



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 150320

**[C] (45) PATENT MEDDELT
26. SEPT. 1984**

(51) Int. Cl.³ C 22 B 58/00

(21) Patentsøknad nr. 774333

(22) Inngitt 15.12.77

(24) Løpedag 15.12.77

(41) Alment tilgjengelig fra 23.06.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.06.84

(30) Prioritet begjært 22.12.76, USSR, nr 2428005

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for ekstrahering av gallium fra alkaliske aluminatoppløsninger.

(71)(73) Søker/Patenthaver VSESOJUZYNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY I PROEKTNY INSTITUT ALJUMINIEVOI, MAGNIEVOI I ELEKTRODNOI PROMYSHLENNOSTI, Sredny prospekt, 86, Leningrad, GOSUDARSTVENNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY I PROEKTNY INSTITUT REDKOMETALLICHESKOI PROMYSHLENNOSTI "GIREDMET", B. Tolmachevsky pereulok, 5, Moskva, INSTITUT METALLURGII I OBOGASCHENIA AKADEMII NAUK KAZAKHSKOI SSR, ulitsa Shevchenko, 29/33, Alma-Ata, USSR.

(72) Oppfinner

KHOREN AZARAPETOVICH BADALIANIS, ISAAK ABRAMOVICH ZATULOVSKY, IVAN MIKHAILOVICH KOSTIN, ANATOLIA IVANOVNA SIMANOVA, disse 4: Pikalevo, LEONID MATVEEVICH BUTORIN, IOAN VLADIMIROVICH DAVYDOV, LARISA IVANOVNA SINELNIKOVA, NIKOLAI IVANOVICH EREMIN, disse 4: Leningrad, ANNA EVGENIEVNA DANILINA, ALEXANDR VYACHESLAVOVICH ELJUTIN, MIKHAIL IVANOVICH ZAITSEV, RAISA VASILIEVNA IVANOVA, NIKOLAI ALEXANDROVICH NOVIKOV, ALEXANDR VLADIMIROVICH PEREDEREV, LJUBOV BORISOVNA SAMARYANOVA, disse 7: Moskva, JURY NIKOLAEVICH EVSEEV, ARKADY IVANOVICH ZAZUBIN, TATYANA DMITRIJEVNA OSTAPENKO, ELENA LEONIDOVNA SHALAVINA, disse 4: Alma-Ata, VALADIMIR VYACHESLAVOVICH KRASAVIN, LEONID IOSIFOVICH FINKELSHEIN, disse 2: Achinsk, GEORGY IVANOVICH LAZAREV, AVGUSTA IVANOVNA SAMOILOVA, EVGENY MIKHAILOVICH STESHENKO, PETR VASILIEVICH FEDORIN, disse 4: Volkhov, GENNADY ALEXANDROVICH PANASKO, Pushkin, NIKOLAI STEPANOVICH SHMORGUNENKO, Leningrad, USSR.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for ekstrahering av gallium fra alkaliske aluminatoppløsninger ved fremstilling av aluminiumoksyd fra aluminiumholdige malmer med
5 høyt silisiuminnhold.

Fremgangsmåten er egnet for ekstrahering av gallium fra oppløsninger inneholdende karbonater, fosfater, klorider, aluminater, vanadater, kromater, molybdat, silikater, ferritter
10 og sinkater av alkalimetaller. Oppløsninger med slik sammensetning er tilstede ved behandling av nefeliner.

Gallium benyttes som komponent i halv-lederforbindelser av A'' BV typen, legeringer for tannfyllinger, flytende strømavtagere i elektriske maskiner, arbeidsmedia i strålingskretser
15 og i høytemperaturtermometre.

Nefeliner hører til alkalialuminiumsilikatmalmer og inneholder i det vesentlige følgende bestanddeler i vekt%:
20 aluminiumoksyd - 15 til 30; alkalimetalloksyder - 5 til 20; silisiumdioksyd - 40 til 60; kalsiumoksyd - 1 til 10 og jernoksyder - 1 til 15.

Bortsett fra nevnte bestanddeler inneholder nefelin opp til
25 30 - 150 mg/t sjeldne elementer inkludert gallium i en mengde opp til 10 - 40 mg/t.

Tar man i betraktning et relativt høyt og sammenlignet med mauxitt spesifikt forbruk av nefelin for fremstilling av 1
30 tonn aluminium, tilbyr teknologien for behandling av dette råstoff praktiske betingelser for å oppnå sjeldne elementer inkludert gallium fra mellomprodukter ved aluminiumfremstillingen.

På det nuværende tidspunkt fremstilles gallium i det vesentlige ved behandling av høykvalitetsmalmer slik som bauxitter.
35

Bauxitt behandles praktisk talt ikke i den hensikt å ekstra-

150320

2

here gallium. Det fremstilles på det nuværende tidspunkt fra mellomprodukter hvori det er konsentrert ved behandling av bauxitter for å fremstille aluminiumoksyd.

5

I Bayer-prosessene for behandling av bauxitter går 75% av tilstedeværende gallium i aluminatoppløsning som natriumgallat.

10

Som et resultat av ufullstendig dekomponering av bauxitt inneholder slam som dannes etter utlutningen også gallium (omtrent 30% av det opprinnelige innhold i malmen). Når aluminatoppløsninger ytterligere behandles fordeles gallium igjen mellom oppløsningen og aluminiumhydroksyduutfellingen.

15

Akkumuleringen av gallium i oppløsningen resulterer i en økning av konsentrasjonen av gallat som igjen øker dettes utfelling sammen med aluminium.

20

Etter separering av hovedmassen av aluminium er konsentrasjonen av gallium i oppløsningen 0,15 - 0,5 g/l.

Således er det aluminatoppløsningen som er industrielt viktig for fremstilling av gallium fra bauxitter.

25

Fremstillingen av gallium fra aluminatoppløsninger går to veier:

fremstilling av galliumkonsentrat,
og direkte ekstrahering av gallium fra nevnte aluminatoppløsninger.

30

Det er praktisk påvist av innholdet av gallium i aluminiumhydroksyduutfellingen er avhengig av innholdet i oppløsningen. Således kan en viss variasjon i prosessen med utfelling av aluminiumhydroksyd fra den alkaliske aluminatoppløsning sterkt redusere mengden av gallium i aluminiumhydroksydet. Gallium felles ut ved slutten av prosessen. En blanding av hydroksyder fremstilt ved denne metode inneholder 0,2 til 3% gallium og er et råstoff for ekstrahering av gallium.

I den kjente metode blir aluminiumoppløsningen fra Bayer-prosessen behandlet med kalk i autoklaver for utfelling av mesteparten av aluminiumet som kalsiumaluminat. Etter separering av utfellingen ved filtrering under trykk blir oppløsningen behandlet med karbondioksyd for å oppnå en utfelling inneholdende 0,3 til 1 vekt% gallium (se Acta Chemic., Sci.Acad.Hung., 1956, nr. 14, s.1).

10 I en annen kjent fremgangsmåte blir mesteparten av aluminiumet, opptil 90 vekt%, felt ut ved karbonisering, d.v.s. ved behandling av aluminat-alkali-oppløsningen med karbondioksyd under røring hvorefter utfellingen av hydratet av aluminiumoksyd separeres og den gjenværende oppløsning inneholdende kaustisk alkali underkastes rekarbonisering for å oppnå en oppløsning inneholdende alkalibikarbonat og en galliumholdig utfelling som i vekt-% omfatter: galliumoksyd 0,45; aluminiumoksyd 47,4; natriumoksyd 18,4; karbondioksyd 23,6 og vann 9,5 (se US-PS 2.574.008).

20 Etter oppløsning av den galliumholdige utfelling med alkali blir gallium ekstrahert ved elektrolyse fra den fremstilte oppløsning av aluminat-gallat. Elektrolysen gjennomføres i rustfrie stålbad med katoder og anoder av rustfritt stål.
25 Fremgangsmåten gjennomføres ved 3 til 4 volt avhengig av oppløsningens sammensetning.

I en tredje metode blir gallium redusert fra aluminatgallat-oppløsningen ved elektrolyse på kvikksølv eller natriumamalgam (se FR-PS 1.261.344 og "Journal of Metals", 1956, nr. 8, s. 1528).

30 Til forskjell fra bauxitter inneholder nefeliner en betydelig mengde alkali i form av alkalimetalloksyder.

35 Nødvendigheten av å fjerne alkali ved behandlingen av nefeliner reduserer sirkulasjonsfrekvensen for oppløsninger i en teknologisk syklus ved fremstilling av aluminiumoksyd,

og innholdet av gallium i aluminat-alkalioppløsningene overskrider ikke 0,02 til 0,03 g/l.

5 Ekstrahering av gallium fra slike oppløsninger ved elektrokjemisk reduksjon er praktisk talt umulig og de kjente metoder for konsentrasjon gjør det ikke mulig å fremstille galliumkonsentrat hvorfra det vil være økonomisk forsvarlig å ekstrahere gallium.

10

De kjente metoder for behandling av slike lavkvalitetsaluminiumholdige malmer som leirer, kaoliner, alunitter og lignende gjør det ikke attraktivt å bruke dem for konsentrasjon av gallium ved behandling av nefelinene heller.

15

Et overblikk over de kjente fremgangsmåter for behandling av aluminiumholdige malmer og fremgangsmåter for konsentrasjon av gallium i disse som gjør det lønnsomt å ekstrahere gallium fra mellomprodukter ved fremstilling av aluminium-
20 oksyd, viser således at det er umulig å benytte kjente fremgangsmåter for fremstilling av gallium ved behandling av nefeliner.

Hovedgjenstand for foreliggende oppfinnelse er ved bruk
25 av nye teknikker og betingelser for gjennomføring av disse, å frembringe en økonomisk effektiv fremgangsmåte for ekstrahering av gallium fra aluminat-alkalioppløsninger ved fremstilling av aluminiumoksyd fra aluminiumholdige malmer med høyt silisiuminnhold slik som nefeliner.

30

Dette mål oppnås ved en fremgangsmåte for ekstrahering av gallium fra alkaliske aluminatoppløsninger ved fremstilling av aluminiumoksyd fra aluminiumholdige malmer med høyt silisiuminnhold, omfattende totrinnskarbonisering
35 av oppløsningene under omrøring og fremstilling av hydrater av aluminiumoksyd, en galliumholdig utfelling og oppløsninger inneholdende kaustisk- og bikarbonat-alkali, med

etterfølgende separering av gallium fra den galliumholdige utfelling, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at den galliumholdige utfelling blandes med en oppløsning inneholdende kaustisk alkali til en galliumkonsentrasjon i oppløsningen lik 0,05 til 1 g/l, den resulterende utfelling frasepareres og deretter blandes den galliumrike oppløsningen med en bikarbonat-holdig løsning, blandingen av løsninger underkastes en inndampning og forbindelser av alkali-metaller frasepareres og den inndampede oppløsning rekarboniseres for å oppnå en oppløsning inneholdende alkali-metallsalter samt et galliumkonsentrat hvorfra metallisk gallium ekstraheres ved overføring til en alkalisk oppløsning og etterfølgende elektrokjemisk reduksjon.

Dette gjør det ved relativt lave omkostninger mulig å ekstrahere gallium fra oppløsninger ved behandling av f.eks. nefeliner som inneholder gallium i en mengde som ikke overstiger 0,02 til 0,03 g/l. Den høye effektivitet for den foreslåtte fremgangsmåte forklares ikke bare av effektiviteten for fremgangsmåten og for konsentrasjon og ekstrahering av gallium, men også ved at det ved fremgangsmåten for konsentrasjon av gallium produseres et antall verdifulle komponenter slik som alkalimetallsalter inneholdt i den opprinnelige malm. Prosessene for konsentrasjon gjennomføres ved bruk av teknikker som er karakteristisk for fremstilling av basisk aluminiumoksyd og disse krever ikke spesielt utstyr eller ytterligere stoffer og materialer som ikke benyttes ved aluminiumoksydfremstilling. Utgiftene for fremstilling av 5 til 10 tonn gallium pr. år betales tilbake etter ett til to år.

I den foreslåtte fremgangsmåte bør den galliumholdige utfelling som fremstilles etter karboniseringen blandes med oppløsning inneholdende kaustisk alkali og blandingen bør fortrinnsvis gjennomføres ved en temperatur fra 60 til 200°C. Dette gjør det mulig å anrike oppløsningen til et

innhold av gallium på 0,05 til 1 g/l, d.v.s. en betydelig økning i konsentrasjonen av gallium i oppløsning sammenlignet med den opprinnelige aluminat-alkalioppløsning.

5

Med henblikk på å oppnå optimale betingelser for fremstilling av det endelige galliumkonsentrat, bør den for-dampede oppløsning ifølge oppfinnelsen underkastes en rekarbonisering til et innhold av alkalibikarbonat på

10

30 til 200 g/l, beregnet som kaliumbikarbonat.

Det er tilrådelig å vaske galliumkonsentratet som fremstilles som et resultat av rekarboniseringen, med vann før ekstrahering av gallium.

15

Denne teknikk gjør det mulig å fremstille en alkalisk oppløsning med et høyt galliuminnhold hvorfra etterfølgende elektrokjemisk ekstrahering av gallium som metall kan gjennomføres effektivt med lave omkostninger.

20

Det er tilrådelig å ekstrahere gallium fra den alkaliske galliumholdige oppløsning som fremstilles ved elektrokjemisk reduksjon ved bruk av gallium-baserte materialer.

25

Elektrokjemisk reduksjon av gallium fra oppløsningen er i dette tilfelle den beste fremgangsmåte for fremstilling av metallisk gallium fordi f.eks. både ved sementering og ved elektrolyse fremstilles gallium med et innhold av basisstoffer på 99,9 til 99,95 vekt-%.

30

Ifølge foreliggende oppfinnelse er nevnte materiale, hvis basis er gallium og som benyttes ved ekstrahering av gallium fra den alkaliske oppløsning ved sementering, en gallium-legering inneholdende aluminium. Det er ifølge oppfinnelsen også tilrådelig som nevnte materiale å benytte en galliumkatode ved ekstrahering av gallium fra den alkaliske oppløsning ved elektrolyse. Avhengig av sammensetningen av

35

oppløsningen og utstyret som benyttes er ekstraheringen av gallium 80 til 95 vekt-% og varigheten for prosessen er 2 til 6 timer.

5

Andre gjenstander og fordeler ved oppfinnelsen vil forstås nærmere fra den følgende detaljerte beskrivelse og de illustrerende eksempler.

10

Oppløsninger som fremstilles ved behandling av aluminiumholdige malmer med høyt silisiuminnhold inneholder i gjennomsnitt i g/l: alkalimetalloksyder - 80 til 120, aluminiumoksyd - 50 til 100, silisiumoksyd - 0,01 til 0,1, jern - 0,01 til 0,1, organiske stoffer - 0,2 til 1. Galliuminnholdet i disse oppløsninger er 0,01 til 0,03 g/l. Denne oppløsning underkastes en to-trinns karbonisering som f.eks. gjennomføres med karbondioksyd ved en temperatur av 60 til 100°C underkontinuerlig omrøring.

15

20

Bortsett fra karbondioksyd kan oppløsninger som inneholder alkalibikarbonat eller produkter inneholdende karbondioksyd, f.eks. karbonatjoner, benyttes for karbonisering. Slike benyttede produkter kan felles ut etter det andre karboniseringstrinn fra aluminat-alkalioppløsningen.

25

Ved første trinn av karboniseringen overføres oppløsningen av kaustisk alkali til alkalikarbonat, forholdene forandres og betingelsene legges til rette for hydrolysereaksjon av natriumaluminat. Som et resultat av hydrolysen omdannes den oppløselige forbindelse, natriumaluminat, til hydratet av aluminiumoksyd, en forbindelse hvis oppløselighet er lav ved oppløsningens gitte sammensetning og som separeres fra oppløsningen som utfelling.

30

35

Karboniseringen ved det første trinn gjennomføres til en separasjon av 50 til 95 vekt-% av tilstedeværende aluminium i oppløsningen. Deretter filtreres utfellingen av aluminium-

hydroksydet av for å gi en oppløsning som i det vesentlige i g/l inneholder: natriumoksyd - 90 til 130, aluminiumoksyd - 3 til 25, gallium - 0,010 til 0,02, silisiumdioksyd - 0,03, organiske stoffer - 0,010 og klor - 0,3. Denne oppløsning underkastes det andre karboniseringstrinn som gjennomføres til et innhold av natriumbikarbonat i oppløsningen på 10 til 50 g/l. Gallium sammen med aluminium felles ut som alumino-karbonat av alkalimetaller anriket med gallium og som som gjennomsnitt i vekt-% inneholder: alkalimetalloksyder - 27 til 30, aluminiumoksyd - 27 til 30, karbondioksyd - 25 til 30 og gallium - 0,03 til 1. Alumino-karbonatutfellingen inneholdende gallium separeres fra oppløsningen inneholdende alkalibikarbonat, vaskes med vann og blandes med oppløsning inneholdende kaustisk alkali.

Søkeren har funnet at de beste resultater for å oppnå en oppløsning anriket på gallium til 0,05 til 1 g/l oppnås når det benyttes en oppløsning inneholdende fri kaustisk alkali.

Gallium går selektivt i oppløsning og innholdet øker til de ovenfor angitte verdier. Det er ikke tilrådelig å gjennomføre blanding til en konsentrasjon under 0,05 g/l gallium i oppløsningen fordi dette gjør det umulig senere å oppnå oppløsninger hvorfra det vil være lønnsomt å ekstrahere gallium. Å oppnå en konsentrasjon av gallium i oppløsningen på mer enn 1 g/l er kostbart og vanskelig på grunn av et lavt innhold av gallium utfellingen som oppnås etter det andre karboniseringstrinn av aluminat-alkali-oppløsningen. Blandingen gjennomføres best ved en temperatur av 60 til 200°C. Under 60°C er utlutningen av gallium fra utfellingen langsom og ekstraheringen blir kostbar. En gjennomføring av dette ved en temperatur over 200°C medfører et meget stort kraftforbruk og reaksjonshastigheten øker kun i liten grad.

Etter blanding av den galliumholdige aluminiumkarbonat-
utfelling med oppløsning som inneholder kaustisk alkali,
går gallium fra alumino-karbonatutfellingen i oppløsning
5 og aluminium inneholdt i utfellingen som alumino-karbonat
omdannes til hydrat av aluminiumoksyd som kan benyttes som
et sluttprodukt eller et mellomprodukt ved fremgangsmåten
for fremstilling av aluminiumoksyd. Avhengig av betingel-
sene ved fremstillingen inneholder den anrikede oppløsning
10 0,05 til 1 g/l gallium. Denne oppløsning blandes med den
tidligere fremstilte oppløsning inneholdende alkalibikarbo-
nat. Søkeren har fastslått at de beste betingelser for
blanding av disse oppløsninger oppnås når innholdet av
kaustisk alkali i den blandede oppløsning er over 0. Slike
15 oppløsninger synes å være best for fordamping med separering
av sluttproduktet slik som soda og pottaske. Fordi opp-
løsningen som inneholder alkalibikarbonat også omfatter en
viss mengde gallium, gjør den foreslåtte fremgangsmåte
det mulig å benytte i maksimal grad disse mellomprodukter
20 ved aluminiumoksydfremstillingen for å oppnå gallium.

Den blandede oppløsning med et innhold av kaustisk alkali
på over 0 inndampes i fordampningsbatterier der den opp-
varmes til temperaturer av 130 til 200°C og når den når
25 metning med henblikk på konsentrasjonen av salter, blir
alkalimetallsalter slik som natrium-og kaliumkarbonat skilt
ut.

Som et resultat av inndampningen fremstilles det en opp-
30 løsning som i det vesentlige i g/l inneholder: alkalimetall-
karbonater - 600 til 900, aluminiumoksyder - 10 til 50,
alkalimetallsulfater - 20 til 40, klor - 5 til 15 og gallium
- 0,5 til 5.

35 Bortsett fra nevnte forbindelser inneholder oppløsningen
også andre elementer som er tilstede i utgangsråstoffet som
urenheter og fordeles i løpet av malmbehandlingen blant for-
skjellige mellomprodukter.

Den inndampede oppløsning med nevnte sammensetning underkastes rekarbonisering for å oppnå galliumholdig utfelling-galliumkonsentrat. For dette formålet blir karbondioksyd
5 eller en gass inneholdende karbondioksyd ført gjennom oppløsningen ved en temperatur av 60 til 100°C. Karboniseringsprosessen gjennomføres til en konsentrasjon av alkali i oppløsningen lik 30 til 200 g/l, beregnet for natriumbi-karbonat.

10 Når karboniseringen gjennomføres til et alkalibikarbonat-innhold (natrium- og kaliumbikarbonat) på mindre enn 30 g/l, vil ikke hele mengden av gallium fra oppløsningene gå inn i utfellingen. Når innholdet av alkalibikarbonat er over
15 200 g/l overføres natrium- og kaliumforbindelser til utfellingen, massen av utfelling øker og konsentrasjonen av gallium i dette blir lavere.

I rekarboniseringen går gallium over i uoppløselig form og
20 kan skilles ut fra oppløsningen ved filtrering, avsetning eller fortykning. Utfellingen som fremstilles inneholder i det vesentlige i vekt-%: alkalimetallsalter - 10 til 30, aluminiumoksyd - 25 til 40, karbondioksyd - 10 til 30, gallium - 1 til 3 og silisiumdioksyd - 0,1 til 0,5.

25 Konsentratet som fremstilles behandles med en oppløsning inneholdende kaustisk alkali, en slik oppløsning kan være en hvilken som helst av de som benyttes ved aluminiumoksyd- eller soda-produksjon såvel som blandinger av disse. Bortsett fra disse oppløsninger kan brukte elektrolytter be-
30 nyttes for utlutning av gallium fra konsentratet. Avhengig av sammensetningen av konsentratet og oppløsningen som benyttes for behandlingen, er det tilrådelig å justere innholdet av aluminium og kaustisk alkali i oppløsningen.
35 Denne justering kan skje både før behandlingen av konsentratet med oppløsningen og under denne.

Søkeren har funnet at de beste resultater for selektiv

overføring av gallium til alkalisk oppløsning oppnås hvis konsentratet vaskes på forhånd med vann.

- 5 Det vaskede konsentrat anbringes i en oppvarmet beholder sammen med oppløsningen som inneholder kaustisk alkali og omrøres ved en temperatur av 80 til 130°C i 1 til 4 timer. Gallium og noe av aluminiumet går over i oppløsning. Galliuminnholdet i oppløsningen er 2 til 5 g/l. Hvis det er
- 10 nødvendig å justere oppløsningen tilsettes mellomprodukter inneholdende aktiv kalsiumoksyd til oppslemmingen under behandlingen. Oppløsningen som oppnås etter selektiv utlutning av konsentratet inneholder i det vesentlige 10 g/l:
- 15 alkalimetallsalter - 90 til 150, aluminiumoksyd - 50 til 70, gallium - 2 til 5, silisiumdioksyd - 0,01 til 0,05, sulfatsvovel - 1 til 3, klor - 1 til 3 og jern - 0,01 til 0,003.

- Gallium fra denne alkaliske oppløsningen ekstraheres ved
- 20 elektrokjemisk reduksjon på galliumbaserte stoffer. Metallisk gallium separeres f.eks. ved sementering eller elektrolyse. Det er foretrukket å gjennomføre sementering ved hjelp av galliumlegeringer inneholdende aluminium i en mengde på 0,05 til 6 vekt-%. Det er tilrådelig å gjennom-
- 25 føre elektrolyse med en flytende galliumkatode ved en katodestrømtetthet på 0,05 til 1 amp/cm². I begge tilfeller oppnås det metallisk gallium som inneholder 99,90 til 99,95 vekt-% av det ønskede stoff.

30 Eksempel 1

- Aluminat-alkaliutgangsoppløsningen som fremstilles ved behandling av nefelin og som i det vesentlige i g/l inneholder: totalt alkali - 91,2 inkludert kaustisk alkali -
- 35 - 79,6, aluminiumoksyd - 70,1, gallium - 0,02, silisiumdioksyd - 0,03, klor - 0,25, sulfatsvovel - 2,7, organiske stoffer - 0,1, i en mengde på 200 m³, underkastes en to-trinns karbonisering ved en temperatur av 75°C. Oppløsningen

150320

omrøres og en gass inneholdende 14% karbondioksyd føres gjennom oppløsningen.

- 5 Det første karboniseringstrinnet gjennomføres til en innhold av kaustisk alkali på 5 g/l. Etter filtrering oppnås gtdratet av aluminiumoksyd og en oppløsning inneholdende kaustisk alkali. Oppløsningen inneholder i det vesentlige i g/l: totalt alkali - 85 inkludert kaustisk alkali - 4,5, 10 aluminiumoksyd - 4,2, og gallium 0,019. En andel av denne oppløsning underkastes en andre trinns karbonisering inntil et alkalibikarbonatinnhold på 25 g/l. Det oppnås en uttelling som i vekt-% inneholder: natriumoksyd - 26,3, aluminiumoksyd - 28,6, karbondioksyd - 26,1, gallium - 0,059, 15 vann - 16, silisiumdioksyd - 0,2 og en oppløsning inneholdende alkalibikarbonat.

- Den galliumholdige uttelling blandes med den alkaliske oppløsning inneholdende 50 g/l kaustisk alkali. Prosessen 20 gjennomføres ved en temperatur av 60°C i 6 timer inntil et galliuminnhold i oppløsningen på 0,05 g/l. Oppløsningen som fremstilles inneholder i g/l: totalt alkali - 120 inkludert kaustisk alkali - 6,7, aluminiumoksyd - 4 og gallium - 0,07. Denne oppløsning blandes med den ovenfor angitte 25 oppløsning inneholdende 25 g/l alkalibikarbonat for å oppnå et innhold av kaustisk alkali i blandingen på 0,5 g/l og underkastes iondampning. Oppløsningen oppvarmes til 130°C ved føring av oppløsningen gjennom et inndampningsbatteri. Under inndampningen blir natrium- og kaliumkarbonater separert fra oppløsningen. Etter inndamping av oppløsningen 30 inneholder den i det vesentlige i g/l: totalt alkali - 356 inkludert kaustisk alkali - 66,65, aluminiumoksyd - 60,2, gallium - 0,57, silisiumdioksyd - 0,2, sulfatsvovel - 3,48 og klor - 9,5. Denne oppløsning underkastes rekarbonisering ved føring av en gass inneholdende 14% karbondioksyd 35 gjennom en oppløsning oppvarmet til 70°C. Karboniseringen gjennomføres til et innhold av alkalibikarbonat på 30 g/l, beregnet som natriumbikarbonat. Den dannede utfelling,

galliumkonsentrat, inneholder i vekt-%: aluminiumoksyd - 30, galliumoksyd - 1,3, og dette separeres fra oppløsningen ved filtrering og vaskes med vann i filtere.

5

Gallium overføres fra uttellingen til alkalisk oppløsning. Utfellingen overføres under omrøring til en oppvarmet beholder med en oppløsning som i g/l inneholder: totalt alkali- 124 inkludert kaustisk alkali - 88,3, aluminiumoksyd - 5.

10

Oppslemmingen omrøres i 2 timer ved en temperatur av 90°C. Oppløsningen som fremstilles inneholder i g/l: totalt alkali - 144 inkludert kaustisk alkali - 52, aluminiumoksyd - 36 og gallium - 2,0. Gallium ekstraheres fra denne oppløsning ved elektrolyse med en flytende galliumkatode ved en katodestrøm-

15

tetthet på 0,05 amp./cm². Ekstraheringsgraden for gallium er 96%. Det oppnådde metall hadde en renhet på 99,9 vekt-%.

Eksempel 2.

20

Aluminat-alkaliutgangsolpløsningen som ble fremstilt ved behandlingen av nefelin (sammensetningen var den samme som i eksempel 1) ble underkastet to-trinns karbonisering ved en temperatur av 90°C. Oppløsningen ble omrørt og en gass inneholdende 14% karbondioksyd ble ført gjennom den. Det første karboniseringstrinn ble gjennomført til et innhold av kaustisk alkali på 30 g/l. Etter separering av hydratet av aluminium-

25

oksyd ble en del av den gjenværende oppløsning ført gjennom det andre karboniseringstrinn til et innhold av alkalibikarbonat på 50 g/l, beregnet som natriumbikarbonat.

30

Den oppnådde utfellings innhold i vekt-%: natriumoksyd, 27,6; aluminiumoksyd, 30,1; karbondioksyd, 27,4; gallium, 0,027; vann, 18; silisiumdioksyd, 0,23; og en oppløsning inneholdende alkalibikarbonat.

35

Den resulterende galliumholdige utfelling blandes med oppløsningen inneholdende kaustisk alkali og som ble fremstilt som et resultat av kaustifiseringen av oppløsningen inne-

150320

342

holdende alkalibikarbonat. Sammensetningen for oppløsningen som inneholdt kaustisk alkali etter behandling med kalsiumoksyd var i g/l: totalt alkali - 120 inkludert
5 kaustisk alkali - 91, beregnet for natriumoksyd. Prosessen gjennomføres ved en temperatur av 60°C i 9 timer. Konsentrasjonen av gallium i væskefasen i oppslemmingen økes til 0,5 g/l. Oppløsningen som var anriket på gallium blandes med den som inneholder alkalibikarbonat for å oppnå en
10 konsentrasjon av kaustisk alkali i blandingen på 1,3 g/l og inndampes på samme måte som vist i eksempel 1. Etter inndamping av oppløsningen inneholdt den i det vesentlige i g/l: totalt alkali - 376 inkludert kaustisk alkali - 65, aluminiumoksyd - 56,1 og gallium - 1,6 og denne rekarboniseres til et alkalibikarbonatinnhold av 100 g/l, beregnet som
15 natriumbikarbonat, og den resulterende utfelling separeres. Utfellingen vaskes med vann i et filter. Den vaskede utfelling inneholder i vekt-%: aluminiumoksyd - 65, alkali-metalloksyder - 14 og gallium - 1,7.
20
Utfellingen overføres til en oppvarmet beholder og blandes i 3 timer med en oppløsning som i g/l inneholder: totalt alkali - 124 inkludert kaustisk alkali - 76 og aluminiumoksyd - 31. Under blanding blir kalsiumoksyd tilsatt til
25 oppslemmingen i en mengde av 1 mol pr. mol aluminiumoksyd i utfellingen. Konsentrasjonen av gallium i oppløsningen etter utlutning av utfellingen er 4,3 g/l. Gallium ekstraheres fra den resulterende oppløsning ved elektrolyse med en flytende galliumkatode ved en katodestrømtetthet på
30 0,1 amp/cm². Ekstraheringsgraden for gallium er 96%. Metalllet som fremstilles inneholder 99,9% gallium.

Eksempel 3

Aluminat-alkaliutgangsolpløsningen hvis sammensetning er den
35 samme som i eksempel 1, underkastes to-trinns karbonisering for å oppnå et aluminiumoksydhydrat, en galliumholdig utfelling og oppløsninger inneholdende kaustisk alkali og

alkalibikarbonat som vist i eksempel 1.

Den resulterende galliumholdige utfelling blandes med
5 alkalioppløsning inneholdende 50 g/l kaustisk alkali ved
en temperatur av 130°C i 2 timer. Innholdet av gallium
i oppløsningen økes til 1 g/l. Denne oppløsning inndampes
i blandingen med bikarbonatoppløsningen for å oppnå et
innhold av gallium i oppløsningen på 5,6 g/l.

10 Den inndampede oppløsning rekarboniseres som vist i eksempel
1 for å oppnå et konsentrat inneholdende 2,5 vekt-% gallium.
Konsentratet separeres fra oppløsningen ved avsetning og
filtrering av den fortykkede del av oppslemmingen, vaskes
15 med vann i et filter og gallium lutes ut med en kaustisk
oppløsning. For dette formål blir konsentratet blandet med
oppløsningen og oppvarmet til 130°C i 1 time. Etter filtre-
ring av oppslemmingen hadde oppløsningen følgende sammen-
setning i g/l: totalt alkali - 146 inkludert kaustisk
20 alkali - 11,7, aluminiumoksyd - 7 og gallium - 5,2. Denne
oppløsning behandles med kalsiumoksyd for å heve konsentra-
sjonen av kaustisk alkali til 60 g/l. Gallium ekstraheres
fra oppløsningen som oppnås ved sementering med en gallium-
legering inneholdende 0,3 vekt-% aluminium. Metallet som
25 fremstilles ved en ekstraheringsgrad på 93% inneholder
99,95 vekt-% gallium.

Eksempel 4.

30 Den aluminat-alkaliske utgangsolpløsning hvis sammensetning
er den samme som i eksempel 1, underkastes to-trinns kar-
bonisering som vist i eksempel 1.

Den resulterende galliumholdige utfelling blandes med en inn-
dampet oppløsning som i det vesentlige i g/l inneholder:
35 totalt alkali - 356 inkludert kaustisk alkali - 66,65,
aluminiumoksyd - 60,2 og gallium - 0,57. Hydratet av alu-
miniumoksyd som er dannet separeres ved filtrering og det

- oppnås en oppløsning som i g/l i det vesentlige inneholder:
totalt alkali - 156 inkludert kaustisk alkali - 7,2, alumi-
niumoksyd - 3,1 og gallium - 0,76. Denne oppløsning blandes
5 med en oppløsning inneholdende alkalibikarbonat for å oppnå
et innhold av kaustisk alkali i blandingen av oppløsninger
på 1,4 g/l, hvoretter blandingen inndampes og rekarboniseres
som vist i eksempel 1. Galliumkonsentratet separeres fra
oppløsningen og dette inneholder 1,7 vekt-% gallium. Fra
10 nevnte konsentrat blir gallium overført til oppløsning ved
behandling av konsentratet med kalkmelk, slik at hele alka-
liinnholdet i konsentratet overføres til kaustisk alkali.
Kalkmelken fremstilles ved å blande elektrolytten med
kalsiumoksyd etter separering av gallium ved elektrolyse.
15 Den oppnådde oppløsning inneholder i g/l: totalt alkali -
111 inkludert kaustisk alkali - 81, aluminiumoksyd - 30,3 og
gallium - 4,17. Gallium ekstraheres fra denne oppløsning
ved sementering med en galliumlegering inneholdende 0,05
vekt-% aluminium. Ekstraheringsgraden for gallium er 91%.
20 Det oppnådde metall inneholder 99,92 vekt-% gallium.

Eksempel 5.

- Aluminat-alkaliutgangsolpløsningen hvis sammensetning er
den samme som i eksempel 1, behandles som vist i eksempel
25 1 for å oppnå en inndampet oppløsning som i det vesentlige
i g/l inneholder: totalt alkali - 356 inkludert kaustisk
alkali - 66,65, aluminiumoksyd - 60,2 og galliumoksyd -
0,57. Den inndampede oppløsning underkastes oppvarmet
30 til 90°C en rekarboniseringsbehandling med en gass inne-
holdende 10% karbondioksyd. Karboniseringen gjennomføres
til et innhold på 200 g/l bikarbonatforbindelser av alkali-
metaller. Den oppnådde utfelling inneholder i det vesent-
lige i vekt-%: aluminiumoksyd - 65, alkalimetalloksyder -
11 og gallium - 1,3 og dette separeres ved filtrering og
35 behandles med en oppløsning inneholdende 80 g/l kaustisk
alkali. Behandlingen utføres ved en temperatur av 200°C i
0,5 timer. Etter filtrering av oppslemmingen inneholder

oppløsningen i det vesentlige i g/l: totalt alkali -
137 inkludert kaustisk alkali - 6,1, aluminiumoksyd - 2,7
5 og gallium - 3,52. Denne oppløsning justeres med natrium-
oksyd til et innhold av kaustisk alkali på 37 g/l, hvoretter
gallium ekstraheres ved en temperatur av 60°C ved semen-
tering med en galliumlegering inneholdende aluminium i en
mengde på 6 vekt-%. Metallet som fremstilles ved ekstra-
10 heringsgrad på 93% inneholder 99,95 vekt-% gallium.

Eksempel 6.

Aluminat-alkaliutgangsolpløsningen som oppnås ved behandlingen
av nefelin (sammensetningen er den samme som i eksempel 1)
15 behandles slik som vist i eksempel 1 for å oppnå en gallium-
holdig utfelling og en oppløsning inneholdende kaustisk
alkali.

Den galliumholdige utfelling blandes med en oppløsning inne-
20 holdende 30 g/l kaustisk alkali, beregnet som natriumoksyd.
Prosessen gjennomføres ved en temperatur av 150°C.

Nevnte behandling resulterte i et hydrat av aluminiumoksyd
som møtte kravene for sluttproduktet samt en oppløsning som
25 i g/l i det vesentlige inneholdt: totalt alkali - 115 in-
kludert kaustisk alkali - 1,3, aluminiumoksyd - 0,85 og
gallium - 0,19. Denne oppløsning blandes med den som inne-
holdt alkalibikarbonat for i blandingen å oppnå en konsen-
trasjon av kaustisk alkali på 1,2 g/l. Den resulterende
30 oppløsning inndampes ved en temperatur av 130°C ved å føre
denne gjennom et inndampingsbatteri. I løpet av inndampingen
separerer karbonatene av natrium og kalium fra oppløsningen.

Inndampingen gjennomføres før separering av hydroaluminatene
35 av alkalimetallene. Oppløsningen som ble oppnådd inne-
holdt i det vesentlige i g/l: totalt alkali - 371 inkludert
kaustisk alkali - 90,5, aluminiumoksyd - 61,7 og gallium -

5,4, og denne oppløsning underkastes karbonisering ved karbondioksyd.

- 5 Prosessen gjennomføres ved en temperatur av 95°C slik at oppslemmingen med et innhold av kaustisk alkali i oppløsningen på 10 g/l fortykkes, hvoretter den klarede og den fortykkede del separeres og den klarede del karboniseres
- 10 til et innhold av alkalibikarbonat på 60 g/l, beregnet som natriumbikarbonat. Det resulterende konsentrat inneholder i det vesentlige etter vasking i vekt-%: aluminiumoksyd - 71, natriumoksyd - 9,6 og gallium - 3,9.
- 15 Gallium utlutes fra konsentratet med en oppløsning som i g/l inneholder: totalt alkali - 180 inkludert kaustisk alkali - 166. Etter behandling av utfellingen inneholder oppløsningen i det vesentlige i g/l: totalt alkali - 113, inkludert kaustisk alkali - 51, aluminiumoksyd - 31 og
- 20 gallium - 12,1. Gallium ekstraheres fra denne oppløsning ved sementering med en galliumlegering inneholdende aluminium i en mengde på 0,5 vekt-%. Metallet som fremstilles ved en ekstraheringsgrad på 99,0 inneholder 99,91 vekt-% gallium.

25

30

35

P a t e n t k r a v

5 1. Fremgangsmåte for ekstrahering av gallium fra
alkaliske aluminatoppløsninger ved fremstilling av alumi-
niumoksyd fra aluminiumholdige malmer med høyt silisium-
innhold, omfattende totrinnskarbonisering av oppløsningene
under omrøring og fremstilling av hydratet av aluminium-
10 oksyd, en galliumholdig utfelling og oppløsninger inne-
holdende kaustisk- og bikarbonat-alkali, med etterfølgende
separering av gallium fra den galliumholdige utfelling,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den galliumholdige
utfelling blandes med en oppløsning inneholdende kaustisk
15 alkali til en galliumkonsentrasjon i oppløsningen lik 0,05
til 1 g/l , den resulterende utfelling frasepareres og der-
etter blandes den galliumrike oppløsningen med en bikarbo-
nat-holdig løsning, blandingen av løsninger underkastes en
inndampning og forbindelser av alkalimetaller frasepareres
20 og den inndampede oppløsning rekarboniseres for å oppnå en
oppløsning inneholdende alkalimetallsalter samt et gallium-
konsentrat hvorfra metallisk gallium ekstraheres ved over-
føring til en alkalisk oppløsning og etterfølgende elek-
trokjemisk reduksjon.

25 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den galliumholdige utfelling blandes
med en oppløsning inneholdende kaustisk alkali ved en
temperatur av 60 - 200°C.

30 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den inndampede oppløsning rekarboniseres
for å oppnå et galliumkonsentrat til innholdet av alkali-
bikarbonat er blitt på 30 - 200 g/l, beregnet som natrium-
35 bikarbonat.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at galliumkonsentratet vaskes med vann før
ekstraksjon av gallium fra dette.

150320

20

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at gallium ekstraheres fra den alkaliske
løsningen ved elektrokjemisk reduksjon under anvendelse
5 av stoffer som er basert på gallium.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at ved ekstrasjon av gallium fra den
alkaliske oppløsning ved sementering anvendes en gallium-
10 legering inneholdende aluminium.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at ved ekstrahering av gallium fra den
alkaliske oppløsning ved elektrolyse anvendes en væske-
15 formig galliumkatode ("gallium pool cathode").

20

25

30

35