



Opublikowano dnia 5 września 1962 r.

C22b 61/00.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

40a 61/00

Nr 46007

Kopalnia Węgla Kamiennego „Siersza“*)

Siersza, Polska

Sposób otrzymywania galu z gazów spalinowych pochodzących ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego

Patent trwa od dnia 17 grudnia 1960 r.

Postać w jakiej gal występuje w produktach uzyskanych podczas przerobu galonośnych węgli kamiennych i brunatnych oraz jego koncentracja zależą przede wszystkim od zastosowanej technologii przerobu.

Jeżeli przerób węgla odbywa się bez dostępu powietrza, jak np. przy koksowaniu lub wylewaniu, to zawarty w węglu gal, podobnie jak *Ge*, *Sn*, *Au* i *Sb* przechodzi całkowicie do produktu nielotnego, to znaczy koksu lub półkoksu.

Jeżeli przerób węgla odbywa się z ograniczonym dostępem powietrza, jak np. przy ga-

zowaniu, to zawarty w węglu gal w przeważającej części przechodzi w postać związków lotnych nieorganicznych (najprawdopodobniej siarczków: Ga_2S i GaS) i osadza się w wydzielonych z gazu pyłach.

Pyły lotne czadnicowe zawierające *Ga*, zazwyczaj obok germanu o stężeniu 0,5 — 0,8% *Ga* służą do bezpośredniego kompleksowego przerobu w celu otrzymania zawartych w nich składników, przede wszystkim galu i germanu, za pomocą metody chlorowania, często poprzedzonej wzbogacaniem za pomocą kolektora miedzanego lub wzbogacaniem ogniowym.

Przy spalaniu galonośnego węgla nie nadającego się do koksowania, wylewania lub gazowania, a więc węgla energetycznego, gal zawarty w węglu zachowuje się inaczej, gdyż rozdził jego w produktach spalania uzależniony jest przede wszystkim od atmosfery panującej przy spalaniu węgla pod kotłem, od sy-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są prof. dr Kornel Wesołowski, dr inż. Michał Ryczek, mgr inż. Franciszek Halota, mgr inż. Andrzej Czaplicki, mgr inż. Krzysztof Grodzicki i inż. Eugeniusz Szczerbowski.

stemu paleniska oraz od postaci w jakiej się on w węglu znajduje.

Gdy gal występuje w węglu w postaci związków nieorganicznych (np. siarczków Ga_2S i GaS) co ma np. miejsce w węglach angielskich i w węglach niemieckich z Zagłębia Rühr, to przy spalaniu takiego węgla w warunkach wyraźnie utleniających (z nadmiarem powietrza) lub w warunkach wyraźnie redukujących gal zawarty w węglu przechodzi całkowicie do żużla, przy spalaniu natomiast w atmosferze zbliżonej do obojętnej większa część galu (powyżej 50%) uchodzi ze spalinami w postaci lotnych związków i osadza się w pyłach w postaci tlenków lub uchodzi do atmosfery. Gdy koncentracja Ga w tych pyłach przekroczy 0,1%, to już się one nadają do bezpośredniego prze-robu według znanych metod.

Gdy gal występuje w węglu w postaci bliżej nieznanych związków organicznych) prawdopodobnie związków galu z huminami), jak np. w węglu polskim o niskim stopniu karbonizacji typu 31, to przy spalaniu tego węgla w warunkach wyraźnie utleniających lub wyraźnie redukujących zachowuje się podobnie jak gal związany w węglu w związkach nieorganicznych, to znaczy, że po spaleniu węgla przechodzi całkowicie do żużla.

Gdy natomiast węgiel jest spalony w atmosferze zbliżonej do obojętnej (spaliny zawierają tylko 0,02 — 0,05% CO), wtedy gal zawarty w węglu uchodzi ze spalinami (w ilości powyżej 50%) w postaci nienasyconych wodorków typu metaloorganicznego. Ta postać związków galu jest dość trwała, nie rozkłada się prawie przed systemem odpylania i łatwo przechodzi nierozłożona przez wszystkie znane i dotychczas stosowane systemy odpylania, nawet system elektroakustyczny. Z tego powodu w wydzielonych pyłach wytrąca się z gazów spalinowych tylko bardzo nieznaczna część galu, a cała prawie jego ilość uchodzi wraz z gazami spalinowymi poza systemy odpylania.

Podana w literaturze metoda Masaru Inagaki, polegająca na ekstrakcji galu z gazów spalinowych otrzymanych podczas spalania węgla kamiennego za pomocą alkalicznych lub kwaśnych roztworów, a następnie na wytrącaniu z tych roztworów, galu za pomocą taniny w postaci kompleksowego związku nie ma praktycznego znaczenia, ponieważ ilość wypłukanego galu niezależnie od czasu przepuszczania gazu spalinowego przez płuczkę nie przekracza 2 mg Ga/1 roztworu.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie galu z gazów spalinowych węgla o małym stopniu karbonizacji, spalanych w atmosferze zbliżonej do obojętnej (to znaczy z niskiej zawartości CO w gazach np. przy stosunku $CO_2 : CO$ wynoszącym w przybliżeniu 10 : 0,01), przy czym polega on na rozkładzie nienasyconych wodorków galu znajdujących się w gazach spalinowych (po przejściu ich przez system odpylania).

Rozkład nienasyconych wodorków galu zawartych w gazie spalinowym następuje na skutek bezpośredniego działania na nie roztworu wodnego lub parowego o temperaturze 80 — 120°C i ściśle określonej wartości $pH = 4,5 = 5,0$ lub $pH = 8,5 = 9,0$.

Wydzielony na skutek reakcji gal metaliczny utlenia się częściowo lub całkowicie na Ga_2O lub GaO , tworząc osad, którego ilość w miarę przebiegu procesu stale wzrasta. Natomiast ilość rozpuszczonego galu w roztworze jest minimalna i nie przekracza 2 mg na litr roztworu, co oczywiście nie ma znaczenia praktycznego, gdyż przy tej zawartości galu w roztworze nie da się go wydzielić żadnym tanim sposobem.

Ponieważ gal w osadzie może występować częściowo w postaci metalicznej i tlenków trudno rozpuszczalnych (Ga_2O i GaO), przeto przed przeprowadzeniem go w postać bardziej rozpuszczalną należy go utlenić do galu trójwartościowego. W tym celu po oddzieleniu osadu od roztworu przez dekantację i odsączenie przeprowadza się jego ługowanie za pomocą 1 — 5% roztworów wodnych wodorotlenków potasu lub sodu przy jednoczesnym działaniu środka utleniającego, którym jest tlen in statu nascendi pochodzący z elektrolizy lub rozkładu zwłaszcza H_2O_2 i $KMnO_4$.

Na skutek powyższej reakcji otrzymuje się zanieczyszczony lecz dość stężony roztwór alkaliczny galanu potasowego lub sodowego, który jako elektrolit nadaje się do bezpośredniej elektrolizy w celu otrzymania metalicznego galu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania galu z gazów spalinowych pochodzących ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego o niskim stopniu karbonizacji, znamieny tym, że lotne wodorki galu zawarte w odpylonych gazach spalinowych, otrzymanych przy spalaniu węgla w atmosferze obojętnej (to jest przy stosunku $CO_2 : CO$ wynoszącym w przybliżeniu 10 : 0,01) rozkłada się za pomocą gorącego natrysku wodnego lub parowego

o temperaturze $80 - 120^{\circ}\text{C}$ i o wartości $\text{pH} = 4,5 - 5,0$ lub $\text{pH} = 8,5 - 9,0$, a wydzielony przy tym osad zawierający gal metaliczny oraz powstałe na skutek samorzutnego utleniania tlenki galu Ga_2O i GaO utlenia się do galu trójwartościowego w środowisku niskoprocentowego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego, a utworzony galan sodu lub potasu poddaje z kolei elektrolizie w celu otrzymania metalicznego galu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do utlenienia stosuje się tlen atomowy pochodzący z elektrolizy lub z rozkładu zwłaszcza H_2O_2 , i KMnO_4 .

Kopalnia Węgla Kamiennego
„Siersza”

Zastępca: mgr inż. Stefan Augustyniak
rzecznik patentowy