

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) RU (11) [2 037 547](#) (13) C1

(51) МПК
[C22B 58/00 \(1995.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 12.01.2004)

(21)(22) Заявка: [4838314/02](#), 21.06.1990

(45) Опубликовано: 19.06.1995

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **1. Иванова Р.В. Химия и технология галлия, М.: Металлургия, 1973, с.326.2. Авторское свидетельство СССР N 600203, кл. C 22B 58/00, 1986.**

(71) Заявитель(и):

Уральский государственный технический университет

(72) Автор(ы):

**Сергеев Г.И.,
Балакин С.М.,
Радионон Б.К.,
Зинченко Л.И.**

(73) Патентообладатель(и):

Уральский государственный технический университет

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГАЛЛИЯ ИЗ ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к извлечению галлия из галлийсодержащих шламов выщелачиванием галлия из шлама щелочным раствором в камере растворения и последующим электрохимическим восстановлением галлия из раствора в катодной камере. Сущность: выщелачивание шлама ведут анодным растворением при температуре 15 - 20°C и плотности тока 0,02-0,05 А/см² в анодной камере трехкамерного электролизера. Перед электрохимическим восстановлением галлия полученный в анодной камере раствор подвергают трехстадийной очистке от примесей: на первой стадии сорбцией, на второй - электрохимической обработкой в катодной камере первой ступени при катодной плотности тока 0,002-0,008 А/см² и температуре 80 - 100°C, на третьей - дополнительной сорбцией, а электрохимическое восстановление ведут из очищенного раствора в катодной камере второй ступени электролизера при плотности тока 0,2-0,4 А/см². При этом сорбционную очистку проводят с использованием в качестве сорбента эпоксиполиаминового анионита при температуре 15 - 20°C. 1 з. п. ф-лы.

Изобретение относится к металлургии редких металлов, в частности к способам получения галлия, и может быть использовано при переработке галлийсодержащих шламов.

Известен способ переработки галлиевых шламов, по которому шлак выщелачивают в 25%-ном растворе щелочи с нагреванием до 90° С. Из раствора галлий выделяют электролизом с никелевыми электродами при катодной и анодной плотности тока 0,1 А/см², объемная плотность тока 5 А/дм³, температура электролита 60° С [1]

Известен способ извлечения галлия из галлийсодержащих шламов [2] по которому щелочное выщелачивание проводят с продувкой пульпы воздухом и за 0,25-0,5 ч до окончания продувки вводят полиакриламид в количестве 2-10 мг/дм³. Выщелачивание галлийсодержащего шлама проводят при температуре 80-100° С в щелочном электролите с продувкой пульпы сжатым воздухом в количестве 6-30т дм³/ч на 1 дм³ пульпы в течение 2-2,5 ч, а полиакриламид вводят в пульпу в виде раствора через 1,75-2,25 ч от начала продувки, т.е. в обогащенную кислородом пульпу. Обработанную таким образом пульпу фильтруют и извлекают галлий из фильтрата электрохимическим способом при плотности тока 0,15 А/см², температуре 60° С в течение 5 ч.

К недостаткам этого способа, выбранного в качестве прототипа, следует отнести то, что, во-первых, полиакриламид, используемый для осветления пульпы, продуктивно работает в начальный момент его подачи в обогащенную кислородом пульпу, а поскольку из раствора после выщелачивания шлама в процессе дальнейшего электрохимического выделения галлия он не выводится, то при использовании отработанного электролита для выщелачивания новой порции шлама происходит накапливание его в растворе и, в конечном итоге, это может привести к расстраиванию процесса электролиза. Поэтому необходимо принимать меры для поддержания содержания полиакриламида на определенном уровне. Во-вторых, в процессе электрохимического растворения ряд электроотрицательных примесей накапливается в анодном металле, переходя постепенно во вторичный шлак. При этом скорость накапливания вторичного анодного шлама и переход примесей в электролит зависит от плотности тока. При анодных плотностях тока, соответствующих активному растворению галлия, наблюдается образование значительного количества шлама, обогащенного медью, свинцом, никелем, мышьяком, сурьмой, железом и другими примесями. Снижение вторичного шлама способствует нежелательному активному переходу этих примесей в раствор, что приводит к последующему загрязнению катодного металла и требует дополнительных затрат на рафинирование получаемого металлического галлия от этих примесей.

Целью изобретения является повышение чистоты получаемого катодного металла.

Это достигается тем, что в соответствии с изобретением выщелачивание шлама ведут анодным растворением при температуре 15-20° С и плотности тока 0,02-0,05 А/см² в анодной камере трехкамерного электролизера, перед электрохимическим восстановлением галлия полученный в анодной камере раствор подвергают трехстадийной очистке от примесей: на первой стадии сорбцией, на второй электрохимической обработкой в катодной камере первой ступени при катодной плотности тока 0,002-0,008 А/см² и температуре 80-100° С, на третьей дополнительной сорбцией, а электрохимическое восстановление ведут из очищенного раствора в катодной камере второй ступени электролизера при плотности тока 0,2-0,4 А/см²; сорбционную очистку проводят с использованием в качестве сорбента эпоксиполиаминового анионита при температуре 15-20° С.

Разработанный способ извлечения галлия реализуется с помощью устройства, состоящего из электролизной ванны, разделенной перегородками на камеры с токоподводами, узлами подачи и вывода электролита из каждой зоны. При этом устройство выполнено так, что ванна разделена на три камеры перегородками, выполненными из ионообменных мембран, узел слива электролита из камеры анодного растворения связан с узлом подачи электролита камеры электрохимической обработки первой ступени через узел сорбционной очистки, а узел слива электролита из камеры электрохимической обработки первой ступени соединен через узел тонкой сорбционной очистки с камерой электрохимического восстановления второй ступени, которая в свою очередь сообщается с камерой анодного растворения.

Сущность изобретения состоит в следующем. Исходный галлийсодержащий шлак, губку или галламу алюминия помещают в контейнер из нержавеющей стали в камеру анодного растворения и подвергают растворению в щелочном растворе при плотности

тока 0,02-0,05 А/см². При этих плотностях, которые соответствуют активному растворению галлия, происходит значительное разделение галлия и примесей вследствие высоких скоростей его ионизации. Основная часть электроположительных примесей при этом накапливается в анодном металле, переходя постепенно во вторичный шлак. Раствор после анодного растворения анолит поступает в сорбционную колонку грубой очистки с эпоксиполиаминовым анионитом.

На входе в колонку имеется фильтр для отделения шламовых взвесей от раствора. В колонке с помощью ионообменной сорбции происходит предварительное удаление нежелательных примесей. Температура в колонке поддерживается на уровне 15-20° С за счет водяной рубашки, чтобы избежать возможности деструкции матрицы ионита и растворения органической фазы в щелочном растворе.

Для улавливания возможно растворенной органики из электролита на выходе из колонки установлен фильтр, состоящий из активированного угля. Очищенный таким образом электролит принудительно поступает в напорную емкость, из которой с помощью регулировочного устройства подается в катодную камеру первой ступени для электрохимической очистки раствора при катодном потенциале 0,002-0,008 А/см².

Раствор из катодной камеры первой ступени католит после электролитической очистки поступает в сорбционную колонку тонкой очистки аналогичной первой. Таким образом, полностью очищенный от примесей раствор из колонки подается с помощью регулировочного устройства в катодную камеру второй ступени, где при плотности тока 0,2-0,4 А/см² происходит восстановление металлического галлия. Отработанный щелочной католит второй ступени поступает в анодную камеру для выщелачивания новой порции галлийсодержащего продукта. Для разделения анодной и катодной камер используются ионообменные мембраны, например, типа МК-40 и МА-40.

Пример В анодную камеру объемом 3,0 дм³ трехсекционного электролизера, разделенного на секции ионообменными мембранами, с катодами, выполненными из нержавеющей стали, помещали корзину из нержавеющей стали с галлиевым шламом в количестве 1000 г, имеющем состав по примесям, Cu 5 · 10⁻²; Al 4 · 10⁻³ Fe 5 · 10⁻³; Pb 5 · 10⁻²; Mg 2 · 10⁻⁴; Si 10⁻⁴; Zn 2 · 10⁻²; In 2 · 10⁻²; Ni 3 · 10⁻⁴; Cd 5 · 10⁻⁴, где путем электрохимического растворения при анодной плотности тока 0,03 А/см², концентрации щелочи 250 г/дм³ и продолжительности процесса 24 ч получили электролит с содержанием примесей, 10⁻⁵ г/дм³: Cu 10,0; Al 16,0; Ni 9,0; As 9,0; Sb 9,0; Fe 9,0. Раствор после анодного растворения шлама анолит направляли в сорбционную колонку грубой очистки объемом 250 см³, заполненную эпоксиполиаминовым анионитом. В колонке поддерживали температуру в пределах 15-20° С. Очищенный путем фильтрации через ионообменный материал раствор подавали в катодную камеру первой ступени для электрохимической очистки раствора при потенциале 0,005 А/см² и температуре 95 ± 3° С.

Содержание примесей в катодном металле составило (10⁻⁵%): Al 50,0; Mn 30,0; Mg 60,0; Zn 100. Далее после тонкой сорбционной очистки, проведенной в условиях аналогичных первой, очищенный католит поступал в катодную камеру второй ступени, где при плотности тока 0,3 А/см² и температуре электролита 60 ± 2°С осуществляли электрохимическое восстановление металлического галлия. Полученный рафинированный галлий в количестве 634 г имел следующий состав по примесям, Cu 2 · 10⁻⁶; Al 5 · 10⁻⁵; Fe 1 · 10⁻⁶; Pb 3 · 10⁻⁶; Mg 5 · 10⁻⁵; Si 5 · 10⁻⁵; Zn 5 · 10⁻⁵; In 2 · 10⁻⁵; Ni 1 · 10⁻⁵; Mn 1 · 10⁻⁶; Cd 1 · 10⁻⁵; Коэффициент очистки галлия составил: по Cu 2,5 · 10⁴; Al 80; Fe 50,0; Pb 1,67 · 10⁴; Mg 4; Si 2; Zn 400; In · 10³; Ni 300; Mn 400; Cd 50.

Таким образом, реализация изобретения при установленных технологических параметрах электролиза с комбинированной очисткой от примесей позволяет получить галлий высокой степени чистоты.

Формула изобретения

1. СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГАЛЛИЯ ИЗ ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ, включающий выщелачивание галлия из шлама щелочным раствором в камере растворения и последующее электрохимическое восстановление галлия из раствора в катодной камере, отличающийся тем, что, с целью повышения чистоты конечного продукта, выщелачивание шлама ведут анодным растворением при температуре 15-20°C и плотности тока 0,02-0,05 А/см² в анодной камере трехсекционного электролизера, перед электрохимическим восстановлением галлия полученный в анодной камере раствор подвергают трехстадийной очистке от примесей: на первой стадии сорбцией, на второй электрохимической обработкой в катодной камере первой ступени при катодной плотности тока 0,002-0,008 А/см² и температуре 80-100°C, на третьей дополнительной сорбцией, а электрохимическое восстановление ведут из очищенного раствора в катодной камере второй ступени электролизера при плотности тока 0,2-0,4 А/см².

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что сорбционную очистку проводят с использованием в качестве сорбента эпоксиполиаминового анионита при 15-20°C.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Извещение опубликовано: 27.08.2000

БИ: 24/2000