(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113549955 A
(43)申请公布日 2021.10.26

(21)申请号 202110770844.4

(22)申请日 2021.07.08

(71)申请人 中南大学
地址 410083 湖南省长沙市麓山南路932号

(72)发明人 许志鹏 邹铭金 郭学益 田庆华 李栋

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务所(普通合伙) 43213
代理人 钱朝辉

(51)Int.Cl.
C25C 7/00(2006.01)
C25C 1/22(2006.01)

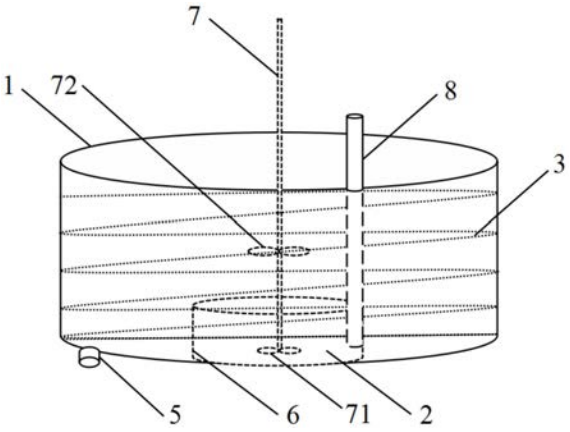
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种粗镓的电解精炼装置及电解精炼方法

(57)摘要

本发明公开了一种粗镓的电解精炼装置,包括电解槽,所述电解槽内设有用于容置粗镓阳极的阳极区和用于容置高纯镓阴极的阴极区,所述阳极区和阴极区相互独立,所述阴极区为螺旋阶梯式流道结构,所述螺旋阶梯式流道结构的流道两侧及底部封闭,顶部设有与电解液接触的开口。本发明还提供一种利用上述的电解精炼装置电解粗镓的电解精炼方法。本发明的粗镓的电解精炼装置,该装置的阴极区为螺旋阶梯式流道结构,极大地扩展阴极区面积,实现低电流密度下大工作电流生产,在保证了产品的纯度的同时能够增产提效。



CN 113549955 A

1.一种粗镓的电解精炼装置,包括电解槽(1),其特征在于,所述电解槽(1)内设有用于容置粗镓阳极的阳极区(2)和用于容置高纯镓阴极的阴极区(3),所述阳极区(2)和阴极区(3)相互独立,所述阴极区(3)为螺旋阶梯式流道结构(4),所述螺旋阶梯式流道结构(4)的流道两侧及底部封闭,顶部设有与电解液接触的开口。

2.根据权利要求1所述的电解精炼装置,其特征在于,所述螺旋阶梯式流道结构(4)沿所述电解槽(1)内侧壁设置,且所述螺旋阶梯式流道结构(4)的流道宽度从上至下逐渐变宽,所述螺旋阶梯式流道结构(4)靠近所述电解槽(1)底部处设有放料阀(5)。

3.根据权利要求1所述的电解精炼装置,其特征在于,所述电解槽(1)底部中心处设有一环形隔板(6),所述阳极区(2)位于所述环形隔板(6)内部;所述电解精炼装置还包括搅拌装置,所述搅拌装置包括双层桨叶的搅拌浆(7),底层桨叶(71)位于所述阳极区(2)内,上层桨叶(72)位于所述阳极区(2)上方。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的电解精炼装置,其特征在于,所述电解精炼装置还包括补液除渣管(8),所述补液除渣管(8)的一端位于所述阳极区(2)内。

5.一种利用权利要求1-4中任一项所述的电解精炼装置电解粗镓的电解精炼方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:将液态的粗镓和高纯镓分别注入到阳极区(2)和阴极区(3),布置电解引线,再向电解槽(1)内加入电解液,然后通电电解;

S2:电解过程中向阳极区(2)补充粗镓,从阴极区(3)收集电解产物;

S3:洗涤所述电解产物即得到所述高纯镓。

6.根据权利要求5所述的电解精炼方法,其特征在于,所述电解液中包括80-100g/L的NaOH和8-12g/L的$NaGaO_2$,电解液加入后的液面高度以满足在搅拌条件下电解液覆盖阴极区(3)为准。

7.根据权利要求5所述的电解精炼方法,其特征在于,所述阳极区(2)的粗镓的纯度为3N,所述阴极区(3)的高纯镓的纯度为6N,所述电解引线为纯度为5N的铂丝。

8.根据权利要求5-7中任一项所述的电解精炼方法,其特征在于,所述通电电解时,开启搅拌有水浴加热,并控制搅拌速度为200-300rpm,搅拌方向与所述螺旋阶梯式流道结构(4)的螺旋方向一致,控制水浴加热温度为36-40℃。

9.根据权利要求5-7中任一项所述的电解精炼方法,其特征在于,所述通电电解时,控制电流密度为200-300A/m^2,槽电压为2-3V。

10.根据权利要求5-7中任一项所述的电解精炼方法,其特征在于,洗涤所述电解产物时利用无机强酸、超纯水进行两段搅拌洗涤,所述无机强酸包括盐酸或硫酸,所述盐酸质量分数为10-15%,所述硫酸质量分数为15-20%,并控制洗涤温度为50-60℃,搅拌时控制磁力搅拌速度为200-400rpm。

一种粗镓的电解精炼装置及电解精炼方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属提纯领域，尤其涉及一种用于粗镓电解的装置及方法。

背景技术

[0002] 镓是一种低熔点高沸点的稀散金属，与氮、氧、砷等元素组成的化合物具有优异的半导体特性，在太阳能电池、LED、无线通讯等领域应用广泛。近年来随着新能源和5G通讯技术的发展，对于镓的需求日益增长，同时对于镓纯度的要求也越来越高。

[0003] 目前，制备高纯镓的方法主要包括电解精炼法、区域熔炼法、结晶法等。其中，区域熔炼法生产规模较小且能耗高、产量低，结晶法成本高且操作难度大，而电解精炼对设备要求低、操作简单易实现工业化生产。

[0004] 镓的电解精炼主要在碱性条件下进行，以NaOH和$NaGaO_2$溶液作为电解液，粗镓作为阳极，铂片或铂棒作为阴极，电解过程中阳极的液态粗镓溶解，电解液中的GaO_2^-离子经过迁移到达阴极放电析出，利用镓和各杂质元素析出电位的差异进行分离提纯。

[0005] 经发明人研究分析发现，镓电解精炼存在的主要问题是：①阴极电流效率低，析氢副反应严重。阴极材料常采用铂片或铂板，而铂对于H_2具有较大的催化活性，氢在铂表面的析出电位较GaO_2^-/Ga高，不锈钢材质同样具有较低的析氢过电位，因此电解过程阴极常伴随着较强的析氢反应，破坏了电解平衡，甚至抑制Ga在阴极的析出，造成镓电解效率较低。②生产周期、产量以及产品纯度难以均衡。在大电流密度下电解周期短、产量高，但易引起Cu、Pb等杂质的大量析出造成产品纯度不高。如果为提升镓产品纯度采用低电流密度电解，又会使电解周期长、产量低；③阳极易钝化。当溶液中NaOH和GaO_2^-浓度过高时会引起阳极钝化。基于上述问题，有必要研究开发一种粗镓的电解精炼装置及方法。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是克服以上背景技术中提到的不足和缺陷，提供一种能保证产品纯度的同时能够增产提效的粗镓的电解精炼装置及电解精炼方法。为解决上述技术问题，本发明提出的技术方案为：

[0007] 一种粗镓的电解精炼装置，包括电解槽，所述电解槽内设有用于容置粗镓阳极的阳极区和用于容置高纯镓阴极的阴极区，所述阳极区和阴极区相互独立，所述阴极区为螺旋阶梯式流道结构，所述螺旋阶梯式流道结构的流道两侧及底部封闭，顶部设有与电解液接触的开口。上述螺旋阶梯式流道结构如螺旋楼梯状，竖直方向设置，流道的上部开口用于与电解液接触。

[0008] 上述电解精炼装置中，优选的，所述螺旋阶梯式流道结构沿所述电解槽内侧壁设置，且所述螺旋阶梯式流道结构的流道宽度从上至下逐渐变宽，所述螺旋阶梯式流道结构靠近所述电解槽底部处设有放料阀。上述结构即螺旋阶梯式流道的外边缘在竖直方向平齐且靠近电解槽内侧壁，流道的内边缘由上至下越来越靠近电解槽中心，即采用由上至下渐宽式设计。此种结构设计电解槽上层可操作空间更大一些，可以辅以搅拌装置便于电解液

中的有效离子更好的传质到阴极，且可以保证阴极区的面积。上述螺旋阶梯式流道结构的流道走向可为顺时针螺旋向下，精制高纯镓则铺设于流道中作为阴极，通过顶部开口(更优选的为顶部全开口)与电解液接触，并通过铂丝引线接电解电源负极，这种设计极大扩展了阴极面积，在相对较低的电流密度下实现纯度提升的同时产量和效率也大幅增长。通过放料阀可以放出在阴极累积的镓。

[0009] 上述电解精炼装置中，优选的，所述电解槽底部中心处设有一环形隔板，所述阳极区位于所述环形隔板内部；所述电解精炼装置还包括搅拌装置，所述搅拌装置包括双层桨叶的搅拌浆，底层桨叶位于所述阳极区内，上层桨叶位于所述阳极区上方。上述环形隔板的高度优选为电解槽高度的1/4-1/3。上述搅拌装置的材质可采用聚四氟乙烯材质。上述双层桨叶的搅拌浆可同时对电解液和阳极区进行搅拌，搅拌结构更加简单，搅拌过程一方面强化了GaO_2^-在溶液中传质的效果避免浓差极化，另一方面阳极粗镓的不断搅拌可强化阳极的溶解，也避免阳极出现钝化的现象。

[0010] 上述电解精炼装置中，优选的，所述电解精炼装置还包括补液除渣管，所述补液除渣管的一端位于所述阳极区内。补液除渣管向阳极区补充粗镓以及吸取阳极区表面可能出现的浮渣，便于实现连续化生产。

[0011] 上述电解槽可采用圆形槽，材质可采用聚丙烯材质，圆形槽底部中心处设有同心环形隔板，螺旋阶梯式流道结构环绕圆形槽内侧壁设置，阳极区位于螺旋阶梯式流道结构的螺旋结构内部。电解时采用铂丝作为引线，铂丝引线经过电解液部分采用硅橡胶包裹。

[0012] 作为一个总的技术构思，本发明还提供一种利用上述的电解精炼装置电解粗镓的电解精炼方法，包括以下步骤：

[0013] S1：将液态的粗镓和高纯镓分别注入到阳极区和阴极区，布置电解引线(引线裸露的部分浸没在阳极区与阴极区)，再向电解槽内加入电解液，然后通电电解；

[0014] S2：电解过程中通过补液除渣管向阳极区补充粗镓，通过补液除渣管吸取阳极区表面可能出现的浮渣，通过底部放料阀从阴极区收集电解产物；

[0015] S3：洗涤所述电解产物即得到所述高纯镓。

[0016] 上述电解精炼方法中，优选的，所述电解液中包括80-100g/L的NaOH(更优选的为90g/L)和8-12g/L的$NaGaO_2$(更优选的为10g/L)，电解液加入后的液面高度以满足在搅拌条件下电解液覆盖阴极区为准。上述NaOH浓度过高易引起阳极钝化，NaOH浓度过低则电流效率不高，初始电解液中添加浓度为8-12g/L $NaGaO_2$可使电解反应快速发生。

[0017] 上述电解精炼方法中，优选的，所述阳极区的粗镓的纯度为3N，所述阴极区的高纯镓的纯度为6N，所述电解引线为纯度为5N的铂丝。本发明中，以高纯产品镓作为实际阴极，而高纯铂丝则只是作为引线。以高纯镓作为阴极相比传统的铂片以及不锈钢等材料析氢过电位大，而析镓过电位小，可以抑制析氢副反应的同时可有效提升镓的电流效率。

[0018] 上述电解精炼方法中，优选的，所述通电电解时，开启搅拌有水浴加热，并控制搅拌速度为200-300rpm，搅拌方向与所述螺旋阶梯式流道结构的螺旋方向一致，控制水浴加热温度为36-40℃(更优选的为38℃)。通过对电解液的搅拌来加强传质，使得更多的GaO_2^-离子迁移到阴极镓表面放电析出，阴极区的螺旋式结构进一步增加了有效离子在阴极区的电化学沉积，且在与螺旋方向一致的搅拌推动下阴极表面析出的镓发生聚合并沿着流道向槽底移动，上述搅拌速度可以保证上述过程的顺利进行。上述水浴加热温度的控制是基于以

下考虑:镓的熔点为29.78℃,使镓保持液态有利于电化学反应的进行,而温度过高时易造成NaOH的析出,且温度升高氢的超电势降低对镓析出不利。

[0019] 上述电解精炼方法中,优选的,所述通电电解时,控制电流密度为200-300A/m^2,槽电压为2-3V。当电流密度较高时将有杂质的析出降低产品纯度,而较低的电流密度生产效率低下。而本发明通过采用带螺旋阶梯式流道结构的电解装置极大的增加阴极面积,在较低的电流密度下仍能具有较大的工作电流,使得产量大幅提升效率也有增长。

[0020] 上述电解精炼方法中,优选的,洗涤所述电解产物时利用无机强酸、超纯水进行两段搅拌洗涤,所述无机强酸包括盐酸或硫酸,所述盐酸质量分数为10-15%,所述硫酸质量分数为15-20%,并控制洗涤温度为50-60℃,搅拌时控制磁力搅拌速度为200-400rpm。更优选采用盐酸,在室温下,镓稍溶于盐酸,而镓的杂质则会在酸中迅速溶解。盐酸可用于除去电位较镓负的杂质,如Zn、Al、Fe、Ca以及Mg等,再经过超纯水洗涤除酸,可进一步提升的镓产品纯度。在50-60℃的水浴条件下通过磁力搅拌200-400rpm能进一步提升了洗涤效果。本发明的电解产物采用无机强酸-超纯水两段洗涤进一步提升纯度,纯度最高可达到7N。

[0021] 本发明采用的电解精炼装置及电解精炼方法便于连续化生产,且在本发明参数下得到的产品纯度较高。

[0022] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0023] 1、本发明的粗镓的电解精炼装置,该装置的阴极区为螺旋阶梯式流道结构,极大地扩展阴极区面积,实现低电流密度下大工作电流生产,在保证了产品的纯度的同时能够增产提效。并且,大工作电流下由于电极放热效应使得阴极上析出的镓快速聚合,可进一步提高电解效率。此外,螺旋阶梯式流道结构便于在阴极析出的镓向下流动,易于收集电解产物。

[0024] 2、本发明的粗镓的电解精炼装置和电解精炼方法采用高纯镓作为阴极,相比传统铂阴极可大大降低成本,且由于镓相具有较大的析氢过电位,在电解过程可以抑制析氢反应实现电流效率的大幅提升。

[0025] 3、本发明的粗镓的电解精炼装置结构简单,电解精炼方法工艺简单,可连续生产,具有广阔的市场应用前景。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1为本发明的电解精炼装置的结构示意图。

[0028] 图2为本发明的螺旋阶梯式流道结构中流道的结构示意图。

[0029] 图例说明:

[0030] 1、电解槽;2、阳极区;3、阴极区;4、螺旋阶梯式流道结构;5、放料阀;6、环形隔板;7、搅拌浆;71、底层桨叶;72、上层桨叶;8、补液除渣管。

具体实施方式

[0031] 为了便于理解本发明，下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述，但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0032] 除非另有定义，下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的，并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0033] 除非另有特别说明，本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0034] 以下实施例所用的粗镓中Ga含量为99.948％，其中所含的主要杂质包括Zn 89ppm，Cu 63ppm，Mg 79ppm，Pb 86ppm。

[0035] 实施例1：

[0036] 如图1-图2所示，本实施例的粗镓的电解精炼装置，包括电解槽1，电解槽1内设有用于容置粗镓阳极的阳极区2和用于容置高纯镓阴极的阴极区3，阳极区2和阴极区3相互独立，阴极区3为螺旋阶梯式流道结构4，螺旋阶梯式流道结构4的流道两侧及底部封闭，顶部设有与电解液接触的开口。

[0037] 具体的，本实施例中，螺旋阶梯式流道结构4沿电解槽1内侧壁设置，且螺旋阶梯式流道结构4的流道宽度从上至下逐渐变宽，螺旋阶梯式流道结构4靠近电解槽1底部处设有放料阀5。

[0038] 本实施例中，电解槽1底部中心处设有一环形隔板6，阳极区2位于环形隔板6内部；电解精炼装置还包括搅拌装置，搅拌装置包括双层桨叶的搅拌浆7，底层桨叶71位于阳极区2内，上层桨叶72位于阳极区2上方。

[0039] 本实施例中，电解精炼装置还包括补液除渣管8，补液除渣管8的一端位于阳极区2内。

[0040] 本实施例用于电解粗镓的电解精炼方法，包括以下步骤：

[0041] S1：将液态的粗镓(3N)和高纯镓(6N)分别注入到阳极区和阴极区，两极对应的铂丝引线(5N)裸露的部分浸没其中，再向电解槽中添加NaOH浓度为90g/L、$NaGaO_2$浓度为10g/L的电解液，然后开启搅拌，转速为200rpm，水浴加热温度为38℃，在290A/m^2的电流密度下开始电解，槽电压为2.9V；

[0042] S2：电解一段时间后可通过补液除渣管8向阳极区2补充粗镓以及吸取阳极区2表面可能出现的浮渣，同时可通过阴极区3底部的放料阀5放出一定量电解产物；

[0043] S3：电解产物在温度为55℃、磁力搅拌速度为300rpm的条件下，分别经过质量分数为10％的盐酸以及超纯水两段洗涤0.5h，最终得到高纯镓产品。

[0044] 本实施例中，在电解过程并没有大量的析氢副反应发生，经检测结果表明，洗涤后的最终产品纯度达到了6N，提纯效果明显。

[0045] 实施例2：

[0046] 本实施例的粗镓的电解精炼装置与实施例1相同。

[0047] 本实施例用于电解粗镓的电解精炼方法，包括以下步骤：

[0048] S1：将液态的粗镓(3N)和高纯镓(6N)分别注入到阳极区和阴极区，两极对应的铂丝引线(5N)裸露的部分浸没其中，再向电解槽中添加NaOH浓度为90g/L、$NaGaO_2$浓度为10g/

L的电解液，然后开启搅拌，转速为250rpm，水浴加热温度为38℃，在250A/m^2的电流密度下开始电解，槽电压为2.6V；

[0049] S2：电解一段时间后可通过补液除渣管8向阳极区2补充粗镓以及吸取阳极区2表面可能出现的浮渣，同时可通过阴极区3底部的放料阀5放出一定量电解产物；

[0050] S3：电解产物在温度为55℃、磁力搅拌速度为300rpm的条件下，分别经过质量分数为12％的盐酸以及超纯水两段洗涤1h，最终得到高纯镓产品。

[0051] 本实施例中，在电解过程并没有大量的析氢副反应发生，经检测结果表明，洗涤后的最终产品纯度达到了7N，提纯效果明显。

[0052] 实施例3：

[0053] 本实施例的粗镓的电解精炼装置与实施例1相同。

[0054] 本实施例用于电解粗镓的电解精炼方法，包括以下步骤：

[0055] S1：将液态的粗镓(3N)和高纯镓(6N)分别注入到阳极区和阴极区，两极对应的铂丝引线(5N)裸露的部分浸没其中，再向电解槽中添加NaOH浓度为90g/L、$NaGaO_2$浓度为10g/L的电解液，然后开启搅拌，转速为300rpm，水浴加热温度为38℃，在200A/m^2的电流密度下开始电解，槽电压为2.3V；

[0056] S2：电解一段时间后可通过补液除渣管8向阳极区2补充粗镓以及吸取阳极区2表面可能出现的浮渣，同时可通过阴极区3底部的放料阀5放出一定量电解产物；

[0057] S3：电解产物在温度为55℃、磁力搅拌速度为300rpm的条件下，分别经过质量分数为15％的盐酸以及超纯水两段洗涤0.8h，最终得到高纯镓产品。

[0058] 本实施例中，在电解过程并没有大量的析氢副反应发生，经检测结果表明，洗涤后的最终产品纯度达到了7N，提纯效果明显。

[0059] 对比例：

[0060] 对比例分别采用传统的圆筒状镓电解精炼装置(其阴极面积约为150cm^2)以及实施例1中采用带螺旋阶梯式流道结构4的电解精炼装置(阴极面积约为400cm^2)，以NaOH浓度为90g/L、$NaGaO_2$浓度为10g/L的电解液，然后开启搅拌，转速为250rpm，水浴加热温度为38℃，在250A/m^2的电流密度下电解10h，电解结束采用实施例3中S3洗涤操作对阴极镓进行洗涤，结果表明两者的产品纯度均达到了7N，而最终阴极产品重量分别为29.72g和76.33g，因此采用实施例1中采用带螺旋阶梯式流道结构4的电解精炼装置在此电解参数下效果显著。

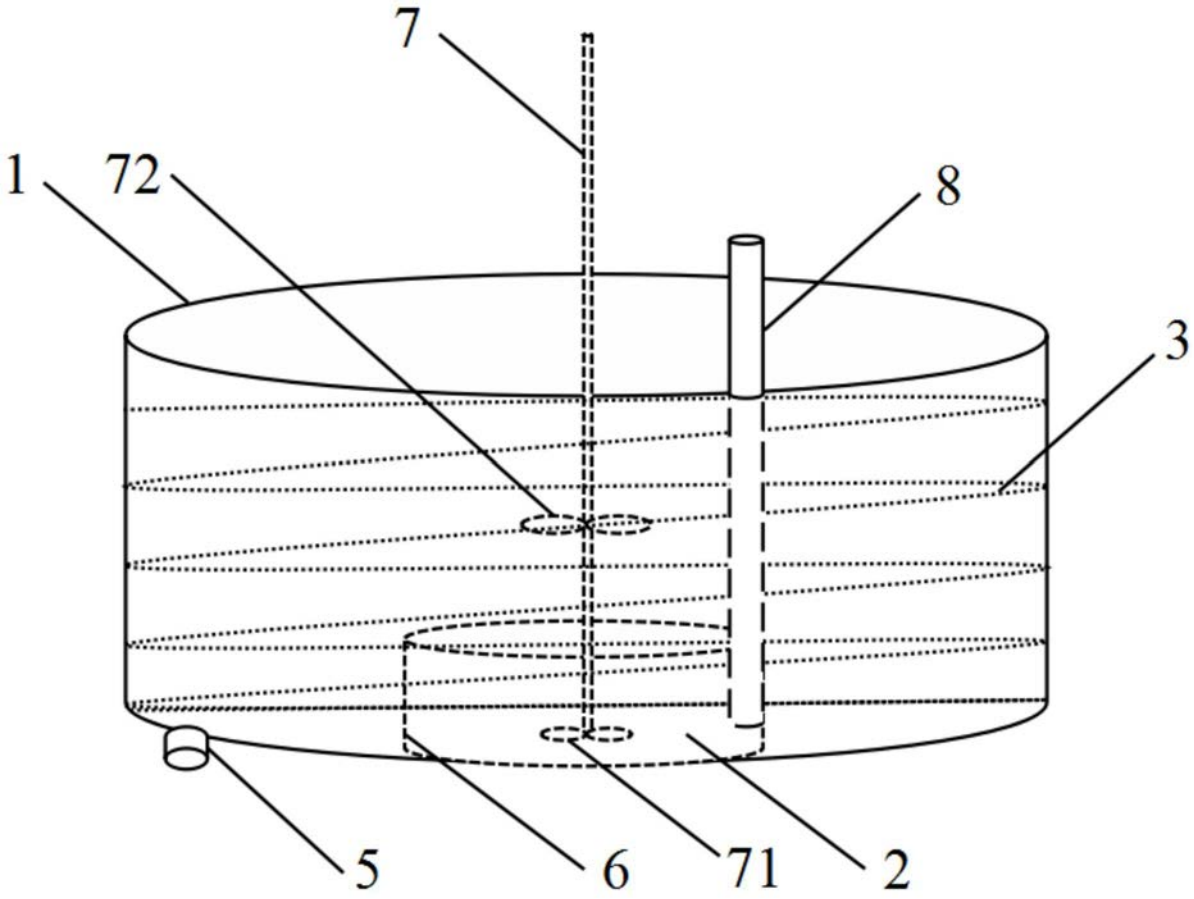


图1

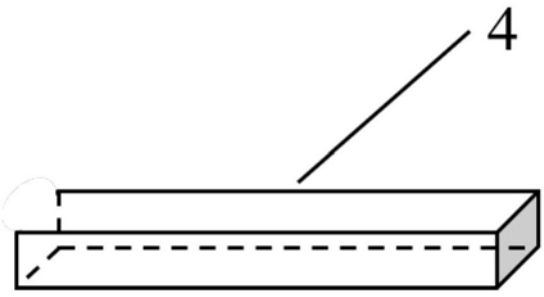


图2