



**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

60127

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.VII.1964 (P 105 186)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.VII.1970

Kl. 40 a, 61/00

MKP C 22 b, 61/00

UKD 669.1.018.6
669.2/.8.018.6

Współtwórcy wynalazku: dr Marian Ryczek, prof. Kornel Wesołowski, mgr inż. Franciszek Halota, inż. Bolesław Bartoszek, mgr inż. Tadeusz Marcinów, Jan Niemiec, mgr inż. Zygmunt Tyszkowski, inż. Eugeniusz Szczerbowski, inż. Roman Szczerba, mgr Eugeniusz Kosowski, Stanisław Kaleta, mgr inż. Mieczysław Cholewa, mgr inż. Ryszard Nowak

Właściciel patentu: Kopalnia Węgla Kamiennego „Siersza”, Siersza (Polska)

Sposób otrzymywania metalicznego galu z gazowych produktów spalania węgla kamiennego lub brunatnego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metalicznego galu z gazowych produktów spalania węgla kamiennego lub brunatnego o dowolnym stopniu uwęglenia.

Znane jest z opisu patentowego nr 46007 otrzymywanie metalicznego galu z gazów spalinowych, powstających w wyniku spalania węgla energetycznego o niskim stopniu uwęglenia, zawierającego gal w postaci związków metaloorganicznych, zwłaszcza w związkach huminowych. Otrzymane po spalaniu węgla gazy (według opisu patentowego nr 46007 po odpyleniu poddaje się płukaniu wodnym roztworem o $\text{pH} = 4,5-5$ lub $\text{pH} = 8,5-9$, a z uzyskanego osadu po oddzieleniu go od roztworu płuczącego, ługuje się związki galu roztworem alkalicznym przy jednoczesnym utlenieniu ich do związków trójwartościowego galu. Roztwór alkaliczny zawierający te związki poddaje się elektrolizie w celu otrzymania metalicznego galu.

Zasadniczą wadą tego sposobu jest to, że zakres jego zastosowania ogranicza się jedynie do przypadku, gdy surowcem jest węgiel o niskim stopniu uwęglenia.

W wyniku spalania innego rodzaju węgla na przykład węgla o wyższym stopniu uwęglenia, w którym gal występuje w postaci związku nieorganicznego, metal ten nie przechodzi do gazów spalinowych lecz gromadzi się w popiele lub w pyłe, przy czym jego koncentracja nie osiąga nigdy wartości 0,01%. Ponadto występuje on w żużlu i w pyłe

2

w postaci związków trudnych do wydzielenia według znanych dotychczas metod.

Stwierdzono, że można uzyskać gal w postaci lotnych związków zawartych w odpylonych gazach spalinowych przez spalanie jakiegokolwiek gatunku węgla, jeżeli spalaniu podda się węgiel zawierający gal w postaci związków nieorganicznych z odpowiednim dodatkiem węgla zawierającego gal w postaci związków organicznych zwłaszcza połączonych z kwasem huminowym oraz z dodatkiem organicznych związków żelaza, zwłaszcza huminianu żelaza dwuwartościowego.

Według wynalazku mieszaninę węgla przygotowuje się w ten sposób, że do galonośnego węgla bogatego w nieorganiczne związki galu dodaje się taką ilość węgla zawierającego gal połączony z kwasem huminowym węgla, by stosunek całkowitej ilości galu do ilości związanego z kwasem huminowym wynosił minimum 3 : 1.

Poza tym mieszanina węgla musi zawierać żelazo związane organicznie jako huminian żelaza w ilości co najmniej 50-krotnie większej od całkowitej zawartości galu, przy czym zawilgocenie mieszaniny (naturalne lub sztuczne) winno wynosić powyżej 5,0% wagowych.

Spalanie tak sporządzonej mieszaniny prowadzi się w kotłach każdego systemu paleniskowego w taki sposób, aby spaliny zawierały maksimum 0,5% CO i co najmniej 0,001% H_2 .

W wyniku tego gal zawarty w mieszaninie wę-

glowej uchodzi z gazami spalinowymi, w mniejszym stopniu w postaci wodoru galu Ga_2H_6 i jego pochodnych metylowych (na przykład $\text{Ga}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$, GaH_2CH_3 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$), zaś w większym stopniu w postaci lotnego związku kompleksowego – galokarbonylku żelaza $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3\text{Ga}$, przy czym łączny uzysk galu ze spalanej mieszaniny wynosi powyżej 80%.

Związany metaloorganicznie gal z kwasem huminowym znajdującym się w węglu przechodzi prawie całkowicie podczas spalania w metylową pochodną bimerycznego lub monomerycznego galowodoru na przykład $\text{Ga}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$, GaH_2CH_3 , która na skutek samorzutnego rozpadu termicznego w obecności pięciokarbonylku żelaza (powstającego podczas spalania z huminianu żelaza dwuwartościowego) reaguje momentalnie ze znajdującym się w węglu galem związanym nieorganicznie tworząc związek galokarbonylku żelaza (np. $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3\text{Ga}$, metylowej pochodnej galowodoru $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, galowodoru Ga_2H_6 , oraz wolnych rodników tych związków, które jako lotne uchodzą ze spalinami.

Rozkładanie uchodzących ze spalinami lotnych związków galu przeprowadza się, poza systemem odpylania, kwaśnym lub alkalicznym roztworem płuczającym o wartości pH = 4,5–5 lub 8,5–9 (jak w polskim opisie patentowym nr 46007) stosując dodatkowo środki utleniające w stanie gazowym (dodając do spalin np. ozonu), w stanie ciekłym (dodając do roztworu płuczającego np. kwasu azotowego), lub w stanie stałym przepuszczając spaliny lub roztwór płuczający przez warstwę MnO_2 , KMnO_4 , itp., albo dodając stałych związków utleniających w formie zawiesiny w roztworze płuczającym.

Przed płukaniem spaliny przepuszcza się przez przegrodę o rozwiniętej powierzchni (np. siatki) zbudowanej z metalu bardziej elektrycznego niż wodór (np. żelazo, aluminium itp.). Zamiast przegrody metalowej stosuje się krzemiany o budowie włóknistej np. w postaci waty szklanej, wełny żużlowej, azbestu itp.

W wyniku powyższych operacji lotne związki galu ulegają prawie całkowicie rozkładowi w roztworze płuczającym, tworząc w nim drobną zawiesinę składającą się głównie z galu metalicznego, trudno-rozpuszczalnych tlenków galu Ga_2O_3 i GaO , drobnych cząsteczek sadzy oraz pyłu nie zatrzymanego przez urządzenia odpylające. Sposób według wynalazku pozwala prowadzić rozkład lotnych związków galu w temperaturze obniżonej aż do 50°C, co stanowi korzystną jego cechę w stosunku do sposobu przytoczonego w opisie patentowym nr 46007. Z zawiesiny sedymentacyjnie oddziela się frakcję ciężką. Stanowi ją pył ubogi w gal. Po oddzieleniu frakcji ciężkiej pozostałą zawiesinę poddaje się odwirowaniu.

Otrzymany osad stanowi wstępny koncentrat galu. W roztworze po odwirowaniu osadu pozostaje 1–20% galu w stosunku do ilości galu zawartego w spalinach. Roztwór poddaje się destylacji zbierając frakcję poniżej 100°C. Destylat, który oprócz galu i żelaza nie zawiera innych metali, traktuje się stężonym kwasem siarkowym w wyniku czego otrzymuje się siarczany galu i żelaza, z których gal wyodrębnia się znanym już sposobem. Wstępny koncentrat galu zawierający oprócz sadzy Fe, Ga

i związki tych metali nie zawsze da się tak ługować, jak to podano w opisie patentowym nr 46007, ponieważ część nierozłożonych związków organicznych uniemożliwia następne dokonywanie bezpośredniej elektrolizy.

Sposób według wynalazku eliminuje całkowicie te trudności przez wprowadzenie do wytrąconego wstępnego koncentratu małej ilości węglanu lub kwaśnego węglanu potasowca i prażenie go w temperaturze około 400°C w atmosferze tlenu, tlenu z dodatkiem ozonu lub ozonu.

Związki organiczne rozkładają się całkowicie do CO_2 i pary wodnej. Gal utlenia się do trójwartościowego łącząc się momentalnie z powoli rozkładającymi się węglanami alkali na kwaśny galan alkaliczny.

W procesie tak przeprowadzonego prażenia nie rozkładają się glinokrzemiany, pozostając nierozpuszczone w roztworach alkalicznych. Zawartość galu w koncentracie otrzymywanym za pomocą sposobu według wynalazku waha się w granicach od 0,15–8,5% Ga, przy czym jest on łatwo rozpuszczalny i wielokrotnie bogatszy niż dotychczas otrzymywane w produkcji światowej koncentraty galu z rud, które zawierają tylko 0,015–1,0% Ga. Po procesie prażenia gal przechodzi łatwo do roztworu wodorotlenków alkali nawet na zimno, najlepiej jednakże w temperaturze około 40°C przy podwyższonym ciśnieniu powyżej 1,2 atm (np. w autoklawie). Otrzymany roztwór przy zastosowaniu ługowania przeciwpądowego jest bardzo czysty, zawiera bowiem 5–20 gGa/l w postaci galanów metali alkalicznych i nadaje się bezpośrednio do elektrolitycznego otrzymania galu.

Elektrolizę prowadzi się przy gęstości prądu 80–120 A/dm² oraz przy napięciu między elektrodami wynoszącym 15–17 V z zastosowaniem lub też bez zastosowania diafragmy z zamkniętą przestrzenią anodową i katodową. Czystość otrzymanego galu wynosi powyżej 90% Ga.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania metalicznego galu z gazowych produktów spalania węgla kamiennego lub brunatnego **znamienny tym**, że spalaniu poddaje się taką mieszaninę węgla, w której stosunek wagowy galu znajdującego się w węglu w postaci organicznego związku z kwasem huminowym do całkowitej ilości galu występującej w mieszaninie wynosi co najmniej 1 : 3, zaś stosunek wagowy żelaza dwuwartościowego w postaci huminianu żelaza do całkowitej ilości galu w mieszaninie wynosi co najmniej 50 : 1, a zawartość wilgoci co najmniej 5% wagowych, przy czym spalanie prowadzi się w dowolnym systemie paleniskowym tak, aby gazy spalinowe zawierały najwyżej 0,5% CO i co najmniej 0,001% H_2 , po czym uzyskane gazy spalinowe zawierające lotne związki galu po uprzednim odpyleniu przepuszcza się przez przegrodę o rozwiniętej powierzchni wykonanej z żelaza, aluminium lub z krzemionów o budowie włóknistej, następnie traktuje się je w temperaturze nie niższej od 50° C roztworem płuczającym wykazującym wartość pH = 4,5–5 lub 8,5–9,0 z dodatkiem małych ilości ga-

zowego, ciekłego albo stałego środka utleniającego, a wytrącającą się przy tym zawiesinę zawierającą gal i jego związki oddziela się od wodnego roztworu płuczającego, praży w temperaturze około 400° C z dodatkiem kwaśnego lub obojętnego węglanu potasowca w atmosferze tlenu, ozonu lub tlenu wzbogaconego w ozon, a uzyskaną prażonkę ługuje się

roztworem słabo alkalicznym i z uzyskanego roztworu wydziela gal metaliczny znany sposobem zaś roztwór płuczący poddaje się destylacji odbierając poniżej 100° C frakcję zawierającą związki Fe i Ga, z której po zadaniu stężonym kwasem siarkowym wydziela się metaliczny gal znany sposobem.