



Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Int. Cl.<sup>4</sup> C22B 7/02

Zgłoszono: 84 12 05 (P. 250778)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 85 10 22

Opis patentowy opublikowano: 1987 06 30



**Twórcy wynalazku:** Lucjusz Duda, Wiesław Apostoluk, Edward Skonecki,  
Adam Bartecki, Jerzy Wódka

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Politechnika Wrocławska,  
Wrocław (Polska)

### **Sposób odzyskiwania galu z odpadów przemysłowych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania galu z odpadów przemysłowych, zwłaszcza z odpadów pochodzących z huty aluminium, znajdujący zastosowanie w metalurgii chemicznej. Podstawowym źródłem galu są rudy glinu, podczas przeróbki których na jednym z etapów następuje koncentracja galu. Innym znanym surowcem galu są pyły powstające podczas spalania węgla brunatnego i kamiennego w elektrociepłowniach. Obecność we wsadzie węgla o niskim stopniu karbonizacji powoduje, że znaczna część galu związana jest organicznie i podczas spalania tworzy lotne związki przechodzące do gazów piecowych, skąd odzyskuje się go powszechnie znanymi metodami. Gal jest również otrzymywany z pyłów pochodzących z elektrofiltrów do odpylania gazów wylotowych przy produkcji glinu na drodze elektrolitycznej. Sposób ten znany z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 527 982 polega na tym, że wymienione pyły spieka się z sodą w stosunku wagowym 1 : 5 w temperaturze około 1 000 K w czasie 30 minut, a następnie ługuje wodą.

Wynalazek dotyczy sposobu odzyskiwania galu z odpadów przemysłowych, zwłaszcza pochodzących z huty aluminium, polegający na spiekaniu tychże odpadów i ługowaniu kondensatu. Istota wynalazku polega na tym, że miesza się 1 część masową odpadów z 0,5 do 0,8 częściami masowymi chlorku amonu i ogrzewa podczas wymuszonego przepływu w przestrzeni o strefowo zmieniającej się temperaturze w granicach 550-610 K. Otrzymane lotne chlorki glinu, żelaza i galu poddaje się dwustopniowej kondensacji i ługowaniu, a schlorowane pyły prażeniu w temperaturze 820-870 K, zaś z kondensatu chlorków wydziela się gal kolejno przez ekstrakcję, reekstrakcję i elektrolizę z alkalicznych roztworów. Korzystne jest prowadzenie ogrzewania w przestrzeni trójstrefowej regulując temperaturę w pierwszej strefie w zakresie od 530-670 K, w drugiej strefie w zakresie 560-610 K, w trzeciej strefie w zakresie 570-610 K, przy czym proces trójetapowy prowadzi się w czasie od 30 do 50 minut. Pierwszą kondensację prowadzi się natomiast w temperaturze od 500 do 530 K, a drugą w temperaturze 370-400 K. Korzystne jest też prowadzenie ekstrakcji kondensatu 20% roztworem trójbutylofosforanu w nafcie, zaś elektrolizy alkalicznych roztworów stosując katodę niklową, przy gęstości prądowej wynoszącej 8 000 A/m<sup>2</sup> i napięciu 7-9 V.

Sposób według wynalazku pozwala na zagospodarowanie bezużytecznych i uciążliwych odpadów, a ponadto pyły kierowane na hałdy nie zawierają już substancji rozpuszczalnych w wodzie,

a więc tym samym szkodliwych dla naturalnego środowiska. Reagenty stosowane w proponowanym sposobie są łatwo dostępne, zaś roztwory stosowane w tym procesie pracują w obiegu zamkniętym.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładzie wykonania.

**Przykład.** Do reaktora w kształcie rury o pojemności  $13 \text{ dm}^3$ , wyposażonego w ślimakowy przesuw surowca i ogrzewanego oporowo do temperatury 590-610 K, wprowadza się za pomocą ślimakowego podajnika mieszaninę 100 kg pyłów i 60 kg salmiaku. Szybkości podawania mieszaniny reakcyjnej i obrotów ślimaka przesuwającego surowiec w reaktorze są tak dobrane, że czas reakcji wynosi 40 minut przy wydatku 6 kg surowca/h. W wyniku zachodzącej w reaktorze reakcji otrzymuje się w postaci lotnej chlorki glinu, żelaza i galu a także amoniak i parę wodną. Produkty reakcji są odprowadzane przewodem rurowym ogrzanym do temperatury pieca do układu dwóch połączonych szeregowo kondensatorów. W pierwszym z nich, podgrzewanym do temperatury 520-540 K, następuje kondensacja głównej części nadmiarowego salmiaku. Jest on zawracany do chlorowania kolejnych porcji pyłów. Lotne chlorki glinu, galu i żelaza oraz pozostałości salmiaku kieruje się dalej przez szereg płuczek z wodą i  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Otrzymana w płuczkach woda amoniakalna jest zużywana w dalszej części procesu technologicznego do wytrącania wodorotlenków galu, glinu i żelaza.

Skondensowane na drugim stopniu kondensacji chlorki glinu, galu i żelaza wraz z pozostałością nieprzereagowanego salmiaku stanowią surowiec wyjściowy do dalszej hydrometalurgicznej części procesu technologicznego. Kondensat chlorków jest rozpuszczony w  $0,05 \text{ M}$  roztworze kwasu solnego w temperaturze 320-330 K przy zachowaniu stosunku fazy stałej do ciekłej równego 1 : 3. Po zdekantowaniu z nad nierozpuszczalnej pozostałości uzyskany roztwór chlorków zobojętnienia się wodą amoniakalną z płuczek. Podczas tej operacji wytrącają się wodorotlenki glinu, galu i żelaza. Są one następnie dekantowane i filtrowane. Roztwory po dekantacji i filtracji łączy się, odparowuje do uzyskania stałego salmiaku, zawracanego do chlorowania, natomiast uzyskany osad wodorotlenków wprowadza się do  $3 \text{ dm}^3$   $6 \text{ M}$  roztworu  $\text{NaOH}$  o temperaturze 330-340 K. Po upływie 30 minut osad filtruje się na gorąco i przemyciwa dwukrotnie na gorąco,  $0,5 \text{ dm}^3$  roztworu  $\text{NaOH}$ . W wyniku tej operacji glin i gal przechodzą do roztworu w postaci glinianu i galanu, a żelazo pozostaje w osadzie jako wodorotlenek.

Otrzymany roztwór glinianu i galanu zobojętnia się  $5 \text{ M}$  roztworem kwasu solnego, tj. około  $0,5 \text{ dm}^3$ . Wytrącone podczas tej operacji wodorotlenki glinu i galu około 300 g filtruje się, a następnie rozpuszcza w  $5 \text{ dm}^3$   $7 \text{ M}$  roztworu kwasu solnego. Uzyskany roztwór chlorków glinu i galu poddaje się dwustopniowej ekstrakcji  $0,5 \text{ dm}^3$  20% roztworem trójbutylofosforanu w nafcie. Fazy organiczne, zawierające gal poddaje się dwustopniowej reekstrakcji wodą w ilości  $0,1 \text{ dm}^3$ . Otrzymany reekstrakt zobojętnia się roztworem  $\text{NaOH}$  do wytrącenia wodorotlenku galu. Osad ten rozpuszcza się w obiegowym  $3,5 \text{ M}$  roztworze  $\text{NaOH}$  i poddaje elektrolizie na elektrodach niklowych, stosując napięcie 7-9 V i gęstość prądową  $8000 \text{ A/m}^2$ . Efektem końcowym tego procesu jest otrzymanie 41,6 g metalicznego galu, co stanowi 46% galu, zawartego w 100 kg pyłów.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania galu z odpadów przemysłowych, zwłaszcza pochodzących z huty aluminium, polegający na spiekaniu odpadów i ługowaniu kondensatu, **znamienny tym**, że miesza się 1 część masową odpadów z 0,5-0,8 częściami masowymi chlorku amonu i ogrzewa podczas wymuszonego przepływu w przestrzeni o strefowo zmieniającej się temperaturze w granicach 550-610 K, otrzymane lotne chlorki glinu, żelaza i galu poddaje się dwustopniowej kondensacji, ługowaniu, a schlorowane pyły prażeniu w temperaturze 820-870 K, zaś z kondensatu chlorków wydziela się gal kolejno przez ekstrakcję, reekstrakcję i elektrolizę z alkalicznych roztworów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ogrzewanie prowadzi się w przestrzeni trójstrefowej regulując temperaturę w pierwszej strefie w zakresie od 530-670 K, a drugiej strefie w zakresie od 560-610 K, w trzeciej strefie w zakresie 570-610 K, przy czym proces trójetapowy prowadzi się w czasie od 30 do 50 minut

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję kondensatu prowadzi się w 20% roztworze trójbutylofosforanu w nafcie.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwszą kondensację prowadzi się w temperaturze 500-530 K, a drugą w temperaturze 370-400 K.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolizę **alkalicznych** roztworów prowadzi się stosując katodę niklową przy gęstości prądowej  $8\,000\text{ A/m}^2$  i napięcie 7-9 V.