



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **Nr. 158028**

(51) Int. Cl.⁴ **C 22 B 7/02, 58/00.**

(83)

(21) Patentsøknad nr. **854797**

(22) Inngivelsesdag **16.12.85**

(24) Løpedag **16.12.85**

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **ELKEM A/S,**
Middelthuns gate 27,
0368 Oslo 3.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Viderefereringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra **01.06.87**

(44) Utlegningsdag **21.03.88**

(72) Oppfinner **GUNNAR HAAGEN BØE, Svelgen,**
SVEIN ERIK ENGDAL, Trollåsen,
ROALD GUNDERSEN, Vennesla.

(74) Fullmektig **Siv.ing. Magne Vindenes,**
Elkem a/s, Kristiansand.

(30) Prioritet begjært **Ingen.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **UTVINNING AV GALLIUM.**

(57) Sammendrag **Søknaden vedrører fremgangsmåte for selektiv utvinning av gallium fra støv som utvinnes fra gassavsugningsanlegg for elektrolytisk fremstilling av aluminium. Støvet utlutes med en vandig saltsyreoppløsning ved en temperatur innen området 80-120°C, hvorved gallium utlutes som galliumklorid. Gallium ekstraheres deretter selektivt fra utlutningsoppløsningen ved hjelp av en organisk væskefase bestående av ufortynnet tributylfosfat hvorefter gallium stripes fra den organiske væskefase med vann eller en basisk oppløsning av NaOH i konsentrasjonsområdet 0,1 - 3 molar, fortrinnsvis 1 - 2 molar.**

(56) Anførte publikasjoner **"Hydrometallurgy" vol. 4., No. 3, juni 1979, Elsevier, Amsterdam, side 285-290.**

Foreliggende søknad vedrører en fremgangsmåte for utvinning av gallium fra støv som utvinnes fra gass-avsugningssystem i anlegg for elektrolytisk fremstilling av aluminium fra bauxitt/kryolittblandinger.

Dette støvet består hovedsakelig av karbon samt oksyder av aluminium, natrium og jern. Støvet inneholder vanligvis 0,2 - 0,5 vekt % gallium.

Det er tidligere kjent å utvinne gallium fra ovennevnte støv ved å blande støvet med et overskudd av alkalikarbonat eller et alkalihydroksyd og sintre blandingen ved forhøyet temperatur i luftatmosfære og deretter utlute det sintrede produkt i en vandig oppløsning hvorved gallium går i oppløsning. Gallium utvinnes deretter fra oppløsningen f.eks. ved væske-ekstraksjon. Galliumutbyttet ved denne kjente fremgangsmåte er imidlertid lavt, vanligvis under 70 %.

Det er videre kjent at leire (aluminiumsilikat) inneholdende små mengder gallium kan behandles med saltsyre og at gallium i den resulterende oppløsning kan ekstraheres ved et amin hvoretter gallium strippest fra aminoppløsningen med saltsyre for å danne en GaCl_3 -oppløsning. Aluminiumsilikat er imidlertid sterkt forskjellig fra det støv som utvinnes fra gassavsugings-system i anlegg for elektrolytisk fremstilling av aluminium.

Endelig er det fra Hydrometallurgy, 4 (1979) side 291 - 296 "Liquid-liquid extraction of gallium by tri-n-butyl phosphate" av A. De Schepper kjent at gallium kan ekstraheres fra oppløsninger som fremkommer ved produksjon av germanium ved hjelp av sterkt fortynnet tributylfosfat (TBP). Disse oppløsninger består av en blanding av svovelsyre og saltsyre og det er nødvendig å

158028

2

benytte en organisk oppløsning bestående av 10 % TBP oppløst i en alifatisk tynner for å oppnå en selektiv ekstraksjon av gallium. Dette medfører at det må benyttes store mengder organisk ekstraksjonsmiddel-oppløsning. Det er i nevnte artikkel angitt at selektiv ekstraksjon av gallium med hensyn på jern ved bruk av ufortynnet TBP ikke er mulig.

Ved den foreliggende oppfinnelse er man nå kommet fram til en fremgangsmåte hvor meget rent gallium kan utvinnes fra støv som utvinnes fra gassavsugnings-systemer i anlegg for elektrolytisk fremstilling av aluminium hvor over 80 % av galliuminnholdet i det nevnte støv kan utvinnes på en enkel og økonomisk gunstig måte.

Foreliggende søknad vedrører således en fremgangsmåte for selektiv utvinning av gallium fra støv som utvinnes fra gassavsugningsanlegg for elektrolytisk fremstilling av aluminium, hvor støvet utlutes med en vandig salt-syreoppløsning hvorved gallium utlutes som gallium-klorid, hvorefter galliumklorid ekstraheres fra utlutningsoppløsningen ved hjelp av en organisk væskefase og oppfinnelsen er kjennetegnet ved at det anvendes en organisk væskefase bestående av ufortynnet tri-n-butylfosfat og at gallium strippest fra den organiske væskefase med vann eller en basisk oppløsning av NaOH i konsentrasjonsområdet 0,1 - 3 molar fortrinnsvis 1 - 2 molar.

Utlutningen foretas fortrinnsvis med saltsyre med en styrke på 3 - 8 molar og ved en temperatur i området 50 - 120°C, spesielt ved en temperatur mellom 95 og 105°C. Ifølge en foretrukket utførelsesform reduseres tre-verdig jern som utlutes sammen med gallium, til to-verdig jern ved tilsetning av et reduksjonsmiddel,

158028

3

fortrinnsvis jernpulver, før utlutningsoppløsningen kontaktes med den organiske væskefase.

Ifølge en utførelsesform av fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse underkastes støvet før utlutningen en oksyderende behandling ved en temperatur innen området 500 - 1000°C hvormed karbon, fluorider og tjærestoffer fjernes slik at vekten av støvet reduseres til ca. 50 % av opprinnelig vekt av støvet.

Det har overraskende vist seg at det ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse oppnås en høy utlutningsgrad av gallium samtidig som gallium ekstraheres selektivt fra utlutningsoppløsningen ved bruk av ufortynnet TBP. Bruk av ufortynnet TBP fører til en vesentlig reduksjon av volumet av den organiske ekstraksjonsmiddelfase sammenlignet med den kjente teknikk hvor det benyttes 10 % TBP oppløst i en alifatisk tynner.

EKSEMPEL 1

200 g støv utvunnet fra gassavsugningssystem for anlegg for elektrolytisk fremstilling av aluminium ble utlutet med 1000 ml 6M saltsyre ved en temperatur av 100°C.

Støvet hadde følgende sammensetning:

Karbon	33	vekt %
Fluor	17	"
Oksygen	17	"
Aluminium	13	"
Natrium	9	"
Jern	6	"
Svovel	3	"
Kalsium	1,5	"
Gallium	0,47	"

158028

4

Det ble oppnådd en utlutningsoppløsning med følgende innholdende:

Gallium	0,8 g/l
Jern	13,4 "
Aluminium	25,0 "
Natrium	17,4 "
Fluor	29,4 "
Klor	212 "

Utlutningsutbyttet for gallium var således 85 %.

Det ble tilsatt elementært jern for å redusere tre-verdig jern i utlutningsoppløsningen til to-verdig. Innholdet av jern økte derved til 18,4 g/l.

Utlutningsoppløsningen ble deretter kontaktet med ufortynnet tri-n-butylfosfat med et voluminnhold mellom vann og organisk fase på 5/1, hvormed gallium ble overført til den organiske fase. Innholdet av gallium i utlutningsoppløsningen ble ved ekstraksjonstrinnet redusert fra 0,8 g/l til mindre enn 0,02 g/l. Dvs. at mer enn 97,5 % av gallium i utlutningsoppløsningen ble ekstrahert ved ekstraksjonen med TBP.

Gallium ble nå strippet fra den organiske fase ved kontakt med vann med pH-7 i to trinn. Volumforholdet vann/organisk fase var 1:1. Den resulterende vandige oppløsning inneholdende gallium ble deretter på nytt kontaktet med ufortynnet TBP i et volumforhold vann/organisk på 5/1. Gallium ble deretter strippet ved kontakt med en vann i to trinn på samme måte som angitt ovenfor.

158028

5

Den resulterende vandige oppløsning hadde følgende sammensetning:

Gallium	5	g/l
Jern	< 0,05	g/l
Aluminium	< 0,05	g/l
Natrium	0,054	g/l
Fluor	0,026	g/l

Mens forholdet Ga/Fe i utlutningsoppløsningen var 0,06, er forholdet Ga/Fe i den endelige strippeoppløsningen større enn 100.

EKSEMPEL 2

I et pilotanlegg for utvinning av gallium ble 12 kg støv fra gassavsugningssystem fra anlegg for elektrolytisk fremstilling av aluminium utlutet pr. time i 30 l/h av 6 molar saltsyre. Utlutningstemperaturen ble holdt på 100°C.

Den fremstilte utlutningsoppløsning hadde følgende gjennomsnittlige sammensetning:

Gallium	1,1	g/l
Aluminium	35	g/l
Jern	20	g/l
Natrium	25	g/l
Fluor	50	g/l
Klor	212	g/l

Tre-verdig jern i utlutningsoppløsningen ble redusert til to-verdig ved tilsetning av elementært jern. Det gjennomsnittlige jerninnhold i utlutningsoppløsningen

158028

6

økte derved til 40 g/l.

Utlutningsoppløsningen ble deretter kontaktet med ufortynnet tri-n-butylfosfat i et mikser/settler anlegg. Voluminnholdet mellom utlutningsoppløsning og TBP ble regulert til 5/1. Gallium ble derved overført til den organiske fase. Restinnholdet av gallium i utlutningsoppløsningen var lavere enn 0,02 g/l, dvs. at mer enn 98,1 % av galliuminnholdet ble overført til den organiske fase. 1/4 av den organiske fasen ble kontinuerlig tatt ut for stripping. Etter stripping ble den organiske fase returnert til ekstraksjonstrinnet.

Gallium ble deretter strippet fra den organiske fase ved at den organiske fase ble kontaktet med vann i et volumforhold organisk fase/vann på 1:1.

Etter lengre tids drift slik at likevekt var oppnådd hadde strippeløsningen følgende gjennomsnittlige sammensetning:

Gallium	15	g/l
Jern	0,05	g/l
Aluminium	0,003	g/l
Fluor	0,25	g/l
Klor	40	g/l

Mens forholdet Ga/Fe i utlutningsoppløsningen var 0,06 er forholdet Ga/Fe i strippeoppløsningen 300. Det oppnås således en meget selektiv ekstraksjon av gallium i forhold til jern.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for selektiv utvinning av gallium fra støv som utvinnes fra gassavsugningsystem i anlegg for elektrolytisk fremstilling av aluminium, hvor støvet utlutes med en vandig saltsyreoppløsning hvorved gallium utlutes som galliumklorid, hvorefter galliumklorid ekstraheres fra utlutningsoppløsningen ved hjelp av en organisk væskefase, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en organisk væskefase bestående av ufortynnet tri-n-butylfosfat og at gallium strippest fra den organiske væskefase med vann eller en basisk oppløsning av NaOH i konsentrasjonsområdet 0,1 - 3 molar, fortrinnsvis 1 - 2 molar.
2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at støvet utlutes med 3 - 8 molar saltsyre ved en temperatur innen området 50 - 120°C fortrinnsvis 95 - 105°C.
3. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at tre-verdig jern i utlutningsoppløsningen reduseres til to-verdig jern ved tilsats av reduksjonsmiddel før utlutningsoppløsningen kontaktes med den organiske væskefase.
4. Fremgangsmåte i henhold til kravene 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at støvet før utlutningen underkastes en oksyderende behandling ved en tempertur innen området 500 - 1000°C.