

Brevet N° **8766**
du **19 JAN. 1990**
Titre délivré - **8 OCT. 1991**

2 GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

19.7.91
cf. A8 au

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

COMMUNAUTÉ ECONOMIQUE EUROPÉENNE (CEE) (2)

Bâtiment Jean Monnet
Plateau du Kirchberg (3)

2920 LUXEMBOURG

dépose(nt) ce **19 JAN. 1990** (4)

à **10.00** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
Verfahren zur Abtrennung und Aufkonzentrierung von Gallium aus einer wäßrigen Lösung, die Gallium zusammen mit Aluminium, Zink und/oder Kupfer enthält (5)

2. la description en langue allemande de l'invention en trois exemplaires:

3. huit planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le **19 JAN. 1990**;

5. la délégation de pouvoir, datée de le

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)

KIRGIOS Ioannis, Erlenweg 7, D-5047 WESSELING/BERZDORF
SCHÜGERL Karl, Annumer Kirchstraße 31, D-3005 HEMMINGEN 4
DEGENER Wolfgang, Sieben Hügel 5, D-4800 BIELEFELD 1

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de déposée(s) en (8)

le (9)

sous le N° (10)

au nom de (11)

élit(élient) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg La Commission des Communautés européennes, DG XIII C/1, 2920 LUXEMBOURG (12)

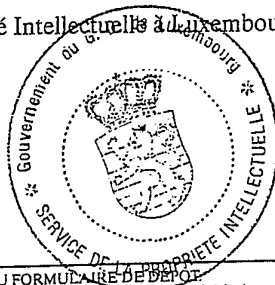
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (13)

Le déposant / mandataire: (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

A. STRUB, Fondé de pouvoir
La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: **19 JAN. 1990**

à **10.00** heures



Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

Fo 2262

Verfahren zur Abtrennung und Aufkonzentrierung
von Gallium aus einer wäßrigen Lösung, die Gallium
5 zusammen mit Aluminium, Zink und/oder Kupfer enthält

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Auf-
konzentrierung von Gallium aus wäßrigen Lösungen, die Gallium
10 zusammen mit Aluminium, Zink und/oder Kupfer enthalten, durch
Reaktionsextraktion mittels Flüssigmembranemulsionen, das die
Erzeugung konzentrierter Galliumlösungen hoher Reinheit, die
mehr als 10 g/l Gallium als Galliumhalogenid enthalten, aus
galliumhaltigen Ausgangslösungen mit nicht mehr als 5 g/l
15 Gallium erlaubt.

Hochreines Gallium und Galliumverbindungen finden hauptsäch-
lich in der Elektronikindustrie zunehmende Anwendung. Als
Halbleiterwerkstoffe haben sich dotiertes Galliumarsenid,
20 Galliumphosphid und Galliumarsenidphosphit als besonders
geeignet erwiesen. Weiterhin kann Galliumarsenid bei der
Konstruktion von Lasern und Solarzellen eingesetzt werden.
Eine weitere Einsatzmöglichkeit bietet sich in der in Entwick-
lung befindlichen Anwendung von Supraleitern auf Galliumbasis.

25 Gallium kommt in den zur Verfügung stehenden Mineralien in nur
sehr geringer Konzentration von 0,001% (Bauxit) bis maximal
1,8% (Germanit) vor. Es ist zumeist mit Zink, Aluminium und/
oder Kupfer vergesellschaftet. Die geringen Konzentrationen
30 der Erze stellen an ein Verfahren zur Gewinnung von Gallium
daher besondere Ansprüche bezüglich der Selektivität der
Stofftrennung und der Möglichkeit einer Aufkonzentrierung.

Gallium fällt bei der Aufarbeitung von Bauxit sowie Zink und
35 Germanium enthaltenden Erzen an (vgl. "Ullmanns Encyklopädie

der Technischen Chemie", Band 11 (1986), S. 753). Die Gallium-
abtrennung und Aufkonzentrierung erfolgt im allgemeinen im
sogenannten Pechiney-, Alcoa- oder Reynolds-Prozeß (vgl. US-PS
3 890 427. Alle diese Prozesse beruhen auf der Abtrennung des
5 Aluminiums durch Fällung. Aus den verbleibenden Lösungen
werden das Gallium und Reste des Aluminiums mittels Kohlen-
dioxid als Hydroxide gefällt. Das Aluminium und Gallium ent-
haltende Hydroxid wird in Natronlauge gelöst und der Elek-
trolyse zugeführt. Des weiteren fällt eine Gallium in geringer
10 Konzentration enthaltene Lösung als Kreislaufslauge des Bayer-
Prozesses an.

Die hydrometallurgische Abtrennung des Galliums erfolgt bisher
aus salzsauren Lösungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion (vgl.
15 M.L. Good, F.F. Holland, "J. Inorg. Nucl. Chem.", 26 (1964),
Seite 321, und T. Sato, T. Nakamura, S. Ishikawa, "Solv. Extr.
I. Exch." 2 (1984), Seite 2019). Es ist auch bereits bekannt,
für die Extraktion von Gallium Tributylphosphat, Triarylphos-
phin, Trioctylphosphinoxid, Kronenäther oder Dihexylsulfid als
20 Extraktionsmittel zu verwenden (vgl. V.P. Judin, R.G. Bautis-
ta, "Metall. Trans. B.", 17B (2), 1986, Seite 259; A.M. Rez-
nik, L.A. Zekel, "Zh Neorg. Khim." 24 (4), 1979, Seite 1025;
Y. Amashji, T. Matsushita, M. Wada, T. Shono, "Chem. Lett." 1
(1988), Seite 43; Y. Hasegawa, T. Shimada, M. Niitsu, "J.
25 Inorg. Nucl. Chem." 42 (10), 1980, Seite 1487; H. Koshima, H.
Onishi, "Analyst (London)" 111 (11) (1986), 1261; und Y. Baba,
H. Nakamura, K. Inoue, "J. Chem. Eng. Jpn." 19 (6), 1986,
Seite 497).

30 Die damit erzielbaren Ausbeuten an hochreinem Gallium sind
jedoch unzureichend, insbesondere ist die vollständige Abtren-
nung von Aluminium, Zink oder Kupfer ungenügend, wenn diese in
hohem Überschuß gegenüber Gallium vorliegen.

35 Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zu finden,

mit dessen Hilfe es möglich ist, Gallium aus wäßrigen Lösungen, die Gallium zusammen mit Aluminium, Zink und/oder Kupfer enthalten, auf noch wirksamere Weise abzutrennen und aufzukonzentrieren.

5

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst werden kann durch die Abtrennung und Aufkonzentrierung des Galliums in einem multiplen Emulsionssystem unter Verwendung von sekundären Aminen als selektiv transportierender Reaktionskomponente. Das heißt, wenn die Aluminium und Gallium neben anderen Schwermetallen enthaltenden Hydroxide (beispielsweise aus der Bauxitaufarbeitung nach Pechiney) oder Erze mit salzsaurer Lösung gelaugt werden, kann eine Galliumabtrennung und Aufkonzentrierung durchgeführt werden durch Reaktionsextraktion mittels Flüssigmembranemulsionen. Dabei erhält man konzentrierte Galliumlösungen mit hoher Reinheit.

10

15

Dieses Verfahren umfaßt eine Kombination der folgenden Maßnahmen:

20

a) galliumhaltige Lösungen werden mit Salzsäure angesäuert bzw. galliumhaltige Rückstände werden in Salzsäure aufgelöst,

b) die Extraktion erfolgt aus Lösungen mit mindestens 4, vorzugsweise 4 bis 6 Mol/l Salzsäure,

25

c) für die Extraktion wird eine ein sekundäres Amin und ein säurebeständiges oligomeres und nichtionisches Tensid mit einem HLB > 3 und einer Molmasse > 400 g/Mol, vorzugsweise Polyisobutylen-Polybernsteinsäureanhydrid-Polyamin enthaltende Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion) in einem Extraktor in der galliumhaltigen Lösung dispergiert, wobei ein Volumenverhältnis von galliumhaltiger salzsaurer Lösung zu W/O-Emulsion von 30:1 bis 10:1 gewählt wird.

30

d) die W/O-Emulsion wird aus einem vorwiegend aliphatischen Lösungsmittel mit hohem Flammpunkt, vorzugsweise Kerosin, mit dem gelösten sekundären Amin und Polyamin und Wasser

35

mit einer Wasserstoffionenkonzentration $\leq 0,01$ Mol/l im Volumenverhältnis 2:3 bis 3:2 in einem Homogenisator hergestellt,

- 5 e) die W/O -Emulsion wird von der von Gallium befreiten Lösung abgetrennt und in einem elektrischen Wechselfeld mit 0,5-8 kV/cm als Feldstärke und einer Frequenz > 50 Hz zwischen zwei zweifach isolierten, koaxialen Elektroden gespalten, und
- 10 f) die freigesetzte, galliumreiche Wasserphase wird abgetrennt und die regenerierte organische Phase mit unbeladenem oder teilbeladenem Wasser mit einer Wasserstoffionenkonzentration $< 0,01$ Mol/l wird erneut emulgiert.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung und Aufkonzentrierung von Gallium aus einer wäßrigen Lösung, die Gallium zusammen mit Aluminium, Zink und/oder Kupfer enthält, das durch die Kombination der folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:

- 20 a) Herstellung einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion) aus einer neutralen oder alkalischen wäßrigen Phase und einer eine öllösliche Reaktionskomponente enthaltenden organischen Phase in einem Homogenisator in einem Volumenverhältnis von wäßriger Phase zu organischer Phase von 2:3 bis
- 25 3:2,
- b) Dispergieren der W/O-Emulsion in der Gallium enthaltenden wäßrigen Lösung, die auf mindestens 4 Mol/l HCl eingestellt worden ist, in einem Extraktor in einem Volumenverhältnis
- 30 von wäßriger Lösung zu W/O-Emulsion von 30:1 bis 10:1 bis zur Erzielung von W/O-Emulsions-Tröpfchen mit einem Durchmesser von ≤ 1 mm;
- c) Abtrennung der W/O-Emulsion von dem wäßrigen Kontinuum und
- 35 Durchführung einer Emulsionsspaltung in einem Reaktor mit

koaxialen, zweifach isolierten Elektroden in einem angeleg-
ten Hochspannungswechselfeld mit einer Feldstärke von
mindestens 0,5 kV/cm und einer Frequenz von mehr als 50 Hz
unter Rückführung des ungespaltenen Anteils der W/O-Emul-
sion in die Stufe (b),

d) Abtrennung der elektrokoaleszierten organischen Phase der
W/O-Emulsion in einem Gravitationsabscheider und Rückfüh-
rung derselben in die Stufe (a).

10

Wahlweise erfolgt die Weiterverarbeitung der elektrokoales-
zierten galliumhaltigen wäßrigen Abstreifphase der W/O-Emul-
sion durch Solventextraktion, Rückextraktion mit Wasser oder
einer Natriumhydroxidlösung und Elektrolyse der dabei erhal-
tenen wäßrigen Lösung zur Gewinnung von Gallium sowie ggfs.
Zonenschmelzen zur weiteren Reinigung derselben.

15

Mit den Laugungslösungen des Bayer-Prozesses sind für eine
hydrometallurgische Galliumgewinnung gemäß der vorliegenden
Erfindung ideale Lösungen vorgegeben. Es können aber auch
salzsaure Laugungslösungen galliumhaltiger Erze erfindungsge-
mäß verarbeitet werden. Durch Verwendung einer speziellen
Flüssigmembranemulsion gemäß der Erfindung kann Gallium auch
bei hohen Überschüssen von Aluminium, Zink und/oder Kupfer mit
guter Selektivität abgetrennt und durch anschließende Elektro-
lyse und Zonenschmelzen gereinigt werden.

20

Die erfindungsgemäße Verwendung einer speziell komponierten
W/O-Emulsion als disperse Phase eines extraktionsanalogen
Prozesses ermöglicht eine simultane Extraktion und Aufkonzent-
rierung von Gallium als anionischer Halogenidkomplex (vgl.
die weiter unten folgenden Beispiele 1 und 3). Das Gallium
kann von Aluminium vollständig abgetrennt werden. Auch bei 40-
fachem Überschuß von Zink oder Kupfer wird Gallium bevorzugt
transportiert (vgl. die weiter unten folgenden Beispiele 3, 4

35

und 5).

Typische Ausgangslösungen weisen einen Galliumgehalt von 100 bis 300 ppm und einen Zinkgehalt von 5 bis 6 g/l neben anderen
5 Elementen auf. In der letzten Verfahrensstufe des erfindungsgemäßen Prozesses ergibt sich somit eine mehr als 10 g/l Gallium als Galliumhalogenid enthaltende Lösung. Die in dem erfindungsgemäßen Prozeß eingesetzten organischen Reaktionskomponenten und Lösungsmittel können mit hoher Ausbeute zurückgewonnen und dem Prozeß wieder zugeführt werden.
10

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen.

15 Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Es zeigen:

20 Figur 1 eine schematische Darstellung der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten W/O-Emulsion in der Stufe (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens;

25 Figur 2 eine schematische Darstellung des Ablaufs des erfindungsgemäßen Extraktionsprozesses;

30 Figur 3a, 3b und 3c eine schematische Darstellung einer Elektrokoaleszenzanlage, wie sie zur Durchführung der Stufe (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendbar ist, bzw. eine Darstellung der verwendbaren verschiedenen Reaktoren bzw. eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäß verwendbaren Emulsionsspalters mit zusätzlicher Schlaufe zur Rückführung abgeschiedener Wasserphase;

35 Figur 4 die Galliumextraktion im multiplen Emulsionssystem

gemäß der Erfindung bei variierender Carrier-Konzentration;

5 Figur 5 die Galliumextraktion gemäß der Erfindung bei variierender Säurekonzentration;

Figur 6 die Galliumextraktion gemäß der Erfindung aus einer kupferhaltigen Lösung;

10 Figur 7 die Galliumextraktion gemäß der Erfindung aus einer zinkhaltigen Lösung;

15 Figur 8a und 8b die Selektivität und den Trennfaktor der Galliumextraktion gemäß der vorliegenden Erfindung;

Figur 9 die Selektivität der Galliumextraktion aus der Abstreiflösung;

20 Figur 10 den Verlauf der kontinuierlichen Emulsionsspaltung ohne Rückführung der koaleszierten Wasserphase;

Figur 11 den Verlauf einer diskontinuierlichen Emulsionsspaltung; und

25 Figur 12 den Verlauf einer kontinuierlichen Emulsionsspaltung mit und ohne Rückführung der koaleszierten wäßrigen Phase.

30 In der vorliegenden Beschreibung der Erfindung und in den beiliegenden Zeichnungen werden die folgenden Abkürzungen und Definitionen verwendet:

bd Anteil der abgespaltenen Wasserphase
bsm mittlere Spaltungsgeschwindigkeit der Emulsion in ml/min
35 c_i Konzentration in mg/kg

F_V Volumenstrom in ml/min

V_R Volumen in ml

Restanteil $F = \frac{\text{Raffinatkonzentration}}{\text{Ausgangskonzentration}}$

5

Anreicherung: $\frac{\text{Konzentration in der Ausgangslösung}}{\text{Konzentration in der Emulsion}}$

10 Selektivität $S = \frac{(c_{Ga,0} - c_{Ga,t})}{(c_{Zn,0} - c_{Zn,t}) + (c_{Cu,0} - c_{Cu,t}) + (c_{Ga,0} - c_{Ga,t})}$

15 Bei den erfindungsgemäß verwendeten Chemikalien handelt es sich um folgende:

Kerosin: Exsol D 80 der Firma Esso AG, Siedebereich 180 - 240°C, Aromatengehalt 1%

20 Paranox 100: Polyisobutylene-Bernsteinsäureanhydrid-Polyamin der Firma Exxon, Spezifikation: technisch, M 731 g/Mol, HLB > 4

25 Paranox 107: Polyisobutylene-Bernsteinsäureanhydrid-Polyboran-Polyamin der Firma Exxon, Spezifikation: technisch, M 834 g/Mol, HLB > 4

30 Amberlite LA-2: N-Lauryl-N-trialkylaminmethylamin der Firma Rohm & Haas, Spezifikation; technisch, M 351 - 393 g/Mol

Span 80: Sorbitanmonooleat, Serva, Spezifikation: technisch, M 428 g/Mol, HLB ~ 4,3

35 Acorga P 5100: 5-Nonyl-Salicylaloxin, Acorga Corp. Ltd., Spezifikation: technisch, M unbekannt.

Bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einer ersten Verfahrensstufe, die in Figur 1 dargestellt ist, aus einer mit einem sekundären Amin (z.B. Amberlite LA-2) und einem nicht-ionischen Tensid (z.B. Paranox 100 oder Paranox 107) dotierten organischen Phase und einer neutralen oder alkalischen Wasserphase eine W/O-Emulsion hergestellt.

Der Emulgierung 1 folgt (siehe Figur 2) ein Extraktor 2, in dem die Emulsion in einer galliumhaltigen Lösung dispergiert wird, die zuvor auf einen Säuregehalt von mindestens 4 Mol/l HCl, vorzugsweise 4 bis 6 Mol/l HCl, eingestellt worden ist. Die Emulsion wird so dispergiert, daß sich Emulsionströpfchen mit einem Durchmesser von maximal 1 mm ergeben.

Nach einer Verweilzeit von maximal 4 Minuten im Extraktor wird die W/O-Emulsion vom wäßrigen Kontinuum getrennt und der Emulsionsspaltung 3 zugeführt.

Die Emulsionsspaltung wird elektrostatisch induziert und mit Wechselfeldern mit einer Feldstärke von mindestens 0,5 kV/cm und einer Frequenz von > 50 Hz, vorzugsweise > 1 kHz in einem Reaktor mit koaxialen, zweifach isolierten Elektroden durchgeführt. Der Reaktor ist durchschlagfest und weist eine Rückführung für ungespaltene Emulsion und wahlweise eine Rückführung für einen Anteil der koaleszierten Wasserphase zum Zwecke der Koaleszenzbeschleunigung auf (vgl. Figur 3). Die Volumenströme der frischen Emulsion, der Rückführung der ungespaltenen Emulsion und der koaleszierten Wasserphase sind wie 1:1:0,01 bis 1:10:0,5 zu wählen.

Nach der Spaltung der W/O-Emulsion kann die konzentrierte galliumhaltige Abstreifphase der Emulsion weiterverarbeitet werden.

Die organische Phase der Emulsion wird der Emulsionsherstellung wieder zugeführt und erneut emulgiert (vgl. das weiter unten folgende Beispiel 7).

5 Die Selektivität der Extraktion kann durch einen zweistufigen Prozeß drastisch erhöht werden. Die Verweildauer der Emulsion im Extraktor wird erhöht, bis die Abstreifphase ebenfalls 4 Mol/l HCl aufweist, wobei dieser Zustand nach 8 Minuten eintritt.

10

Aus der durch Elektrokoaleszenz erhaltenen galliumhaltigen Abstreiflösung kann dann mit einer den obengenannten Carrier enthaltenen, organischen Phase eine Solventextraktion durchgeführt werden. Für die Rückextraktion wird Wasser oder eine
15 wäßrige Natriumhydroxidlösung verwendet. Die Selektivität der Extraktion erreicht dadurch einen Wert von 0,95 (vgl. das weiter unten folgende Beispiel 6).

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.
20

In allen Beispielen enthielten die vorgelegten Laugungslösungen, wenn nichts anderes angegeben ist, 160 ppm Gallium (Ga) und 6 Mol/l HCl. Es wurde ein Phasenvolumenverhältnis von
25 galliumhaltiger Laugungslösung zu W/O-Emulsion von 20:1 eingestellt. Die Extraktion wurde in einem diskontinuierlichen Rührkessel mit Strömungsbrecher und Turbinenrührer durchgeführt. Die Phasen wurden mit 250 U/min des Rührers durchgemischt.

30

Dargestellt ist in allen Fällen, wenn nichts anderes angegeben ist, der Restanteil F gemäß der obigen Definition der extrahierbaren Metalle als Funktion der Kontaktzeit der Phasen.

35 Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten W/O-Emulsion

erfolgt gemäß Figur 1, in der bedeuten:

M = Homogenisator (wahlweise Rotor/Stator oder statischer Homogenisator)

5 OP = organische Phase

WP = wäßrige Phase

d = Durchmesser der emulgierten organischen Flüssigkeitströpfchen.

10 Der Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Figur 2 schematisch dargestellt.

Die Figur 3a zeigt eine erfindungsgemäß verwendbare Elektrokoaleszenzanlage in schematischer Darstellung, worin bedeuten:

15

E = Emulsionsspalter $V = 300 \text{ cm}^3$, $F_{V\max} = 300 \text{ ml/min}$

S = Gravitationsabscheider $V = 1800 \text{ cm}^3$, Querschnittsfläche
A = $0,035 \text{ m}^2$

20 R = Emulsionsrückführung

P_1 = Emulsionsförderpumpe

P_2 = Emulsionsumwälzpumpe

P_3 = Förderpumpe für koaleszierte organische Phase

M_S = Ablassventil für koaleszierte wäßrige Phase

25

Die Isolation des Emulsionsspaltes bestand aus Rizinusöl und Glas (wahlweise PVDF = Polyvinylidenfluorid).

30 Figur 3b zeigt in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbare Reaktoren zur Durchführung der Emulsionsspaltung, wobei erfindungsgemäß vorzugsweise ein Reaktor mit koaxialer Elektrodenanordnung (rechtes Bild) gewählt wird.

35 Figur 3c zeigt einen erfindungsgemäß verwendbaren Emulsionsspalter mit zusätzlicher Schlaufe zur Rückführung abgeschiede-

ner Wasserphase, worin bedeuten:

EM = Emulsion (W/O)

F_{V1} = Volumenstrom, frische Emulsion

5 F_{V2} = Volumenstrom, vorgespaltene Emulsion

F_{V3} = Volumenstrom, koaleszierte Dispers(Wasser)-Phase

Beispiel 1

10 Einfluß der Carrierkonzentration auf die Galliumextraktion

Die eingesetzte W/O-Emulsion bestand aus 0,9 Vol.% Paranox 100 und Amberlite LA-2 in der in Figur 4 angegebenen Konzentration und zum Rest aus Kerosin als organischer Phase sowie aus Wasser als kontinuierlicher Phase.

15

In Figur 4 sind die bei der Durchführung dieser Versuche erzielten Ergebnisse graphisch dargestellt.

20 Beispiel 2

Extraktion aus Lösungen mit verringertem Säuregehalt

Die erforderliche Chloridkonzentration wurde durch Zugabe von Ammoniumchlorid eingestellt. Der pH-Wert der Lösung wurde auf den Wert 0 eingestellt. Der Galliumrestanteil kann ebenfalls durch Extraktion stark vermindert werden.

25

Die eingesetzte W/O-Emulsion bestand zu 0,9 Vol.% aus Paranox 100, zu 2 Vol.% aus Amberlite LA-2 und zum Rest aus Kerosin als organischer Phase und aus Wasser als kontinuierlicher Phase.

30

Die bei der Durchführung dieser Versuche erzielten Ergebnisse sind in Figur 5 graphisch dargestellt.

35

Beispiel 3

Galliumextraktion aus kupferhaltiger Lösung

5

Die eingesetzte galliumhaltige Lösung enthielt zusätzlich 100 bzw. 6000 ppm Kupfer. Die Konzentration der Metalle nach 8-minütiger Extraktion wurde nach dem Spalten der W/O-Emulsion wie folgt ermittelt:

10

$c_{0,Cu} = 100 \text{ ppm}$	$c_{Ga} = 6000 \text{ ppm}$	Anreicherung: 37.5
	$c_{Cu} = 222 \text{ ppm}$	Anreicherung: 2.2

15

$c_{0,Cu} = 6000 \text{ ppm}$	$c_{Ga} = 6000 \text{ ppm}$	Anreicherung: 37.5
	$c_{Cu} = 7000 \text{ ppm}$	Anreicherung: 1.2

20

Die eingesetzte W/O-Emulsion bestand zu 0,9 Vol.% aus Paradox 100, zu 2 Vol.% aus Amberlite LA-2 und zum Rest aus Kerosin als organischer Phase und aus Wasser als kontinuierlicher Phase.

Die bei der Durchführung dieser Versuche erzielten Ergebnisse sind in Figur 6 graphisch dargestellt.

25

Beispiel 4

Galliumextraktion aus zinkhaltiger Lösung

30

Die eingesetzte galliumhaltige Lösung enthielt zusätzlich 6000 ppm Zink. Die Konzentration der Metalle wurde nach 8-minütiger Extraktion nach dem Spalten der W/O-Emulsion wie folgt ermittelt:

35

$c_{0,Zn} = 6000 \text{ ppm}$	$c_{Ga} = 6100 \text{ ppm}$	Anreicherung: 37.5
	$c_{Cu} = 2700 \text{ ppm}$	Anreicherung: 0.45

Die eingesetzte W/O-Emulsion bestand zu 0,9 Vol.% aus Paradox 100, zu 2 Vol.% aus Amberlite LA-2 und zum Rest aus Kerosin als organischer Phase sowie aus Wasser als kontinuierlicher Phase.

Die bei der Durchführung dieser Versuche erzielten Ergebnisse sind in Figur 7 graphisch dargestellt.

10 Beispiel 5

Selektivität der Galliumextraktion in Gegenwart von Zink und Kupfer im Überschuß

15 Wegen der mit zunehmender Extraktionszeit abnehmenden Selektivität des Transports wurde unter Berücksichtigung des Beispiels 1 eine maximale Kontaktzeit zwischen 2,5 und 4 min im Gegenstromextraktor gewählt.

20 Die bei der Durchführung dieser Versuche erzielten Ergebnisse sind in den Figuren 8a und 8b dargestellt, wobei erstere die Selektivität und letztere den Trennfaktor jeweils abhängig von der Zeit zeigt. Die obere Kurve in Figur 8b bezieht sich auf Kupfer, die untere auf Zink.

25 Beispiel 6

Selektivität der Galliumextraktion aus der freigesetzten Abstreifphase der W/O-Emulsion

30 Gallium wurde aus einer mit Gallium angereicherten Abstreiflösung mit Selektivitäten >95% extrahiert.

35 Die Ausgangskonzentrationen an Zink und Kupfer betragen jeweils 120 ppm.

Die bei der Durchführung dieser Versuche erzielten Ergebnisse sind in der Figur 9 graphisch dargestellt, wobei die Selektivität über der Zeit aufgetragen ist.

5

Beispiel 7

Regenerierung der organischen Phase der W/O-Emulsion durch Elektrokoaleszenz

10

Verwendeter Reaktor: $V_r = 300$ ml, koaxiale Elektroden aus Aluminium

Isolation: Rizinusöl, Glas, Isolationsdicke < 3 mm

15

Verwendete W/O-Emulsion: 0,9 Vol.% Paranox 100, 2 Vol.% Amberlite LA-2, Rest Kerosin als organische Phase in Wasser als kontinuierlicher Phase

20

Parameter: $F_V = 130$ ml/min (Emulsion), 1 kV/cm, 1 kHz

Die bei der Durchführung dieser Versuche erzielten Ergebnisse sind in den Figuren 10, 11 und 12 dargestellt. Figur 10 zeigt zwei Kurven für die kontinuierliche Emulsionsspaltung ohne Rückführung der koaleszierten Wasserphase, nämlich eine ohne Metall in der Strippingphase (untere Kurve) und eine mit 6g/l Metall (obere Kurve). Die diskontinuierliche Emulsionsspaltung gemäß Figur 11 wurde bei $E = 8$ kV/cm und $f = 50$ Hz und einer Konzentration an Amberlite LA-2 von 2 Vol.% durchgeführt (die untere Kurve ist eine Vergleichskurve ohne LA-2), während die kontinuierliche Emulsionsspaltung mit und ohne Rückführung der koaleszierten wäßrigen Phase gemäß Figur 12 bei 2 kV/1 kHz und $F_V = 50$ ml/min durchgeführt wurde unter Verwendung einer W/O-Emulsion mit 1,75 Vol.% Span 80, 5 Vol.% Ac P 5100, Rest Kerosin als organischer Phase und 40% 2 N HCl als kontinuierli-

25
30
35

cher Phase. Im linken Teil der Figur 12 sind die Verhältnisse ohne Rückführung und im rechten Teil mit Rückführung dargestellt. Die mit Sternchen bezeichneten Felder betreffen den Fall eines veränderten Felds.

ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Abtrennung und Aufkonzentrierung von Gallium
5 aus einer wäßrigen Lösung, die Gallium zusammen mit Aluminium,
Zink und/oder Kupfer enthält, gekennzeichnet durch die Kombi-
nation der folgenden Merkmale:
- 10 a) Herstellung einer Wasser-in-Öl Emulsion (W/O-Emulsion) aus
einer neutralen oder alkalischen wäßrigen Phase und einer
eine öllösliche Reaktionskomponente enthaltenden organi-
schen Phase in einem Homogenisator in einem Volumenverhält-
nis von wäßriger Phase zu organischer Phase von 2:3 bis
3:2,
- 15 b) Dispergieren der W/O-Emulsion in der Gallium enthaltenden
wäßrigen Lösung, die auf mindestens 4 Mol/l HCl eingestellt
worden ist, in einem Extraktor in einem Volumenverhältnis
20 von wäßriger Lösung zu W/O-Emulsion von 30:1 bis 10:1 bis
zur Erzielung von W/O-Emulsions-Tröpfchen mit einem Durch-
messer von \leq 1 mm;
- c) Abtrennung der W/O-Emulsion von dem wäßrigen Kontinuum und
25 Durchführung einer Emulsionsspaltung in einem Reaktor mit
koaxialen, zweifach isolierten Elektroden in einem angeleg-
ten Hochspannungswechselfeld mit einer Feldstärke von
mindestens 0,5 kV/cm und einer Frequenz von mehr als 50 Hz
unter Rückführung des ungespaltenen Anteils der W/O-Emul-
sion in die Stufe (b),
- 30 d) Abtrennung der elektrokoaleszierten organischen Phase der
W/O-Emulsion in einem Gravitationsabscheider und Rückfüh-
rung derselben in die Stufe (a).
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die

elektrokoaleszierte galliumhaltige wäßrige Abstreifphase der W/O-Emulsion durch Solventextraktion, Rückextraktion mit Wasser oder einer Natriumhydroxidlösung und Elektrolyse der dabei erhaltenen wäßrigen Lösung zur Gewinnung von Gallium
5 sowie ggfs. Zonenschmelzen zur weiteren Reinigung desselben weiterverarbeitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als öllösliche Reaktions-Komponente ein sekundäres Amin
10 (Carrier) kombiniert mit einem nicht-ionischen Tensid (Emulgator) verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als öllösliche Reaktions-Komponente ein sekundäres Amin, vorzugsweise 5 bis 100 mMol/l N-Lauryl-N-trialkylmethylamin (Carrier)
15 kombiniert mit einem säurebeständigen oligomeren und nicht-ionischen Tensid mit einem HLB > 3 und einer Molmasse > 400 g/Mol, vorzugsweise Polyisobutylene-Polybernsteinsäureanhydrid-Polyamin (Emulgator) verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Phase der W/O-Emulsion eine Wasserstoffionenkonzentration von $\leq 10^{-2}$ Mol/l, vorzugsweise $\leq 10^{-6}$ Mol/l aufweist.
20

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweildauer der Emulsion im Extraktor so gewählt ist, daß die Innenphase der Emulsion mindestens 4
25 Mol/l HCl erreicht.

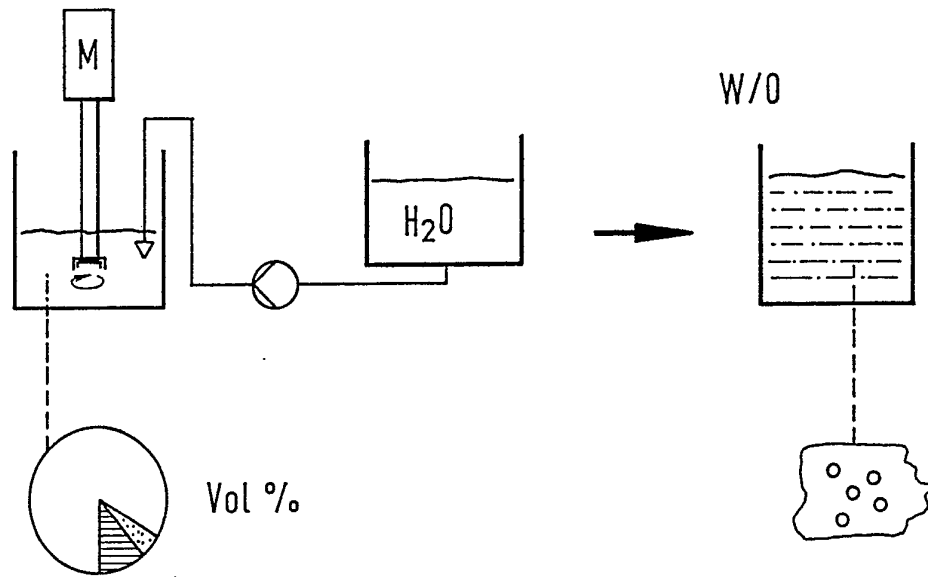
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrokoaleszierte wäßrige Phase der W/O-Emulsion nach der Emulsionsspaltung einer Solventextraktion unter Verwendung von mindestens 100 mMol/l N-Lauryl-N-trialkylmethylamin in einem
30 vorwiegend aliphatischen Lösungsmittel mit hohem Flammpunkt,

vorzugsweise in Kerosin als Extraktionsmittel unterworfen wird und daß das Raffinat in die Stufe (a) zurückgeführt wird.

5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gallium enthaltenden wäßrigen Lösung vor Durchführung der Extraktion in dem Extraktor 0,1 bis 1 Mol/l HCl und 3 bis 4 Mol/l Alkali- oder Erdalkalichlorid zugesetzt werden.

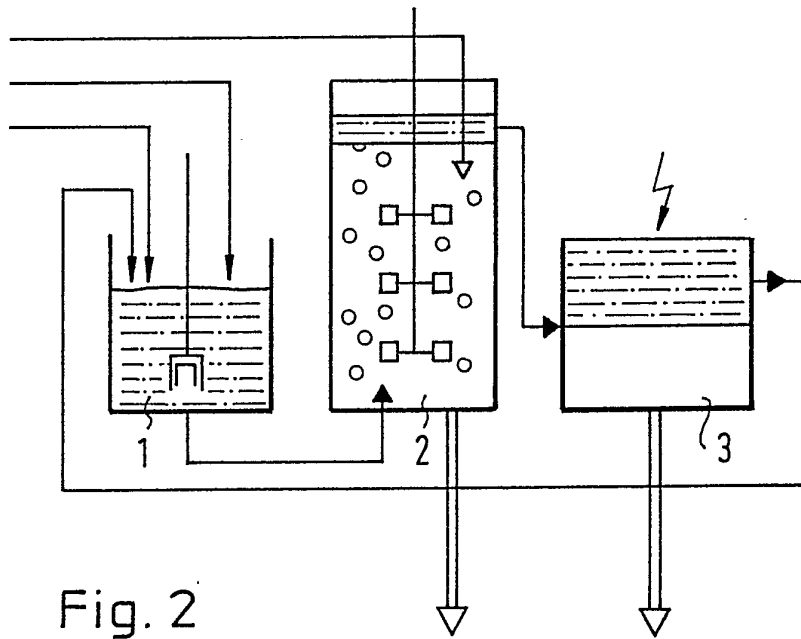
10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Emulsionsspaltung in der Stufe (c) ein Teilstrom der elektrokoaleszierten wäßrigen Phase der W/O-Emulsion in den Reaktor in der Stufe (c) zurückgeführt und in der zu spaltenden Emulsion bei geringem Energieeintrag dispergiert wird.
15

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel in der organischen Phase der W/O-Emulsion Kerosin verwendet wird.
20



- Kerosin
- ▣ Emulgator
- ▨ Carrier

Fig. 1



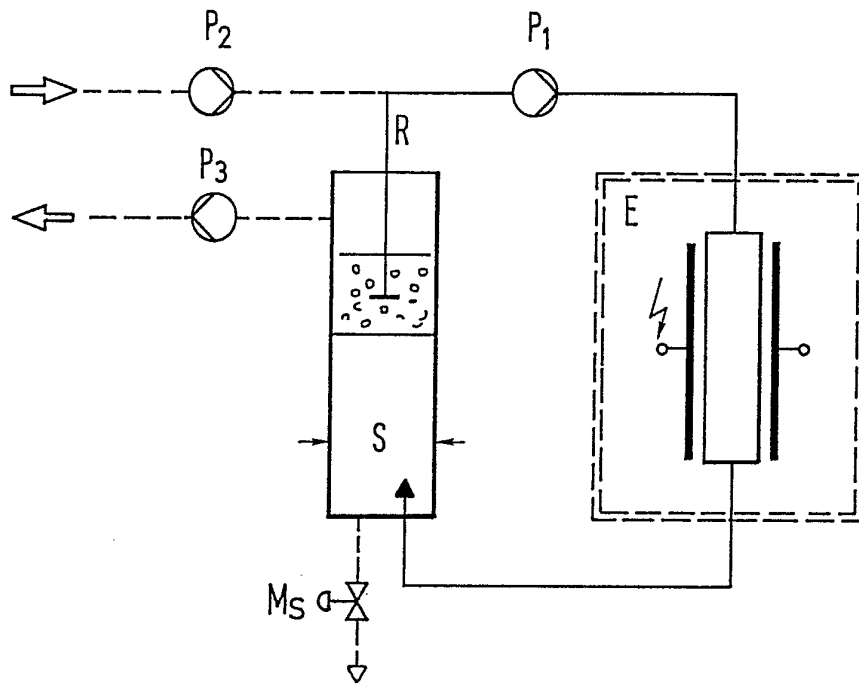


Fig. 3a

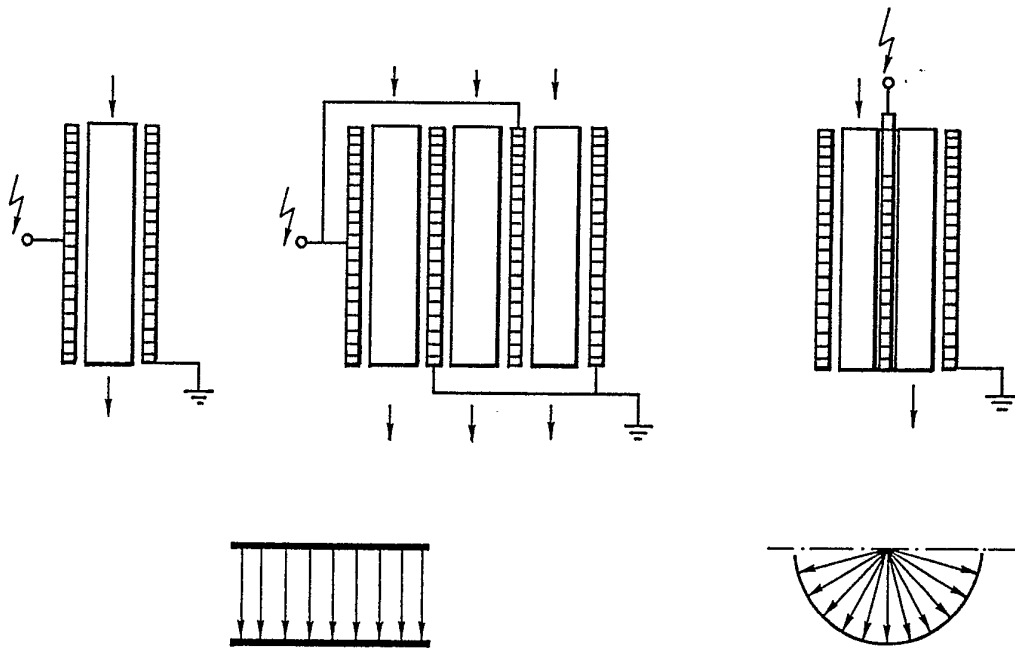


Fig. 3b

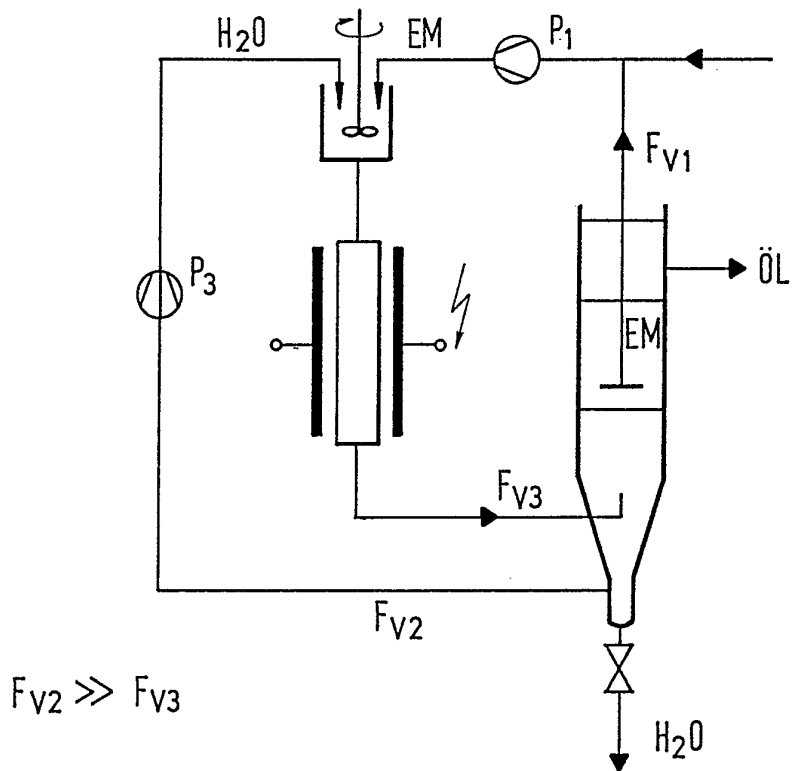


Fig. 3c

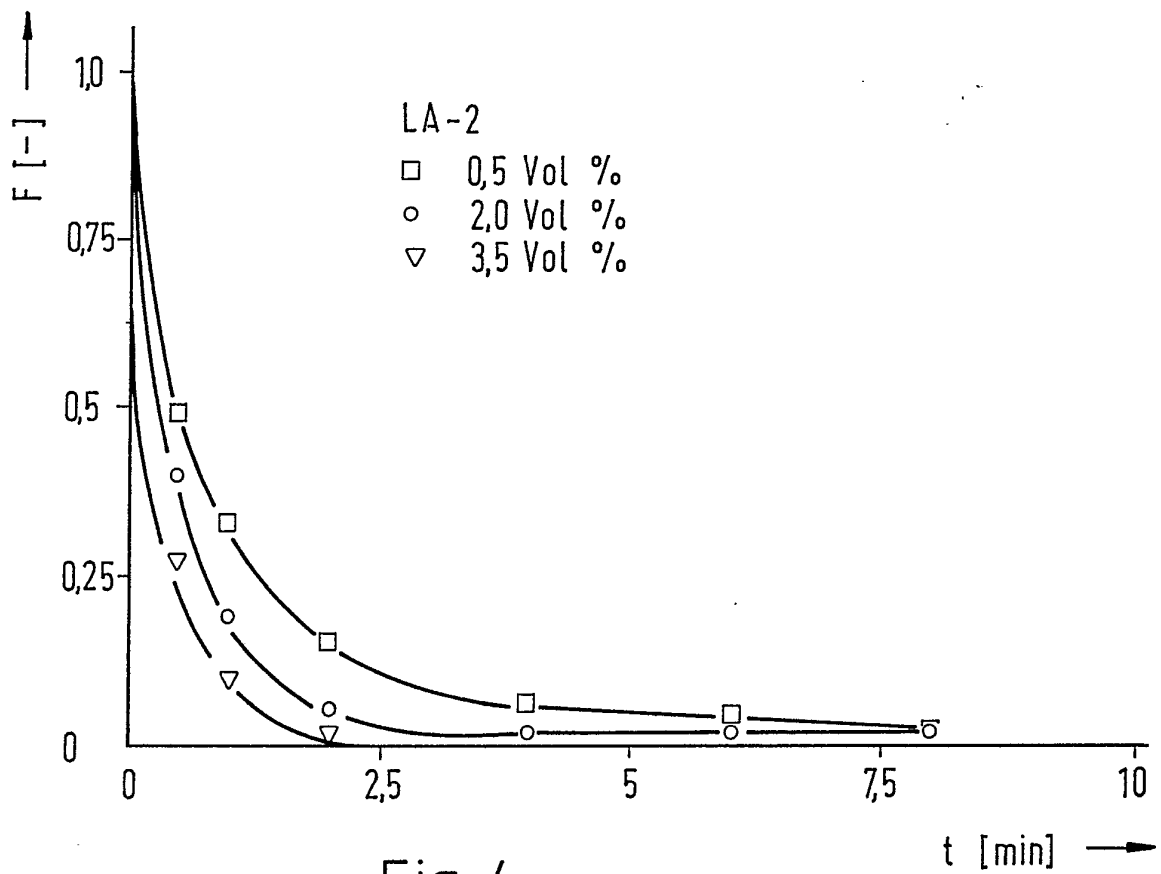


Fig. 4

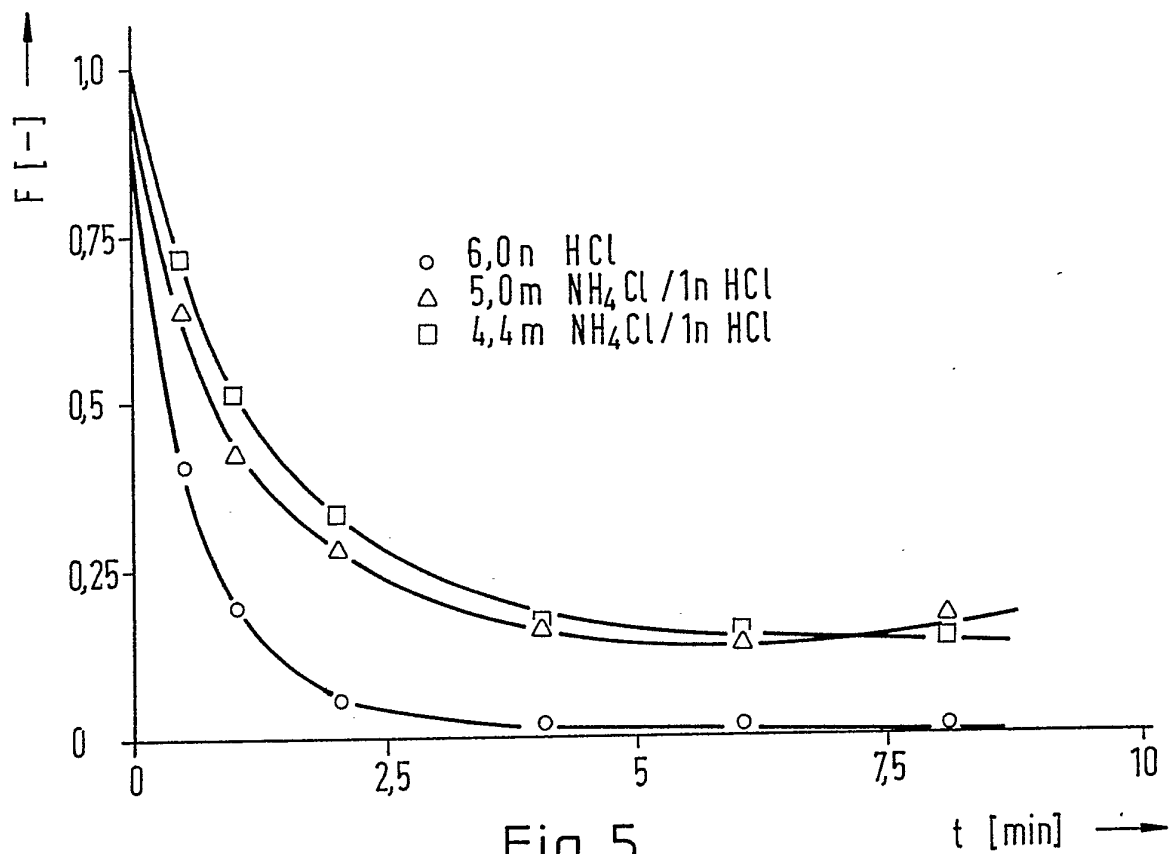


Fig. 5

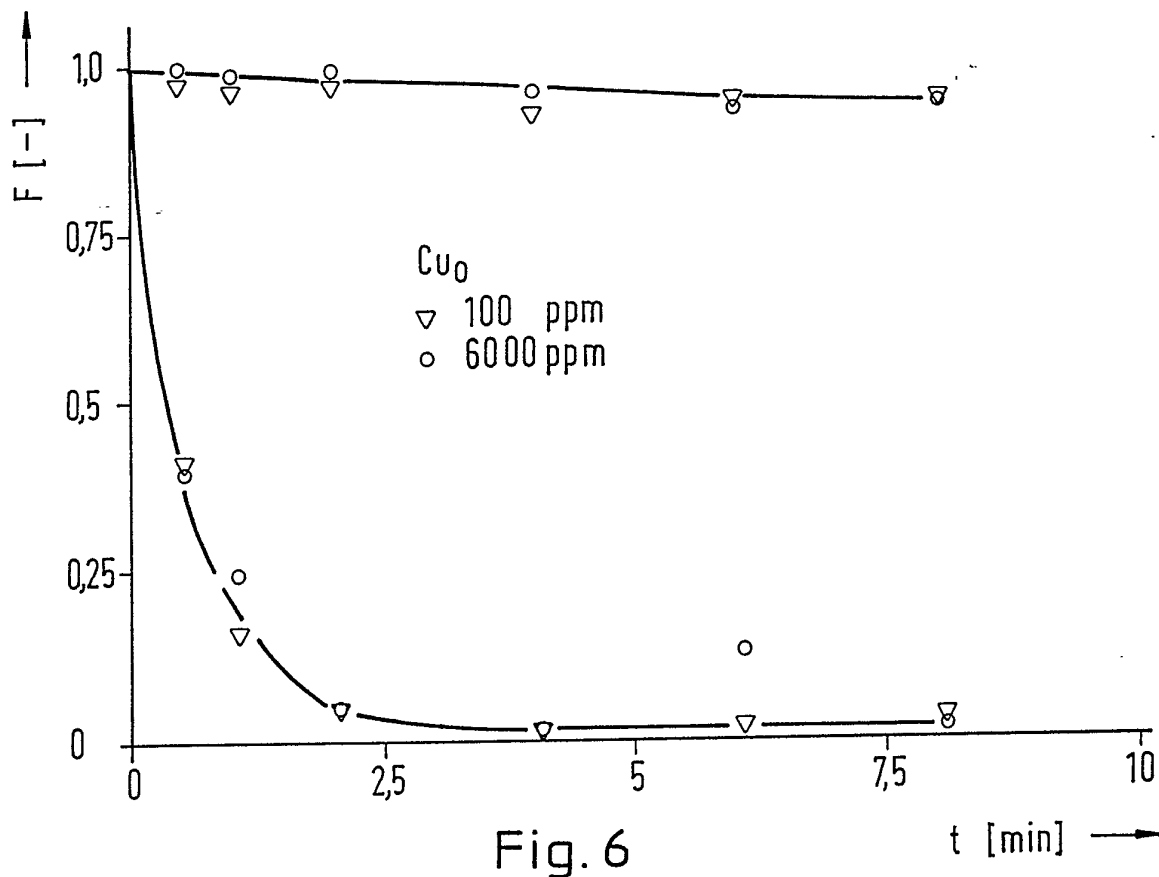


Fig. 6

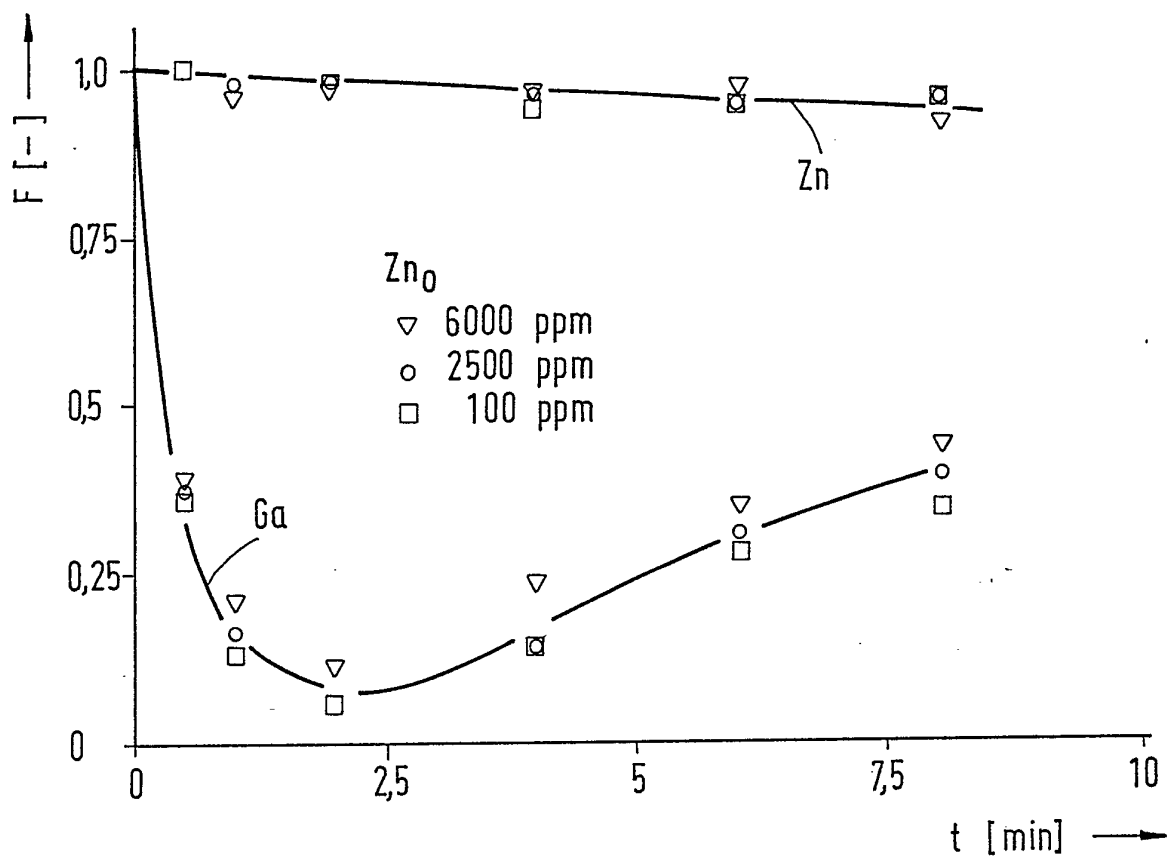


Fig. 7

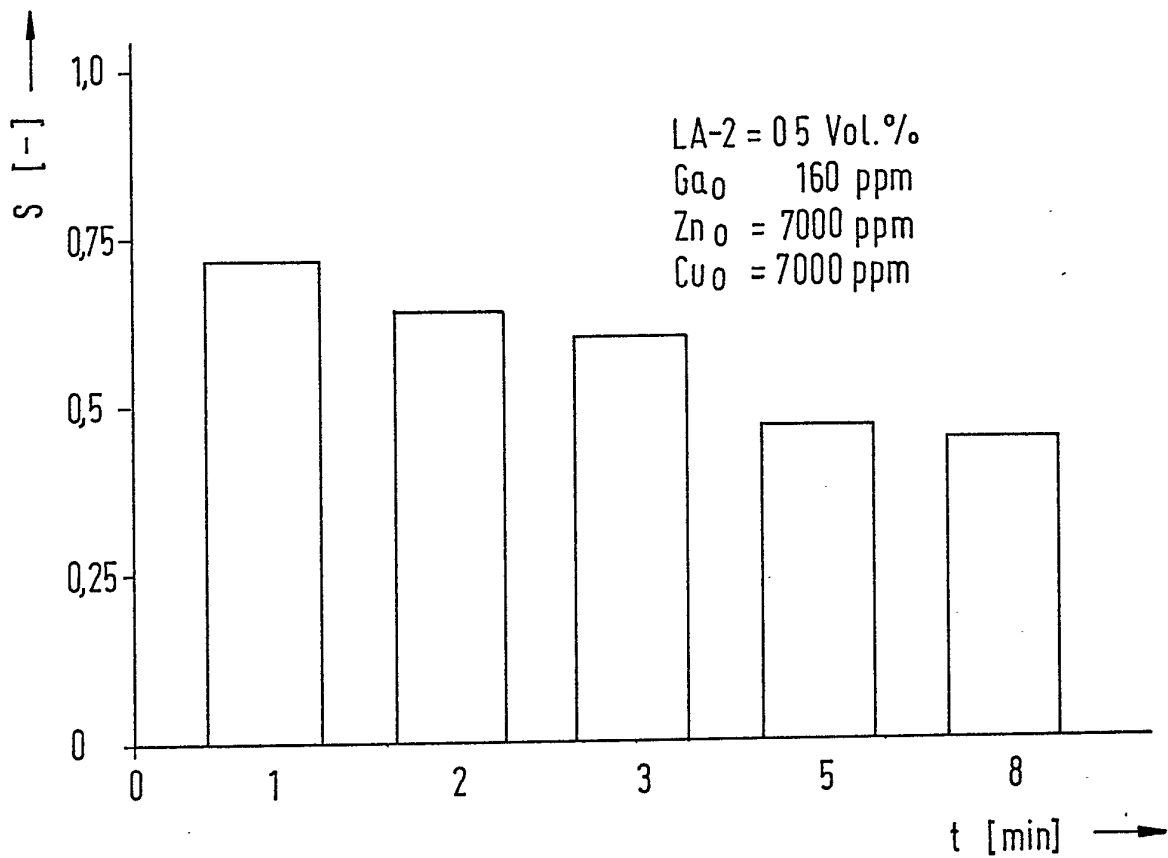


Fig. 8a

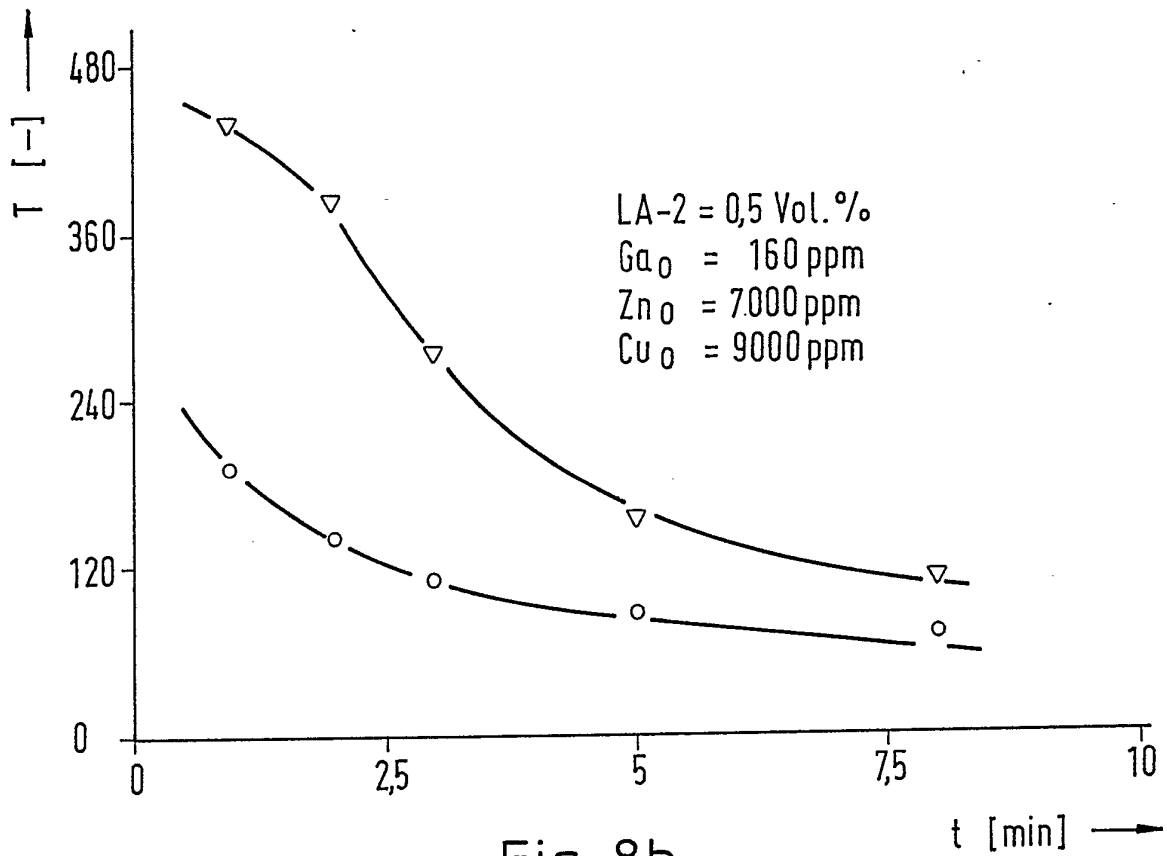


Fig. 8b

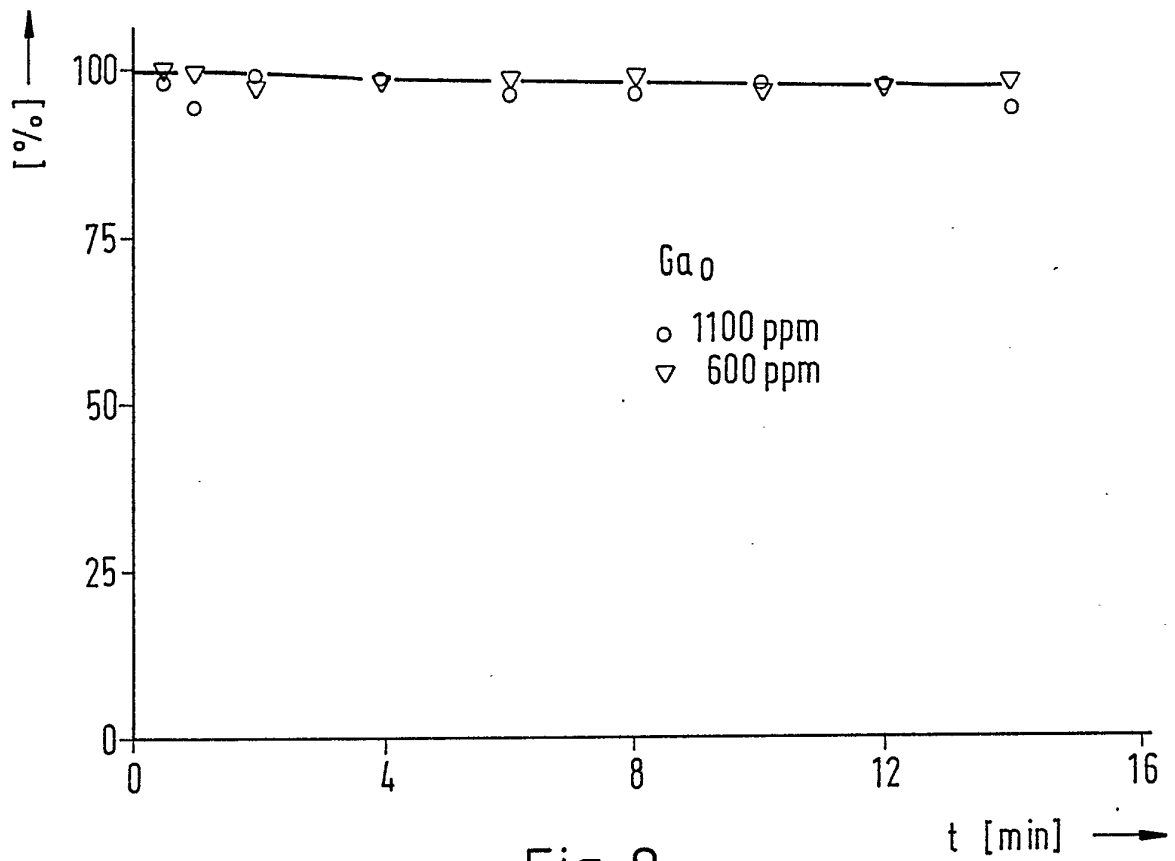


Fig. 9

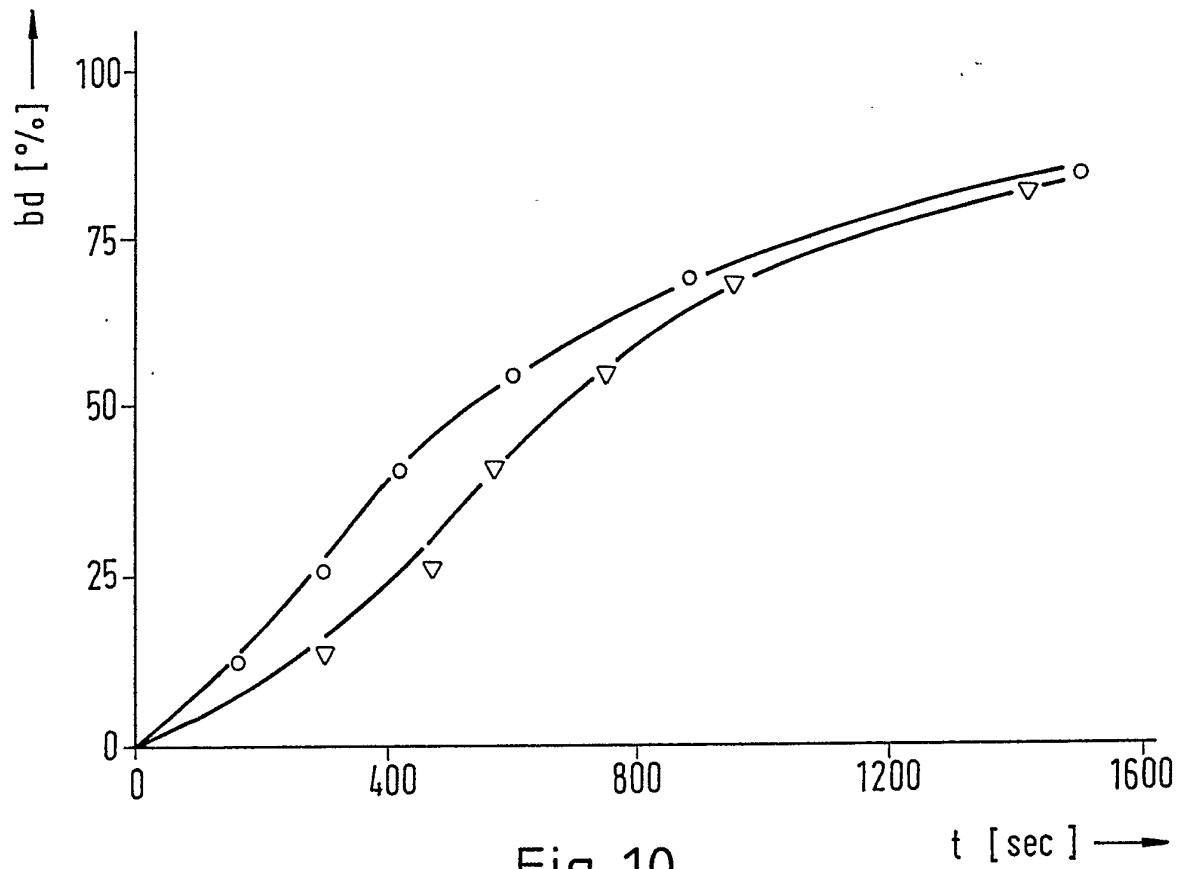


Fig. 10

