyse est le suivant : densité cathodique de courant 35 à 45 A/m², densité anodique de courant 1 000 à 1 200 A/m², durée de l'électrolyse 24 heures. Dans ces conditions le gallium est réduit sur la cathode et diffuse dans la masse du mercure. Pour faciliter la diffusion et renouveler la surface de la cathode, on effectue une agitation intense du mercure et de la solution. On arrête l'électrolyse quand on obtient de 0,5 à 1,0 % en poids d'amalgame de gallium étant donné que la solubilité du gallium dans le mercure à la température de 50 °C est de 1,5 % en poids. On décompose l'amalgame de gallium par une solution de soude caustique à la température d'ébullition de la solution obtenue, en présence de fer mé-

tallique. Après plusieurs opérations de décomposition de l'amalgame, la teneur en gallium de la solution de gallate obtenue atteint 30 à 80 g/l. On isole le gallium à partir de cette solution, par électrolyse dans un électrolyseur à cathode
5 d'acier (ou de nickel) ou de gallium liquide.

Ce procédé est caractérisé par une faible vitesse d'extraction du gallium, par un appareillage compliqué, et par l'utilisation de quantités notables de mercure mis en circulation (jusqu'à 3 000 kg pour un électrolyseur à fond plat).
10 En outre, le mercure est un collecteur parfait pour certains métaux, c'est pourquoi le gallium obtenu est généralement très pollué avec du fer, du nickel, du plomb, du cuivre et du molybdène.

On signalera la toxicité élevée du mercure utilisé
15 dont la consommation est de 2 kg par kg de gallium. Malgré les mesures rigoureuses prises pour assurer la technique de sécurité des travaux avec le mercure, le personnel est périodiquement évacué de la production principale. Un problème irrésolu dans la production du gallium par ce procédé tient à l'absence d'usagers pour la boue de vanadium polluée de mercure
20 qui est obtenue en commun avec le gallium.

Pour réduire la quantité de mercure utilisée, Landi (Italie) a perfectionné la construction de l'électrolyseur en proposant une cathode rotative réalisée sous forme d'un
25 tambour d'acier creux dont la surface est couverte d'une mince couche de mercure (Aluminio, 1959, 5, 219).

On connaît aussi un procédé d'isolation électrochimique du gallium sur une cathode solide à partir des solutions alcalines de la production de l'alumine (brevet des
30 Etats-Unis d'Amérique N° 3 677 918, 1972).

Selon ce procédé le gallium est isolé dans les solutions indiquées par électrolyse en utilisant comme cathode de l'acier, du plomb ou du cuivre et comme anode, de l'acier, du nickel ou du graphite. Le régime d'électrolyse est le suivant : densité cathodique de courant $1\ 000\ \text{A/m}^2$; tension 4 V;
35

température 60 à 80 °C.

L'électrolyse est effectuée après une épuration efficace des solutions pour enlever les impuretés gênant l'isolement du gallium, c'est-à-dire le vanadium, le fer, le cuivre et les substances organiques.

L'épuration du vanadium est réalisée par réduction des composés de vanadium pentavalents solubles en composés de vanadium trivalents insolubles dans les solutions alcalines.

La réduction s'effectue par addition d'hydrosulfite de sodium dans la solution alcaline initiale de la production de l'alumine à une température de 60 à 80 °C sous agitation intense. La réduction des composés de vanadium indiqués peut aussi être réalisée avec de l'hydrogène qu'on obtient par dissolution d'aluminium granulé dans une solution d'aluminate ou par électrolyse des solutions alcalines en utilisant une cathode amalgamée. Des résultats satisfaisants sont aussi obtenus en entourant les électrodes avec des diaphragmes de porcelaine déglacée.

Les impuretés fer et cuivre sont éliminées de la solution indiquée par réduction de celles-ci à l'hydrosulfate de sodium avec filtration ultérieure de la solution épurée, et pour éliminer les substances organiques, la solution est traitée par du charbon activé à une température de 60 à 80 °C (1 g de charbon activé par litre de solution).

Ce procédé est caractérisé par une épuration préalable, efficace indispensable des solutions d'aluminates pour en éliminer les impuretés par une technologie compliquée, un faible rendement en gallium par rapport au courant (0,27 %) et une forte consommation d'énergie électrique (1 700 kWh par kg de gallium).

On connaît ainsi un procédé d'isolement électrolytique du gallium dans des solutions d'aluminate (brevet français N° 2 237 991, 1975 ; brevet de Grande-Bretagne N° 1 436 260, 1976) selon lequel le gallium est isolé à une densité cathodique de courant de 20 à 500 A/m² sur une cathode

métallique solide dans laquelle diffuse le gallium réduit jusqu'à une teneur de celui-ci dans la couche superficielle de la cathode de 0,1 à 0,5 % en poids. La cathode peut être en étain, en plomb, en indium, en zinc ou en alliage d'étain et de plomb sous forme d'une lame mince de 0,01 à 0,3 mm d'épaisseur ou d'un bloc épais des métaux indiqués. La cathode peut aussi être réalisée en métal inerte, par exemple en acier inoxydable, avec un revêtement de 1 à 50 mm du métal indiqué. En qualité d'anode on utilise le platine, le titane platiné, l'acier inoxydable, le nickel ou l'aluminium. La température de l'électrolyse est de 25 à 80 °C.

Le gallium est séparé de la cathode par une méthode physique ou par traitement de celle-ci avec un flux fondu composé d'un hydroxyde d'un métal alcalin à une température de 220 à 800 °C.

Ce procédé est caractérisé par ce qui suit :
une faible vitesse de l'extraction du gallium (jusqu'à 20 heures) par suite de sa diffusion dans le volume du métal de support ;
un matériel technique complexe, lié à l'utilisation de cathodes consommables ;
une utilisation, en tant que cathodes consommables, de métaux déficitaires, onéreux ;
une extraction compliquée du gallium à partir du matériau de la cathode exigeant beaucoup de main d'oeuvre.

Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients précités.

On s'est proposé d'élaborer un procédé d'isolation du gallium ou du gallium et du vanadium à partir des solutions alcalines de la production de l'alumine qui permettrait d'augmenter le taux d'extraction du gallium ou du gallium et du vanadium, et qui permettrait aussi d'utiliser une matière première ayant une teneur quelconque en gallium et en concentré de vanadium.

La solution consiste en un procédé d'isolation électrolytique du gallium et du gallium et du vanadium à par-

tir des solutions alcalines de la production de l'alumine par électrolyse sur des cathodes solides, caractérisé en ce que, suivant l'invention, l'électrolyse est réalisée à une densité cathodique de courant de 200 à 1 000 A/m², sous une tension de 3,4 à 4,5 V et à une température de 28 à 37 °C en présence d'un métal, préalablement introduit dans les solutions initiales en une quantité supérieure de 1 à 10 fois à celle du gallium, qui forme avec le gallium, lors de la réduction électrolytique, un alliage (sous forme de dépôt électrolytique) non passivant dans les conditions d'électrolyse.

Dans le procédé de l'invention, pour extraire le gallium ou le gallium et le vanadium, il faut utiliser en qualité de solutions alcalines initiales des solutions mères ou des solutions d'aluminate de circulation du procédé Bayer (il est alors préférable d'utiliser un mélange de celles-ci dans un rapport volumique de 0,1 à 1/1 à 0,1 respectivement), ou des solutions d'aluminate de circulation du procédé Bayer diluées à l'eau dans un rapport de 1/0,1 à 0,9 respectivement. Ceci permet d'utiliser des solutions plus concentrées en gallium que les solutions mères d'aluminate et moins concentrées en alcali que les solutions d'aluminate de circulation.

Dans le but d'augmenter l'efficacité du procédé d'isolation électrolytique du gallium, il utilise, en qualité de solutions alcalines provenant de la production de l'alumine, des solutions alcalines préparées par répulpaton à l'eau, à une température de 50 à 100 °C, du dépôt de carbonate de sodium précipité dans la solution d'aluminate de circulation du procédé Bayer à une concentration en carbonate de sodium supérieure à la valeur équipondérante, avec filtration ultérieure de la solution obtenue.

Selon la présente invention, en qualité de métal préalablement introduit dans les solutions initiales, il est recommandé d'utiliser le zinc, le plomb ou l'étain.

Les métaux indiqués, grâce à leurs propriétés électrochimiques, forment, à la suite de l'électrolyse, des dépôts contenant du gallium ou du gallium et du vanadium.

Dans le procédé de l'invention, lors de l'électrolyse des solutions alcalines résultant de la production de l'alumine, on utilise des courants continus, pulsatoires, réversibles ou des combinaisons de ceux-ci. Cette méthode permet d'augmenter sensiblement l'extraction et le rendement par unité de courant en gallium ou en gallium et en vanadium, d'élever la teneur du dépôt électrolytique en ces composants et de réduire la consommation d'énergie électrique.

Dans le but d'exclure la pollution des solutions alcalines initiales de la production de l'alumine et des produits désirés, c'est-à-dire du gallium ou du gallium et du vanadium, il faut utiliser suivant l'invention, comme électrodes des métaux résistant à l'action des solutions alcalines : acier, nickel ou titane. Les métaux précités possèdent une cohésion satisfaisante avec le dépôt électrolytique contenant le métal préalablement ajouté dans les solutions initiales, ainsi que le gallium ou le gallium et le vanadium.

Selon le procédé de l'invention, pour augmenter l'efficacité d'isolation électrolytique du gallium ou du gallium et du vanadium, on utilise des cathodes refroidies à l'eau.

Dans le cas où la solution alcaline initiale provenant de la production de l'alumine contient des composés de soufre polyvalent, pour la fixation de ceux-ci, outre la quantité précitée de métal préalablement introduit, ce métal est selon le procédé de l'invention complémentaiement ajouté dans la solution indiquée (avant l'électrolyse) en une proportion stoechiométrique par rapport aux composés de soufre polyvalent. Ceci permet de réaliser une épuration supplémentaire des solutions alcalines de la production de l'alumine, d'améliorer la qualité de l'alumine et d'utiliser des bauxites à teneur élevée en minéraux de type pyrite.

Selon le procédé de l'invention, il est préférable de réaliser l'électrolyse jusqu'à une concentration résiduelle en métal préalablement additionné aux solutions initiales

de la production de l'alumine égale à 0,050 - 0,005 g/l. Ceci permet de ne pas polluer avec des impuretés étrangères les solutions alcalines de la production de l'alumine.

Grâce au procédé de l'invention, on crée une technologie simple, hautement efficace et organiquement liée à la production de l'alumine, pour l'isolation du gallium ou du gallium et du vanadium, permettant d'obtenir les produits indiqués directement à partir de solutions alcalines résultant de la production de l'alumine ayant pratiquement n'importe quelle composition, et d'utiliser une matière première à teneur élevée ou à teneur basse en gallium, vanadium, minéraux de type pyrite ou de type carbonate.

Le procédé de l'invention permet d'exclure l'épuration préalable des solutions alcalines de la production de l'alumine pour en éliminer les impuretés gênant l'électrolyse telles que le vanadium, le fer, le cuivre, les composés de soufre polyvalent et les substances organiques, d'éliminer l'utilisation et la consommation de matières toxiques (mercure), onéreuses (étain, indium, plomb), et d'utiliser des électrolyseurs normalisés permettant de réunir l'extraction du gallium ou du gallium et du vanadium et l'épuration simultanée des solutions alcalines pour en éliminer les impuretés nuisibles (fer, plomb, cuivre, titane, composés de soufre polyvalent).

Le procédé est simple, facilement automatisable, et il diminue les coûts économiques de l'obtention du gallium. L'amortissement d'une installation à production annuelle de 10 t de gallium ne dépasse pas 1 an.

La présente invention est mise en oeuvre de la manière suivante.

En qualité de solutions alcalines initiales de la production de l'alumine, on utilise des solutions obtenues lors de la transformation des bauxites par la méthode de frittage ou par le procédé Bayer.

Il est préférable d'utiliser les solutions d'aluminate du procédé Bayer à cause de leur teneur élevée en gal-

lium.

Les solutions mères d'aluminate, obtenues à la suite du traitement des bauxites par le procédé Bayer, contiennent en moyenne, en g/l : 130 à 180 d'oxyde de sodium, 60 à 80 d'alumine, 0,3 à 0,6 de bioxyde de silicium, 0,004 à 0,006 d'oxyde de fer, 1,5 à 2,0 de substances organiques (calculées par rapport à l'oxygène d'après la méthode au permanganate de potassium), 2,5 à 3,5 de soufre total, y compris 0,5 à 0,8 de soufre de sulfure ; 1,0 à 1,2 de thiosulfate ; 0,2 à 0,4 de sulfite ; et 0,8 à 1,1 de sulfate.

Les solutions d'aluminate de circulation contiennent en moyenne, g/l : 260 à 320 d'oxyde de sodium ; 120 à 160 d'alumine ; 0,6 à 1,2 de bioxyde de silicium ; 0,01 à 0,015 d'oxyde de fer ; 3,0 à 4,0 de substances organiques ; 5,0 à 7,0 de soufre total, y compris 1,0 à 1,6 de soufre de sulfure ; 2,0 à 2,4 de thiosulfate ; 0,4 à 0,8 de sulfite ; et 1,6 à 2,2 de sulfate.

La concentration du gallium et du vanadium dans les solutions mères d'aluminate est de 0,15 à 0,25 et de 0,16 à 0,28 g/l, respectivement, et dans les solutions d'aluminate de circulation, elle est de 0,30 à 0,50 et 0,32 à 0,56 g/l, respectivement.

Pour l'isolation électrolytique du gallium et du gallium et du vanadium on peut utiliser les solutions indiquées ainsi que d'autres solutions. Dans les deux cas, l'extraction du gallium par dépôt électrolytique après 4 heures d'électrolyse est de 40 à 80 %, et de 10 à 40 % pour le vanadium. On a trouvé que les meilleurs résultats d'extraction du gallium ou du gallium et du vanadium sont obtenus lorsqu'on utilise un mélange des solutions indiquées d'aluminate (mères et de circulation) dans un rapport en volume de 0,1 à 1/1 à 0,1 respectivement ou une solution d'aluminate de circulation du procédé Bayer diluée à l'eau dans un rapport en volume de 1/0,1 à 0,9, respectivement. L'électrolyse de la solution d'aluminate de circulation est difficile et économiquement désavantageuse à cause d'une forte concentration

en oxyde de sodium dans la solution, et par conséquent, d'une résistance électrique et d'une viscosité élevées de la solution précitée ce qui provoque un moussage notable et une augmentation de la tension sur l'électrolyseur.

5 Afin d'augmenter la teneur en gallium de la solution et de réduire la concentration en oxyde de sodium de la solution on utilise des solutions préparées par répulpa-
aqueuse à une température de 50 à 100 °C du dépôt de carbo-
nate de sodium précipité dans la solution d'aluminate de cir-
10 culation du procédé Bayer, la concentration en carbonate de sodium étant supérieure à la valeur équipondérante, avec filtration subséquente de la solution obtenue.

 Avant l'électrolyse dans l'une quelconque des so-
lutions citées plus haut, on introduit en une quantité de
15 1 à 10 fois supérieure à celle du gallium un métal formant lors de la réduction électrolytique, en commun avec le gal-
lium, un alliage non passivant dans les conditions de l'élec-
trolyse. En outre, le métal indiqué possède une structure et
des paramètres du réseau cristallin similaires à ceux du gal-
20 lium ainsi qu'un potentiel d'isolation proche de celui du gallium. Ce métal peut être, par exemple, le zinc, le plomb
ou l'étain qui est ajouté dans les solutions alcalines chau-
des de la production, de l'alumine tel que ou sous forme d'o-
xyde ou de sel minéral solubles dans les solutions indiquées.
25 Il est préférable d'utiliser le zinc qui est non passivant
lors de l'électrolyse, possède une supertension élevée à l'hy-
drogène (0,7 V), un potentiel d'isolation proche de celui du
gallium (-1,220 V pour Ga et -1,216 V pour Zn) et aussi une
structure et des paramètres du réseau cristallin similaires.
30 Lors de l'électrolyse, le zinc, en se déposant sur la cathode
solide, rénove la surface de celle-ci et ainsi la précipita-
tion du gallium ou du gallium et du vanadium s'effectue pra-
tiquement sur la cathode de zinc. Ces circonstances facili-
tent la réduction sur la cathode des ions gallate et des
35 ions vanadate.

 Si la solution alcaline initiale de la production

de l'alumine contient les composés de soufre polyvalent, pour fixer le soufre on ajoute avant l'électrolyse une quantité supplémentaire de métal formant avec le gallium lors de la réduction électrolytique, en commun avec celui-ci, un alliage
5 non passivant dans les conditions de l'électrolyse et pris en proportion stoechiométrique par rapport aux composés de soufre polyvalent. On tient alors compte de la décomposition, lors de l'électrolyse, des composés de soufre de thiosulfate en composés de soufre de sulfure et de soufre de sulfate.

10 La solution alcaline de la production de l'alumine, contenant le métal ajouté en une quantité de 1 à 10 fois supérieure à celle du gallium, est soumise à une électrolyse sur des électrodes solides aux régimes suivants :

densité cathodique de courant $200 \text{ à } 1\,000 \text{ A/m}^2$,
15 tension 3,4 à 4,5 V, température 28 à 37 °C. Comme électrodes on utilise des métaux résistant à l'action des solutions alcalines : acier, nickel, titane.

Il est préférable de refroidir la cathode à l'eau, ce qui permet d'élever la température de l'électrolyse avec
20 une diminution de la température de la surface de la cathode et une augmentation de la température dans le volume de la solution. Il en résulte une réduction de la viscosité de la solution et de la tension sur l'électrolyseur.

Pour intensifier le processus et augmenter le rendement en gallium ou en gallium et vanadium suivant le courant
25 ainsi que le taux d'extraction de ceux-ci à partir des solutions initiales, l'électrolyse s'effectue en appliquant des courants continu, pulsatoire ou réversibles ainsi que diverses combinaisons des courants précités.

30 Le dépôt électrolytique obtenu est séparé de la cathode par un procédé quelconque connu, par exemple par un procédé mécanique ou chimique, et la solution ayant une concentration résiduelle en métal introduit égale à 0,05 - 0,005 g/l, est retournée dans la production de l'alumine.

35 Le gallium, ou le gallium et le vanadium, est iso-

lé du dépôt électrolytique obtenu par un procédé quelconque connu, par exemple par traitement thermique dans le vide. En outre, on peut isoler le gallium ou le gallium et le vanadium à partir du concentré par dissolution du dépôt électrolytique dans des acides ou des alcalis. Ensuite, le gallium est électrolytiquement extrait dans les solutions obtenues et le vanadium reste dans la solution sous forme de boue (concentré de vanadium) et est filtré. Par le procédé décrit, le gallium obtenu contient, à titre d'impureté principale de 2 à 6 % en poids du métal préalablement introduit dans la solution pour réaliser l'électrolyse.

L'obtention de gallium métallique contenant la quantité indiquée de métal préalablement ajouté dans la solution initiale, par exemple de zinc, contribue à obtenir du gallium plus pur quant à sa teneur en d'autres impuretés. On sait que, dans le cas où le gallium contient du zinc en la quantité indiquée, l'activité du gallium est réduite, et il en résulte une solubilité diminuée d'autres impuretés dans le gallium. L'élimination du zinc par des procédés connus, tel qu'un procédé de traitement acide ou thermique dans le vide, ne présente pas de difficultés.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de sa mise en oeuvre.

25 EXEMPLE 1

Une solution d'aluminate de circulation du procédé Bayer, en une quantité de 48 l et ayant la composition suivante, d'après la teneur en constituants principaux, en g/l : 310 d'oxyde de sodium, 138 d'alumine, 0,9 de bioxyde de silicium, 0,019 d'oxyde de fer ; 3,89 de substances organiques ; 0,43 de gallium et 0,35 de vanadium, est diluée dans 12 l d'eau (rapport en volume 1/0,25). Ensuite, dans la solution chauffée jusqu'à la température de 90 °C, on ajoute sous agitation 112 g d'oxyde de zinc. La solution obtenue, ayant la composition suivante, g/l : 250 d'oxyde de sodium, 112 d'alumine, 0,72 de bioxyde de silicium ; 0,008 d'oxyde de

fer ; 3,14 de substances organiques ; 0,35 de gallium ; 0,28 de vanadium et 1,5 de zinc (excès de 4,3 fois supérieur à la quantité de gallium) est admise dans un électrolyseur ayant un volume utile de 60 l. L'électrolyse est réalisée en courant continu aux régimes suivants : densité cathodique de courant, 650 A/m^2 ; tension, 3,8 V ; température 32 °C. L'anode est en acier IX18H9T et la cathode est en nickel.

Après 4 heures d'électrolyse, les métaux suivants ont été isolés (en % par rapport à leurs quantités initiales):

10 57 de gallium, 20 de vanadium, 98 de zinc.

Le dépôt électrolytique obtenu est mécaniquement séparé de la cathode, et après l'électrolyse, la solution ayant une concentration résiduelle en zinc de 0,03 g/l est renvoyée à la production de l'alumine.

15 Le dépôt électrolytique est lavé à l'eau pour éliminer l'oxyde de sodium et d'autres impuretés solubles, séché et soumis à une sublimation thermique dans le vide pour éliminer le zinc. Le dépôt obtenu, après la sublimation thermique dans le vide, contenant du gallium et du vanadium est

20 dissous dans 3 l d'une solution de soude caustique chaude dont la concentration est de 150 g/l calculée par rapport à l'oxyde de sodium. Le concentré de vanadium contenant 4 g/l de gallium est soumis à une électrolyse sur une cathode de nickel à une densité cathodique de courant de $1\,200 \text{ A/m}^2$ et

25 à une température de 60 °C.

La quantité totale de gallium isolé est de 11,4 g et 8,1 g de concentré de vanadium.

Le métal obtenu contient, en % en poids : 96,997 de gallium ; 3,0 de zinc ; 1.10^{-3} de plomb ; 1.10^{-3} de cuivre ; 1.10^{-3} d'aluminium, d'autres impuretés n'ont pas été

30 décelées. Le concentré de vanadium contient, en % en poids : 84,1 de pentoxyde de vanadium ; 10,0 d'oxyde de sodium ; 2,0 de bioxyde de silicium ; 0,2 de gallium ; 3,7 de zinc.

Après le traitement du gallium métallique obtenu

35 avec de l'acide chlorhydrique dilué à l'eau dans un rapport

en volume de 1/2 à la température de 60 °C, il contient 99,998 % en poids de gallium.

EXEMPLE 2

La solution d'aluminate de circulation du procédé Bayer en quantité de 40 l, ayant la composition indiquée dans l'exemple 1, est mélangée avec 20 l d'une solution mère d'aluminate du procédé Bayer (rapport en volume des solutions indiquées de 1/0,5) ayant la composition suivante (d'après la teneur en constituants principaux), en g/l : 173 d'oxyde de sodium ; 75,1 d'oxyde d'aluminium ; 0,42 de bioxyde de silicium ; 0,005 d'oxyde de fer ; 1,94 de substances organiques ; 0,19 de gallium ; 0,17 de vanadium. Ensuite, on ajoute dans la solution, de la manière indiquée dans l'exemple 1, 110 g d'oxyde de zinc. La solution obtenue, dont la composition est la suivante (g/l) : 264 d'oxyde de sodium ; 117 d'alumine ; 0,74 de bioxyde de silicium ; 0,008 d'oxyde de fer ; 3,24 de substances organiques ; 0,35 de gallium ; 0,29 de vanadium et 1,5 de zinc (en quantité 4,3 fois supérieure à celle du gallium), est soumise une électrolyse comme dans l'exemple 1, mais la densité cathodique de courant est de 1 000 A/m² et la tension de 4,1 V.

Après 4 heures d'électrolyse, les métaux suivants ont été isolés (en % par rapport à leurs quantités initiales) : 63 de gallium et 28 de vanadium, 96 de zinc.

Le dépôt électrolytique obtenu est séparé des cathodes et transformé en gallium et en concentré de vanadium de manière analogue à celle de l'exemple 1.

La quantité totale de gallium isolé est de 12,5 g et 10,1 g de concentré de vanadium.

La composition des produits obtenus est la même que dans l'exemple 1.

EXEMPLE 3

Des solutions mères d'aluminate et de circulation du procédé Bayer ayant les compositions indiquées respectivement dans les exemples 1 et 2, sont mélangées dans un rapport en volume de 0,1/0,9. Ensuite, on ajoute comme dans l'exemple

1, 67,5 g d'oxyde de zinc dans 60 l de la solution préparée.
La solution obtenue ayant la composition suivante (g/l) :
187 d'oxyde de sodium ; 81,3 d'alumine ; 0,47 de bioxyde de
silicium ; 0,006 d'oxyde de fer ; 2,13 de substances organi-
5 ques ; 0,21 de gallium ; 0,19 de vanadium et 0,9 de zinc
(quantité de 4,3 fois supérieure à celle du gallium), subit
une électrolyse comme dans l'exemple 1.

Après 4 heures d'électrolyse on a isolé les métaux
suivants, en % par rapport à leurs quantités initiales : 48
10 de gallium et 15 de vanadium, 96 de zinc.

Le dépôt électrolytique obtenu est séparé à partir
des électrodes et transformé en gallium et en concentré de
vanadium de manière analogue à celle de l'exemple 1.

La quantité totale de gallium isolé est de 5,7 g
15 et 3,5 g de concentré de vanadium.

La composition des produits obtenus est analogue à
celle de l'exemple 1.

EXEMPLE 4

On ajoute à 60 l d'une solution préparée comme dans
20 l'exemple 3 109 g d'oxyde de zinc. La solution obtenue ayant
la composition suivante (g/l) : 187 d'oxyde de sodium ; 81,3
d'alumine ; 0,47 de bioxyde de silicium ; 0,006 d'oxyde de
fer ; 2,13 de substances organiques ; 0,21 de gallium ; 0,19
de vanadium et 1,47 de zinc (en quantité de 7 fois supérieure
25 à celle du gallium), subit une électrolyse comme dans l'exem-
ple 1.

Après 4 heures d'électrolyse, les métaux suivants
ont été isolés (en % par rapport à leurs quantités initiales):
65 g de gallium et 37 de vanadium, 97 de zinc.

30 Le dépôt électrolytique obtenu est séparé des ca-
thodes et transformé en gallium et en concentré de vanadium
comme dans l'exemple 1.

La quantité totale de gallium isolé est de 7,8 g
et 8,5 g de concentré de vanadium.

35 La composition des produits obtenus est analogue
à celle de l'exemple 1.

EXEMPLE 5

La solution préparée selon l'exemple 1 et ayant une composition analogue à celle de l'exemple 1, mais d'une concentration en zinc de 4,5 g/l (quantité de 10 fois supérieure à celle du gallium) subit une électrolyse comme décrit dans l'exemple 1.

Après 4 heures d'électrolyse, les métaux suivants ont été isolés (en % par rapport à leurs quantités initiales): 38 de gallium et 10 de vanadium, 98 de zinc.

Le dépôt électrolytique est éliminé des cathodes et est transformé en gallium et en concentré de vanadium de la même manière que dans l'exemple 1.

La quantité totale de gallium extrait représente 7,6 g et 5,8 g de concentré de vanadium.

La composition des produits obtenus est analogue à celle décrite dans l'exemple 1.

EXEMPLE 6

Des solutions mères d'aluminate et de circulation du procédé Bayer, ayant les compositions indiquées respectivement dans les exemples 1 et 2, sont mélangées dans un rapport volumique de 0,9/0,1. Ensuite, dans 60 l de solution préparée, on ajoute par la méthode indiquée dans l'exemple 1, 127 g d'oxyde de zinc. La solution obtenue ayant la composition suivante (g/l) : 296 d'oxyde de sodium ; 132 d'alumine ; 0,85 de bioxyde de silicium, 0,018 d'oxyde de fer ; 3,69 de substances organiques ; 0,41 de gallium ; 0,33 de vanadium et 1,77 de zinc (quantité de 4,3 fois supérieure à celle du gallium), est soumise à une électrolyse comme dans l'exemple 1, mais sous une tension de 4,5 V.

Après 4 heures d'électrolyse, les métaux suivants ont été isolés (en % par rapport à leurs quantités initiales) : 40 de gallium et 13 de vanadium, 97 de zinc.

Le dépôt électrolytique obtenu est séparé des cathodes et transformé en gallium et en concentré de vanadium comme dans l'exemple 1.

La quantité totale de gallium est égale à 9,3 g et à 5,4 g de concentré de vanadium.

La composition des produits obtenus est analogue à celle de l'exemple 1.

5 EXEMPLE 7

Le dépôt de carbonate de sodium obtenu après décan-
tation et filtration de la solution d'aluminate de circula-
tion du procédé Bayer, est repulpé à l'eau durant 8 heures à
la température de 60 °C. Ensuite la solution obtenue est sé-
10 parée par filtration du dépôt insoluble dans l'eau. Le filtrat
récupéré a la composition suivante, g/l : 246 d'oxyde de so-
dium ; 92 d'alumine ; 0,4 de gallium ; 0,04 d'oxyde de fer.
Dans 60 l du filtrat indiqué on ajoute 1,5 g/l de zinc comme
dans l'exemple 1. On effectue ensuite l'électrolyse en utili-
15 sant un courant continu aux régimes suivants : densité catho-
dique de courant, 400 A/m² ; température, 30 °C ; tension,
3,4 V. Anodes en acier 1X18H9T, cathodes en nickel.

Après 4 heures d'électrolyse, les métaux suivants
sont isolés (en % par rapport à leurs quantités initiales) :
20 75 de gallium, 98 de zinc.

La séparation du dépôt et sa transformation en
gallium métallique sont réalisées comme dans l'exemple 1.

La quantité totale de gallium extrait est de 18 g.

La composition du gallium métallique obtenu est
25 analogue à celle de l'exemple 1.

EXEMPLE 8

Une solution d'aluminate de circulation du procé-
dé Bayer ayant une composition analogue à celle de l'exemple
1, mais ne contenant pas de vanadium, est diluée à l'eau dans
30 un rapport volumique de 1/0,32. Ensuite, dans 60 l de solu-
tion chauffée jusqu'à la température de 100 °C, on ajoute
sous agitation 45 g d'oxyde de plomb. La solution obtenue
ayant la composition suivante, en g/l : 250 d'oxyde de sodium ;
112 d'alumine ; 0,72 de bioxyde de silicium ; 0,008 d'oxyde
35 de fer, 3,14 de substances organiques ; 0,35 de gallium et
0,7 de plomb (quantité de 2 fois supérieure à celle du gal-

lium), est soumise à une électrolyse comme dans l'exemple 1.

Après 4 heures d'électrolyse les métaux suivants ont été isolés dans la solution (en % par rapport à leurs quantités initiales) : 69 de gallium, 98 de plomb. Le dépôt électrolytique obtenu est mécaniquement séparé de la cathode, et la solution, après l'électrolyse, ayant une concentration résiduelle en plomb de 0,005 g/l est renvoyée à la production de l'alumine.

Le dépôt électrolytique est dissous dans 3 l d'acide sulfurique chauffé jusqu'à une température de 60 °C à une concentration de 210 g/l. Le dépôt contenant le plomb précipité est séparé par filtration, et la solution est neutralisée par une solution à 5 % d'ammoniaque pour précipiter l'hydroxyde de gallium. Celui-ci est dissous dans 3 l de solution de soude caustique à une concentration de 150 g/l calculée par rapport à l'oxyde de sodium. La solution obtenue ayant une concentration en gallium de 4,4 g/l subit une électrolyse comme dans l'exemple 1.

La quantité totale de gallium isolé est de 12,5 g. Le métal obtenu contient 99,98 % en poids de gallium.

EXEMPLE 9

Dans 60 l d'une solution préparée de manière analogue à l'exemple 1 mais ne contenant pas de vanadium, on ajoute 112 g d'oxyde de zinc. La solution obtenue ayant la composition suivante (g/l) : 250 d'oxyde de sodium ; 112 d'alumine ; 0,72 de bioxyde de silicium ; 0,008 d'oxyde de fer ; 3,14 de substances organiques ; 0,35 de gallium et 1,5 de zinc (quantité de 4,3 fois supérieure à celle du gallium) , est soumise à une électrolyse comme dans l'exemple 1 mais à une densité cathodique de courant de 300 A/m² et sous une tension de 3,4 V.

Après 4 heures d'électrolyse, les métaux suivants sont isolés (en % par rapport à leurs quantités initiales) : 46 de gallium, 98 de zinc. Le dépôt obtenu est séparé des cathodes et transformé en gallium comme dans l'exemple 1.

La quantité totale de gallium extrait est de 9,1 g. La composition du gallium métallique obtenu est analogue à celle indiquée dans l'exemple 1.

EXEMPLE 10

5 Les solutions d'aluminate mère et de circulation du procédé Bayer ayant la composition indiquée respectivement dans les exemples 1 et 2 mais ne contenant pas de vanadium, sont mélangées dans un rapport volumique de 0,56/0,44. Ensuite, dans 60 l de solution préparée on ajoute 119 g d'oxyde
10 de zinc. La solution obtenue ayant la composition suivante (g/l) : 250 d'oxyde de sodium, 110 d'alumine, 0,63 de bioxyde de silicium ; 0,012 d'oxyde de fer, 3,02 de substances organiques ; 0,32 de gallium et 1,6 de zinc (quantité de 5 fois supérieure à celle du gallium) subit une électrolyse en utilisant un courant continu aux régimes suivants : densité cathodique de courant, 700 A/m^2 ; tension, 3,9 V ; température, 30 °C. Anodes en acier, cathodes en plomb.

Après 4 heures d'électrolyse on a isolé de la solution les métaux suivants (en % par rapport à leurs quantités initiales) : 70 de gallium, 98 de zinc. La séparation du
20 dépôt et sa transformation en gallium métallique sont réalisées d'une manière analogue à celle de l'exemple 1.

La quantité totale de gallium extrait est de 12,7g. Le métal obtenu contient, en % en poids : 94,788 de gallium, 5,2 de zinc ; 1.10^{-2} de plomb ; 1.10^{-3} de cuivre ; 1.10^{-3} d'aluminium . On n'a pas décelé d'autres impuretés. Après le traitement du gallium métallique obtenu par l'acide chlorhydrique, dilué à l'eau dans un rapport volumique de 1/2, à la température de 60 °C, il contient 99,988 % en poids de
30 gallium.

EXEMPLE 11

La préparation des solutions et l'électrolyse sont réalisées comme dans l'exemple 10 sauf que l'électrolyse est effectuée à la température de 37 °C et sous une tension de
35 3,7 V. Anodes en nickel, cathodes en acier 1X18H9T. Les cathodes sont refroidies à l'eau.

Après 4 heures d'électrolyse, les métaux suivants sont isolés (en % par rapport à leurs quantités initiales) : 65 de gallium, 97 de zinc. Le dépôt obtenu est éliminé des cathodes et transformé en gallium comme dans l'exemple 1.

- 5 La quantité totale de gallium extrait est de 11,9g. La composition du gallium métallique obtenu est analogue à celle indiquée dans l'exemple 1.

EXEMPLE 12

- Dans 60 l de solution mère d'aluminate du procédé Bayer ayant la composition indiquée dans l'exemple 2, on ajoute du zinc en une quantité de 1,9 g/l (quantité de 10 fois supérieure à celle du gallium) et on conduit l'électrolyse en courant continu aux régimes suivants : densité cathodique de courant, 550 A/m^2 ; tension, 4,1 V ; température, 28 °C.
- 15 Anodes en acier 1X18H9T, cathodes en titane.

- Après 4 heures d'électrolyse on a isolé dans la solution les métaux suivants (en % par rapport à leurs quantités initiales) : 51 de gallium, 97 de zinc. La séparation du dépôt et sa transformation en gallium métallique sont réalisées comme dans l'exemple 1.
- 20

La quantité totale de gallium extrait est de 5,5g. La composition du gallium métallique est analogue à celle indiquée dans l'exemple 1.

EXEMPLE 13

- 25 10 l d'une solution préparée comme dans l'exemple 10 subissent une électrolyse en courant pulsatoire (durée de l'interruption du courant égale à 0,5 s; fréquence de commutation : 1 commutation par minute) aux régimes suivants : densité cathodique de courant, 650 A/m^2 ; tension, 3,8 V ;
- 30 température, 30 °C. Anodes en acier 1X18H9T, cathodes en nickel. Les cathodes sont refroidies à l'eau.

- Après 4 heures d'électrolyse, on a isolé dans la solution les métaux suivants (en % par rapport à leurs quantités initiales) : 82 de gallium, 98 de zinc. La séparation du dépôt et sa transformation en gallium métallique sont réalisées
- 35

lisées comme dans l'exemple 1.

La quantité totale de gallium extrait est de 2,49 g.

La composition du gallium métallique est la même que dans l'exemple 1.

EXEMPLE 14

On soumet 10 l de solution, préparée d'une façon analogue à celle de l'exemple 10, à une électrolyse en courant réversible (durée de la polarisation anodique, 0,2 s ; fréquence de commutation, 4 commutations par minute). Le régime de l'électrolyse et le matériau des électrodes sont analogues à ceux indiqués dans l'exemple 13.

Après 4 heures d'électrolyse on a isolé dans la solution les métaux suivants (en % par rapport à leurs quantités initiales) : 75 de gallium, 98 de zinc.

La séparation du dépôt et sa transformation en gallium métallique sont réalisées comme dans l'exemple 1.

La quantité totale du gallium extrait est de 2,28g.

Le métal obtenu contient, en % en poids : 95,996 de gallium ; 4,0 de zinc ; $1,10^{-3}$ de plomb ; $1,10^{-3}$ de cuivre ; $1,10^{-3}$ d'aluminium, $1,10^{-3}$ de fer ; d'autres impuretés n'ont pas été décelées.

Après traitement du gallium métallique obtenu à l'acide chlorhydrique, dilué à l'eau dans un rapport volumique de 1/2, à la température de 60 °C, il contient 99,996 % en poids de gallium.

EXEMPLE 15

Une solution d'aluminate de circulation du procédé Bayer ayant la composition suivante, g/l : 310 d'oxyde de sodium ; 138 d'alumine ; 0,9 de bioxyde de silicium ; 0,019 d'oxyde de fer ; 3,89 de substances organiques ; 1,47 de soufre de sulfure ; 2,19 de soufre de thiosulfate ; 0,92 de soufre de sulfite ; 0,43 de gallium, est diluée à l'eau dans un rapport volumique de 1/0,25. Ensuite, dans 100 l de solution chauffée jusqu'à la température de 90 °C, on ajoute sous agi-

tation 609 g d'oxyde de zinc dont 302 g sont consommés par la fixation du soufre de sulfure dans la solution initiale et 89 g par la fixation du soufre de sulfure secondaire qui se forme à la suite de la décomposition du soufre de thiosulfate lors de l'électrolyse. Le reste de l'oxyde de zinc, soit 218 g, est destiné à l'extraction électrolytique du gallium.

La solution obtenue après la séparation du dépôt de sulfure de zinc et ayant la composition suivante en g/l : 253 d'oxyde de sodium ; 112 d'alumine ; 0,72 de bioxyde de silicium ; 0,008 d'oxyde de fer ; 3,14 de substances organiques ; 1,76 de soufre de thiosulfate ; 0,70 de soufre de sulfite ; 0,35 de gallium et 1,75 de zinc, est admise à l'électrolyse en une quantité de 60 l.

L'électrolyse est effectuée en courant continu aux régimes suivants : densité cathodique de courant, 400 A/m^2 ; tension, 3,8 V ; température, 35 °C. Anodes en nickel, cathodes en acier 1X18H9T.

Après 4 heures d'électrolyse les métaux suivants sont isolés (en % par rapport à leurs quantités initiales) : 52 de gallium, 99 de zinc. Le dépôt électrolytique obtenu est séparé de la cathode et transformé en gallium comme dans l'exemple 1.

La quantité totale de gallium extrait est de 10,3g. La composition du gallium métallique est analogue à celle indiquée dans l'exemple 1.

Après la décantation, la solution de décharge, libérée au cours de l'électrolyse des impuretés constituées des composés de soufre polyvalent et du fer, ayant la composition suivante en g/l : 255 d'oxyde de sodium ; 112 d'alumine ; 0,72 de bioxyde de silicium ; 0,001 d'oxyde de fer ; 2,90 de substances organiques ; 0,07 de soufre de sulfure, 0,45 de soufre de sulfite, 0,42 de soufre de thiosulfate ; 0,17 de gallium et 0,017 de zinc, est renvoyée à la production de l'alumine.

Exemple 16

Dans 60 l de solution mère d'aluminate du procédé de Bayer ayant la composition indiquée dans l'exemple 2, on ajoute de la façon décrite à l'exemple 1, 57 grammes d'oxy-
5 de de zinc. La solution obtenue ayant la composition suivante (g/l : 173 d'oxyde de sodium ; 75,1 d'alumine, 0,42 de bioxyde de silicium ; 0,005 d'oxyde de fer ; 1,94 de substances organiques ; 0,19 de gallium ; 0,17 de vanadium ; et 0,95 de zinc (en quantité 5 fois supérieure à celle
10 du gallium), subit une électrolyse comme dans l'exemple 2.

Après 4 heures d'électrolyse, les matériaux suivants ont été isolé en % par rapport à leurs quantités initiales : 48 - gallium, 15- vanadium et 97 - zinc.

Le dépôt électrolytique obtenu est séparé des cathodes
15 et transformé en gallium et en concentré de vanadium de manière analogue à celle de l'exemple 1.

La quantité totale de gallium isolé est de 4,99 g, et celle de concentré de vanadium est de 2,8g.

La composition des produits obtenus est analogue à
20 celle de l'exemple 1.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé d'isolation électrolytique du gallium ou du gallium et du vanadium à partir de solutions alcalines provenant de la production de l'alumine par électrolyse sur
5 électrodes solides, caractérisé en ce qu'on effectue l'électrolyse à une densité cathodique de courant de 200 à 1 000 A/m², sous une tension de 3,4 à 4,5 V, et à une température de 28 à 37 °C en présence d'un métal préalablement ajouté
10 aux solutions initiales en une quantité de 1 à 10 fois supérieure à celle du gallium et formant lors de la réduction électrolytique, avec le gallium, un alliage non passivant dans les conditions d'électrolyse.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'à titre de solutions alcalines initiales de la
15 production de l'alumine, on utilise des solutions d'aluminate mères ou de circulation du procédé Bayer ou des mélanges de celles-ci dans un rapport en volume de 0,1 à 1,0/1,0 à 0,1 respectivement.

3 - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'à titre de solutions alcalines initiales de la
20 production de l'alumine on utilise des solutions d'aluminate de circulation du procédé Bayer diluées à l'eau dans un rapport en volume de 1,0/0,1 à 0,9 respectivement.

4 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'à titre de solutions alcalines initiales de la
25 production de l'alumine on utilise des solutions alcalines préparées par répulpa-tion à l'eau, à une température de 50 à 100 °C, du dépôt de carbonate de sodium précipité de la solution de circulation du procédé Bayer, la concentration
30 en carbonate de sodium étant supérieure à la valeur équipondérante, avec filtration ultérieure de la solution obtenue.

5 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'à titre de métal préalablement ajouté aux solutions initiales, on utilise le zinc, le plomb ou l'étain.

35 6 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé

sé en ce que, lors de l'électrolyse des solutions alcalines de la production de l'alumine, on utilise des courants continu, pulsatoire ou réversibles ainsi que diverses combinaisons de ces courants.

5 7 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'à titre d'électrodes on utilise des métaux résistant aux solutions alcalinées tels qu'acier, nickel ou titane.

8 - Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on utilise des cathodes refroidies à l'eau.

10 9 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le cas où la solution alcaline initiale de la production de l'alumine contient des composés de soufre polyvalent, on ajoute dans la solution indiquée avant l'électrolyse une quantité complémentaire du métal formant lors de la réduction électrolytique, avec le gallium, un alliage non passivant dans les conditions de l'électrolyse, pris en rapport stoechiométrique avec les composés de soufre polyvalent.

15 10 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyse est effectuée jusqu'à une concentration résiduelle en métal préalablement ajouté aux solutions initiales de la production de l'alumine de 0,02 à 0,005 g/l.