

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62885

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 m, 7/56

Zgłoszono: 31.VIII.1966 (P 116 297)

Pierwszeństwo: 08.IX.1965 Stany
Zjednoczone
Ameryki

MKP C 01 f, 7/56

Opublikowano: 20.V.1971

UKD 661.862.321

Właściciel patentu: The Anaconda Company, Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób otrzymywania chlorku glinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystego chlorku glinowego, nadającego się do wytwarzania tlenku glinowego, z wodnych roztworów zawierających chlorek glinowy i znaczne ilości chlorków innych metali.

W znanym procesie wytwarzania glinu z tlenku glinowego metodą elektrolityczną warunkiem koniecznym jest stosowanie tlenku glinowego nie zawierającego żelaza, chromu i innych szkodliwych zanieczyszczeń. Czysty tlenek glinowy można wprawdzie otrzymywać znanymi metodami z wysokowartościowych rud boksytowych, ale gdy ruda zawiera znaczne ilości krzemionki, żelaza lub innych szkodliwych zanieczyszczeń, wówczas otrzymywanie czystego tlenku glinowego następuje z dużymi trudnościami. Poważne trudności występują na przykład przy stosowaniu gliny jako surowca do wytwarzania glinu.

Glin można wprawdzie łatwo ekstrahować z gliny przez ługowanie prażonej gliny za pomocą kwasu, na przykład kwasu solnego, otrzymując rozpuszczalne w wodzie sole glinu, które następnie poddaje się przeróbce, w celu otrzymania tlenku glinowego. Jednakże ługowanie kwasem powoduje rozpuszczenie nie tylko glinu, ale i innych metali obecnych w glinie, toteż otrzymuje się kwaśny roztwór zanieczyszczony niepożądanymi solami metali, takimi jak chlorki żelaza, chromu, magnezu, tytanu, potasu i innych metali. Zanieczyszczenia te, w przypadku wytwarzania soli glinowej

2

przeznaczonych do przerobu na czysty tlenek glinowy, powinny być oddzielone, ale pomimo wielu wysiłków nie udało się dotychczas opracować metody tego oddzielania nadającej się w skali przemysłowej.

Kwaśny roztwór, otrzymany przez roztwarzanie gliny kwasem mineralnym, zawiera często w 1 litrze 10 g lub nawet więcej Fe_2O_3 w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli żelaza, zwykle chlorku żelazowego. Jest to ilość większa od dopuszczalnej przy wytwarzaniu czystego tlenku glinowego. Główną część niepożądanych soli żelaza można usunąć z zawierającego glin kwaśnego roztworu przez ekstrakcję żelaza za pomocą selektywnego, nierozpuszczalnego w wodzie organicznego reagenta lub środka wiążącego jony, odpowiedniego dla soli żelaza, znajdującej się w roztworze. Metodą tą nie można jednak usunąć małych, lecz szkodliwych ilości soli żelaza i innych metali, takich jak na przykład chlorek chromowy, toteż konieczna jest dalsza obróbka roztworu zawierającego glin.

Jedną ze znanych metod otrzymywania stosunkowo czystej krystalicznej soli z roztworu zawierającego mieszaninę soli metali polega na frakcjonowanej krystalizacji pożądanego soli, stanowiącej składnik roztworu. Według tej metody roztwór zawierający sól zatęża się przez odparowanie wody, w celu wytrącenia kryształów żądanej soli, zwykle znajdującej się w roztworze w przeważającej ilości.

Otrzymany krystaliczny osad, zawierający małą ilość niepożądanych lub zanieczyszczających soli rozpuszcza się ponownie i przekrystalizowuje raz lub kilka razy w celu dalszego oczyszczania, a ług macierzysty za każdym razem odrzuca się, ponieważ zawiera nadmierne ilości niepożądanych soli metali. Jednakże chociaż ta znana metoda frakcjonowanej krystalizacji umożliwia otrzymywanie stosunkowo czystej soli glinu z kwaśnego roztworu, to jednak jest ona nieekonomiczna w skali przemysłowej produkcji glinu o wysokiej czystości, a mianowicie ze względu na konieczność wielokrotnego odparowywania znacznych ilości wody i duże straty wartościowych soli glinu, pozostających w ługu macierzystym, który odrzuca się po każdym stadium krystalizacji.

Wynalazek umożliwia otrzymywanie czystych krystalicznych soli glinu zwłaszcza chlorku glinowego, z wodnych roztworów zawierających glin i odzyskiwanie małych, lecz mających pewne znaczenie ilości soli innych metali. Sposób według wynalazku jest wprawdzie pokrewny znanej metodzie frakcjonowanej krystalizacji, stanowi jednak istotne ulepszenie z punktu widzenia wydajności i ekonomii. Polega ona na tym, że część wodnego roztworu chlorku glinowego zanieczyszczanego chlorkami innych metali stęży się przez odparowanie wody, otrzymując pierwszy ług macierzysty, nasycony chlorkiem glinowym. Z roztworu tego otrzymuje się i oddziela kryształy sześciowodnianu chlorku glinu, o żądanej czystości oraz sole metali stanowiące zanieczyszczenia i wykorzystywane następnie do wytwarzania chlorowodoru.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że część pierwszego ługu macierzystego odprowadza się w sposób ciągły tak, że stężenie chlorków metali innych niż glin należy utrzymywać stale poniżej tego, przy którym mogłyby krystalizować razem z sześciowodnianem chlorku glinowego, obniżając jego czystość poniżej żądanej wartości. Dalszą cechą wynalazku jest to, że odprowadzaną część pierwszego ługu macierzystego stęży się dalej przez odparowywanie wody, otrzymując drugi ług macierzysty, z którego krystalizuje zanieczyszczony sześciowodnian chlorku glinowego. W miarę postępowania tej krystalizacji, do drugiego ługu macierzystego dodaje się w sposób ciągły odprowadzaną część pierwszego ługu macierzystego, w celu uzupełnienia chlorku glinowego usuwanego przez krystalizację.

Z drugiego ługu macierzystego odprowadza się w sposób ciągły pewną część tak, aby stężenie chlorków metali innych niż glin utrzymać stale poniżej tego, przy którym zanieczyszczenia te mogłyby krystalizować razem z chlorkiem glinowym, zmniejszając jego czystość poniżej tej, jaka odpowiada czystości wodnego roztworu, doprowadzanego do pierwszego ługu macierzystego. Zanieczyszczone kryształy chlorku glinowego otrzymane z drugiego ługu macierzystego zwraca się do wodnego roztworu, doprowadzanego do pierwszego roztworu wodnego.

Część pierwszego ługu macierzystego odprowadzana zasadniczo w sposób ciągły z głównej por-

cji tego ługu zawiera nieco większe stężenie niepożądanych chlorków metali od stężenia w początkowym roztworze zasilającym zawierającym chlorek glinu i tę część ługu poddaje się odparowaniu dodatkowej ilości wody w celu otrzymania drugiego ługu macierzystego, z którego wytrącają się kryształy sześciowodnianu chlorku glinu zanieczyszczane małą, lecz mającą znaczenie ilością niepożądanych chlorków innych metali. Wytrącone kryształy sześciowodnianu chlorku glinu oddziela się od drugiego ługu macierzystego i następnie miesza z wodnym roztworem zasilającym zawierającym chlorek glinu, dodawanym do pierwszego ługu macierzystego.

Część pierwszego ługu macierzystego odprowadza się w sposób ciągły z głównej porcji tego ługu i dodaje do drugiego ługu macierzystego i odparowuje w sposób ciągły wodę z drugiego ługu macierzystego, aby utrzymać stężenie chlorku glinu w roztworze na poziomie takim samym lub nieco wyższym od stężenia, przy którym drugi ług macierzysty jest nasycony chlorkiem glinu. Odpowiednią ilość drugiego ługu macierzystego odprowadza się w sposób ciągły tak, że stężenie chlorków metali innych niż chlorek glinu w drugim ługu macierzystym utrzymuje się poniżej stężenia, przy którym wytrącony sześciowodnian chlorku glinu zawierałby niepożądane chlorki metali w ilości większej niż wynosi ona w początkowym roztworze zasilającym, zawierającym chlorek glinu.

Część drugiego ługu macierzystego odprowadzaną z głównej porcji tego ługu można odrzucić albo poddać obróbce, mającej na celu odzyskanie zawartego w nim chloru lub też poddać odparowaniu i krystalizacji podobnie jak w stadium odparowania i krystalizacji części drugiego ługu macierzystego. W tym ostatnim przypadku ilość trzeciego ługu macierzystego odprowadzana z jego głównej porcji wystarcza do utrzymania stężenia chlorków innych metali niż chlorek glinu w tym trzecim ługu macierzystym poniżej stężenia, przy którym zawartość tych zanieczyszczeń w wykrywalnej soli w trzecim stadium przewyższa ich zawartość w pierwszym ługu macierzystym usuniętym z pierwszego stadium odparowywania i dodanym do drugiego ługu macierzystego. W podobny sposób, odprowadzoną część trzeciego ługu macierzystego można odrzucić lub poddać traktowaniu mającemu na celu odzyskanie zawartego w nim chlorowodoru lub chloru lub w rzadkich przypadkach poddać jeszcze procesowi odparowywania i krystalizacji, jak w poprzednich stadiach.

Należy podkreślić, że zgodnie z wynalazkiem czystą sól glinową otrzymuje się zasadniczo tylko w trakcie pierwszego stadium odparowywania i krystalizacji, a nie w trakcie ostatniego stadium krystalizacji, jak to ma miejsce w przypadku stosowania znanych metod frakcjonowanej krystalizacji. Otrzymany, czysty chlorek glinowy przeprowadza się, korzystnie przez prażenie, w tlenek glinu o czystości odpowiedniej do stosowania w elektrolitycznym procesie otrzymywania glinu.

Stosunkowo zanieczyszczoną sól glinową, otrzymaną w trakcie każdego z następnych stadiów odparowywania i krystalizacji, zwraca się do ta-

kiego stadium procesu, w którym zawartość zanieczyszczających soli metali w wytrąconym osadzie nie jest większa od zawartości tych zanieczyszczeń w roztworze soli w wymienionym stadium procesu. Kolejne stadia odparowywania i krystalizacji stosuje się w procesie według wynalazku głównie w celu zapewnienia, żeby odpowiednia ilość glinu znajdującego się w początkowym roztworze zasilającym została odzyskana w postaci soli glinu, gdyż to decyduje o opłacalności procesu. Kolejne stadia odparowywania i krystalizacji prowadzi się z roztworami o zwiększającej się zawartości zanieczyszczeń, aż ilość ługu macierzystego, odprowadzanego w każdym stadium odparowywania i krystalizacji zbliży się do zawartości zanieczyszczeń w wodnym roztworze poddawanych przeróbce. W razie potrzeby proces można kończyć w dowolnej fazie.

Z powyższego wynika, że aczkolwiek proces według wynalazku może obejmować szereg kolejnych stadiów odparowywania i krystalizacji, to jednak wodę zawartą w początkowym roztworze zawierającym chlorek glinu odparowuje się tylko raz lub inaczej mówiąc cała ilość wody odparowana w trakcie wszystkich stadiów odparowywania i krystalizacji nie przewyższa ilości wody obecnej w początkowym roztworze zasilającym. Ta ważna cecha wynalazku wynika z faktu, że czystej soli otrzymywanej w pierwszym stadium odparowywania i krystalizacji nie rozpuszcza się ponownie w wodzie w celu przekrystalizowania, jak również z faktu, że stosunkowo zanieczyszczoną sól z kolejnych stadiów odparowywania i krystalizacji rozpuszcza się w zanieczyszczonym roztworze soli, poddawanych dalszemu traktowaniu.

Tak więc proces według wynalazku eliminuje kosztowne operacje i wysokie zużycie paliwa, nieodłączne w znanych procesach frakcjonowanej krystalizacji i rekrystalizacji, w których ilość wody poddawanej odparowaniu w szeregu operacji odparowywania oraz w stadiach rekrystalizacji i ponownego rozpuszczania znacznie przewyższa ilość wody występującą w początkowym roztworze zasilającym. Ponadto, ilość chlorku glinu znajdująca się w stężonym, zanieczyszczonym ługu macierzystym, usunięta z ostatniego stadium odparowywania i krystalizacji w procesie według wynalazku i stracona, jest znacznie mniejsza od całej ilości chlorku glinu, straconej w licznych ługach macierzystych odrzuconych w trakcie porównywalnych procesów znanej krystalizacji frakcjonowanej.

Dalszą ważną korzyścią sposobu według wynalazku jest to, że chlorek glinowy otrzymany w trakcie pierwszego stadium odparowywania i krystalizacji może mieć dowolny pożądany stopień czystości, a mianowicie od chlorku glinu chemicznie czystego lub o stopniu czystości odczynnikowej, do chlorku glinu tylko nieznacznie mniej zanieczyszczonego ubocznymi solami niż chlorek glinu w początkowym roztworze zasilającym. W związku z tym, w odmiennie sposobu według wynalazku, małą ilość lub strumień boczny początkowego roztworu zasilającego, zawierającego chlorek glinu, oddziela się od głównego strumienia roztworu zasilającego i poddaje wstępnemu odpa-

rowaniu i krystalizacji w wyniku czego otrzymuje się zupełnie czysty sześciowodziań chlorek glinu, z którego następnie można otrzymać tlenek glinu chemicznie czysty lub o czystości odczynnikowej.

Oczywiście stosunkowo dużą ilość ługu macierzystego z bocznego strumienia należy odprowadzić z głównej porcji tego ługu macierzystego w urządzeniu do wstępnego odparowywania i krystalizacji, w celu otrzymania soli o tak wysokim stopniu czystości i tę stosunkowo znaczną ilość oddzielnego ługu wprowadza się bezpośrednio do urządzenia do odparowywania i krystalizacji w stadium pierwszego odparowywania i krystalizacji razem z głównym strumieniem roztworu zasilającego zawierającego chlorek glinu.

Chociaż sposób według wynalazku jest specjalnie przeznaczony od oddzielania i odzyskiwania stosunkowo czystego chlorku glinu z wodnych roztworów zawierających chlorek glinu i chlorki innych metali, takie jak żelaza, chlorek chromu i tym podobne, oczywistym jest, że sposób ten można stosować do oddzielania i odzyskiwania stosunkowo czystej krystalicznej soli z każdego wodnego roztworu, zawierającego mieszaniny soli, które można oczyszczać znanymi metodami frakcjonowanej krystalizacji. Ponadto, jeżeli wodny roztwór zawiera mieszaninę trzech lub więcej soli o wspólnym anionie i z tego roztworu odzyskuje się jedną sól, zwykle sól stanowiącą główny składnik mieszaniny, zasadniczo wolną od soli innych metali, wówczas jedną z soli niepożądanego metalu przyjmuje się jako zanieczyszczający produkt, którego stężenie w ługu macierzystym bierze się za podstawę przy regulowaniu ilości ługu usuwanego w poszczególnych stadiach procesu w celu zapobieżenia powstawaniu stężenia kontrolnego produktu zanieczyszczającego w ługu macierzystym powyżej maksimum pozwalającego na otrzymanie czystej krystalicznej soli.

Na przykład, jeżeli pożądane jest otrzymanie zasadniczo czystych kryształów sześciowodziań chlorku glinu z wodnego roztworu zawierającego chlorek glinu i małe ilości chlorku żelazowego i chlorku chromowego, wówczas albo stężenie chlorku żelazowego albo chlorku chromowego w ługu macierzystym może być stosowane jako czynnik kontrolny przy określaniu ilości ługu macierzystego, którą należy odprowadzać, ażeby utrzymać stężenie zanieczyszczających soli metali w ługu macierzystym poniżej maksimum zapewniającego otrzymywanie sześciowodziań chlorku glinu o żądanym stopniu czystości. Ze względu na to, że chrom jest potencjalnie bardziej kłopotliwy z tych dwóch niepożądanych soli metali, w podanym hipotetycznym przykładzie korzystnie wybrano chrom jako kontrolne zanieczyszczenie przy oznaczaniu ilości usuwanego roztworu z ługu macierzystego.

Zastosowanie chromu jako zanieczyszczenia kontrolnego w procesie wytwarzania tlenku glinu o wysokiej czystości sposobem według wynalazku wyjaśnia następujący przykład, w którym zastosowano typowy kwaśny roztwór otrzymany po ługowaniu prażonej gliny z Georgii kwasem solnym, zawierający około 80,0 g/litr Al_2O_3 i około

0,02 g/litr Cr_2O_3 (obecnych w roztworze w postaci chlorku glinu i chlorku chromu) oraz liczne chlor-ki innych metali.

Jeżeli ilość ługu macierzystego usuniętego z pierwszego stadium odparowania — krystalizacji jest taka, że stężenie Cr_2O_3 (obecnego w postaci chlorku chromu) w pierwszym ługu macierzystym nie przekracza około 0,25 g/litr, wówczas chlorek glinu wytrącony i odzyskany w trakcie tego stadium odparowania i krystalizacji nie zawiera więcej niż około 0,002% wagowych Cr_2O_3 , a zawartość wszystkich innych metali zanieczyszczających w chlorku glinu będzie poniżej dopuszczalnego maksimum zawartości tych metali w tlenku glinu o wysokiej czystości, otrzymanym z tego chlorku glinu. Tę postać wynalazku wyjaśnia następujące zestawienie porównujące wyniki analiz typowego kwaśnego roztworu z ługowania z wynikami analiz tlenku glinu o wysokiej czystości, otrzymanego w oparciu o kontrolę zawartości chromu w ługu macierzystym sposobem według wynalazku.

Analiza

Składnik *)	Kwaśny roztwór z ługowania (gramy/litr)	Produkt prażony (% wagowy)
Al_2O_3	80,0	99,5 +
Cr_2O_3	0,019	0,0023
Fe_2O_3	0,04	0,005
TiO_2	0,024	0,001
CaO	0,28	0,030
MgO	0,036	0,05
SiO_2	0,031	0,014
Na_2O	0,46	0,01
K_2O	0,21	0,01
P_2O_5	0,017	0,015
V_2O_5	0,041	0,008
NiO	0,006	0,0028
MnO	0,015	0,0023
B_2O_3	0,012	0,0016
CuO	0,009	0,0008
ZnO	0,09	0,002
Ga_2O_3	0,021	0,002

*) wymienione składniki znajdują się w roztworze w postaci odpowiednich chlorków. Jednakże wszystkie wyniki analiz przeliczane są w odniesieniu do tlenków.

Proces według wynalazku wyjaśniono poniżej w odniesieniu do rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat procesu, podający zasadnicze stadia występujące w tym procesie, fig. 2 przedstawia schemat odmiany procesu według wynalazku, w której małą część roztworu zasilającego wprowadzaną do pierwszej wyparki — krystalizatora poddaje się wstępnemu stadium odparowania i krystalizacji, fig. 3 przedstawia wykres stosunku zależności pomiędzy zawartością żelaza w ługu macierzystym i zawartością żelaza w soli wytrąconej z tego ługu, a fig. 4 przedstawia wykres stosunku zależności między zawartością chromu w ługu ma-

cierzystym i zawartością chromu w wytrąconej z niego soli.

Sposób według wynalazku wyjaśniono poniżej w odniesieniu do otrzymywania czystych kryształów sześciowodnianu chlorku glinu z roztworu zawierającego rozpuszczony chlorek glinu i małą ilość rozpuszczonego chlorku żelaza. Rozumie się jednak, że to co powiedziano w odniesieniu do oddzielania chlorku glinu z tego roztworu, ma zastosowanie w równym stopniu do oddzielania i odzyskiwania każdej soli, którą można oczyszczać przez frakcjonowaną krystalizację z zanieczyszczonych roztworów tej soli, a w szczególności do oddzielania sześciowodnianu chlorku glinu z kwaśnych roztworów z ługowania, zawierających stosunkowo znaczną ilość chlorku glinu i małe ilości chlorków różnych innych metali.

Zawartość chlorku żelaza w sześciowodzianie chlorku glinu wytrąconym z nasyconego wodnego roztworu lub ługu macierzystego zawierającego chlorek glinu zależy w znacznej mierze od zawartości chlorku żelaza w ługu macierzystym i ta zależność między ilością chlorku żelaza w ługu macierzystym i ilością chlorku żelaza w produkcie końcowym pokazana jest graficznie na fig. 3. Na przykład, jeżeli pożądanym jest, aby sześciowodzian chlorku glinu wytrącony z roztworu macierzystego zawierał nie więcej niż 0,03% wagowych Fe_2O_3 , wówczas zawartość chlorku żelaza w 1 litrze ługu macierzystego nie powinna przekraczać 5 g w przeliczeniu na Fe_2O_3 .

Podobnie, jeżeli jest pożądanym, aby sześciowodzian chlorku glinu zawierał nie więcej niż około 0,3% wagowych Fe_2O_3 , wówczas zawartość żelaza w 1 litrze ługu macierzystego nie powinna wynosić więcej niż około 48 g w przeliczeniu na Fe_2O_3 . Ponadto jeżeli ze względów dyskusyjnych przyjmie się, że roztwór zasilający wprowadzany do stadium pierwszego odparowywania — krystalizacji w procesie według wynalazku, zawiera około 80 g/litr tlenku glinu, obecnego w roztworze w postaci chlorku glinu i około 0,4 g/litr tlenku żelaza, obecnego w roztworze jako chlorek żelaza i jeżeli pożądanym jest otrzymanie krystalicznej soli o wysokim stopniu czystości, zawierającej co najmniej 99,5% wagowych sześciowodzianu chlorku glinu i nie więcej niż około 0,06% wagowych chlorku żelaza, wówczas w pierwszym stadium odparowywania — krystalizacji, jak stwierdzono, stężenie żelaza w ługu macierzystym w pierwszej wyparce — krystalizatorze, stanowiącym nasycony roztwór chlorku glinu zawierający około 160 g/litr Al_2O_3 w 1 litrze i występującego w postaci AlCl_3 , w przeliczeniu na Fe_2O_3 nie powinno wynosić więcej niż około 5 g/litr.

Ponadto stwierdzono, że jeżeli stężenie żelaza w postaci FeCl_3 w pierwszej wyparce — krystalizatorze ma wynosić 5 g/litr Fe_2O_3 lub poniżej, wówczas należy usunąć z ługu macierzystego z pierwszej wyparki — krystalizatora około 8,5 litra ługu na każde 100 litrów świeżego roztworu doprowadzanego do wyparki. Jeżeli roztwór zasilający zawierający w 1 litrze około 80 g Al_2O_3 będzie zawierał więcej niż wymienione 0,4 g Fe_2O_3 w litrze, wówczas należy usunąć odpowiednio

większą ilość ługu macierzystego z pierwszej wyparki — krystalizatora, w celu utrzymania stężenia żelaza poniżej poprzednio wymienionych 5 g/litr.

Gdy stężenie żelaza w wyżej wspomnianym roztworze zasilającym osiągnie około 2,5 g Fe_2O_3 na 1 litr, wówczas ilość ługu macierzystego, który należy usunąć z pierwszej wyparki — krystalizatora zbliży się do 100% i to wskazuje, że proces stał się oczywiście niemożliwy do prowadzenia przy danym składzie roztworu zasilającego i nie można uzyskać produktu końcowego o pożądanym stopniu czystości.

Jak pokazano na fig. 1, wodny roztwór zasilający, zawierający wyżej wymienioną mieszaninę chłorku glinu i chłorku żelaza, przechowuje się w naczyniu 10, z którego prowadzi się go w sposób ciągły i z zasadniczo jednakową prędkością do pierwszej wyparki — krystalizatora 11. W pierwszej wyparce — krystalizatorze odparowuje się z roztworu zasilającego wodę tak, aby otrzymać pierwszy ług macierzysty, zawierający nasycony roztwór chłorku glinu, z którego wytrącają się żądane, stosunkowo czyste kryształy sześciowodzianu chłorku glinu.

Te czyste kryształy usuwa się z pierwszej wyparki — krystalizatora w postaci szlamu i oddziela od ługu macierzystego w odpowiednim separatorze 12 (na przykład na wirówce lub filtrze). Ług macierzysty oddzielony od krystalicznej soli zawraca się do pierwszej wyparki — krystalizatora 11, a kryształy sześciowodzianu chłorku glinu o wysokim stopniu czystości przemywa się. Otrzymuje się produkt do dalszego kolejnego zastosowania.

Świeży roztwór zasilający, zawierający chlorek glinu, wprowadza się w sposób ciągły do roztworu macierzystego w wyparce — krystalizatorze 11, ażeby uzupełnić wytrącony sześciowodzian chłorku glinu i usunięty z ługu macierzystego, a ponieważ woda również jest odparowywana w sposób ciągły z ługu macierzystego, w celu utrzymania stężenia chłorku glinu w ługu na poziomie lub nieco powyżej poziomu, przy którym ług macierzysty jest nasycony chłorkiem glinu, przeto aby nie dopuścić do wzrostu stężenia chłorku żelaza w ługu macierzystym, należy w sposób ciągły odprowadzać znaczną część ługu macierzystego z pierwszej wyparki — krystalizatora 11.

Jak już poprzednio podano, z pierwszej wyparki — krystalizatora 11 odprowadza się ług macierzysty w takiej ilości, aby stężenie chłorku żelaza w tej wyparce utrzymywało się poniżej poziomu, przy którym znaczna część chłorku żelazowego wytrąca się z chłorkiem glinu lub w inny sposób zanieczyszcza w tym stadium odparowywania i krystalizacji chlorek glinu. Stwierdzono na przykład, że jeżeli roztwór zasilający zawiera w 1 litrze około 80 g Al_2O_3 (obecnego jako AlCl_3) i około 0,4 g Fe_2O_3 (obecnego jako FeCl_3), wówczas należy usunąć z pierwszej wyparki — krystalizatora 11 około 8,5 litra stężonego ługu macierzystego na każde 100 litrów świeżego roztworu zasilającego wprowadzanego do niej w celu zapobieżenia utworzeniu się stężenia chłorku żelazowego

w pierwszym ługu macierzystym wyższego (to znaczy powyżej 5 g/litr Fe_2O_3 , występującego w postaci FeCl_3) od tego, przy którym można otrzymać krystaliczny sześciowodzian chłorku glinu o pożądanym stopniu czystości.

Ług macierzysty usuwany z pierwszej wyparki — krystalizatora 11 filtruje się lub odwirowuje lub poddaje innej obróbce, w celu oddzielenia wytrąconego $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i innych stałych substancji i oczyszczony ług wprowadza się następnie do drugiej wyparki — krystalizatora 14 gdzie odparowuje się dodatkową ilość wody i wytrąca się dodatkową ilość sześciowodzianu chłorku glinu, przy czym wodę odparowuje się w drugiej wyparce — krystalizatorze 14 również w sposób ciągły.

Krystaliczny produkt z drugiego stadium odparowywania i krystalizacji jest zanieczyszczony małą, tym niemniej znacznie większą ilością chłorku żelazowego od tej, jaka występuje w krystalicznym produkcie z pierwszego stadium odparowywania i krystalizacji.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku jest rzeczą bardzo istotną, aby stosunek zawartości chłorku żelaza do chłorku glinu w krystalicznym produkcie z drugiego stadium odparowywania — krystalizacji nie był większy, a korzystnie powinien być mniejszy od stosunku zawartości chłorku żelaza do chłorku glinu w roztworze zasilającym, wprowadzanym do pierwszej wyparki — krystalizatora 11. Zgodnie z tym, tak jak w pierwszym stadium odparowywania — krystalizacji, niezbędne jest usuwanie zasadniczo w sposób ciągły znacznej ilości ługu macierzystego z drugiej wyparki — krystalizatora 14, w celu zapobieżenia nagromadzeniu się chłorku żelaza w takiej ilości w ługu macierzystym, przy której wytrącona krystaliczna sól byłaby zanieczyszczona chłorkiem żelazowym w ilości stanowiącej nadmiar w stosunku do ilości chłorku żelaza w początkowym roztworze zasilającym.

Jeżeli na przykład ług macierzysty w drugiej wyparce — krystalizatorze 14 zawiera w 1 litrze nie więcej niż około 65 g Fe_2O_3 (obecnego jako FeCl_3), wówczas wytrącony z niego krystaliczny produkt zawiera nieco mniej chłorku żelazowego niż w roztworze zasilającym, w sprowadzanym do pierwszej wyparki — krystalizatora 11.

Ponadto, jeżeli będzie usuwać się w przybliżeniu 2,5 litra stężonego ługu macierzystego z drugiej wyparki — krystalizatora 14 na każde 100 litrów roztworu zasilającego, zawierającego chlorek glinu wprowadzanego do pierwszej wyparki — krystalizatora 11, to stężenie chłorku żelaza w ługu macierzystym w drugiej wyparce — krystalizatorze będzie utrzymywać się poniżej dopuszczalnego maksymalnego stężenia, przy którym otrzymuje się krystaliczny produkt o dopuszczalnej zawartości chłorku żelaza.

Jeżeli krystaliczny produkt otrzymany z drugiego stadium odparowywania — krystalizacji zawiera nie większą ilość zanieczyszczeń od ilości zanieczyszczeń występujących w początkowym roztworze zasilającym wprowadzanym do pierwszej wyparki — krystalizatora 11, wówczas zanieczysz-

czony chlorek glinu można zawrócić do początkowego stadium procesu, i miesza z wodnym roztworem zasilaającym, bez niekorzystnego wpływu na czystość chlorku glinowego otrzymywanego w pierwszym stadium odparowywania i krystalizacji. Zgodnie z tym, zanieczyszczony krystaliczny produkt usunięty z drugiej wyparki — krystalizatora 14 oddziela się od ługu macierzystego w odpowiednim separatorze 15. Odciągnięty ług macierzysty zwraca się do drugiej wyparki — krystalizatora, a krystaliczny produkt zawierający zanieczyszczony sześciowodzion chlorku glinu przemywa się i zwraca do początkowego stadium procesu, jak pokazano na fig. 1.

Część stężonego ługu macierzystego z usuniętą z drugiej wyparki — krystalizatora 14, można odrzucić, o ile zawartość chlorku glinu nie jest tak duża, żeby związana z nim strata glinu nie powodowała nieekonomiczności procesu, albo można poddać go jeszcze jednemu stadium odparowania i krystalizacji, w celu odzyskania dodatkowej ilości glinu zawartego w ługu. Wskazane jest wykorzystanie ługu macierzystego usuniętego z drugiej wyparki — krystalizatora (jeżeli nie wprowadza się go do trzeciej wyparki — krystalizatora), w celu odzyskania zawartego w nim chlorku w postaci kwasu chlorowodorowego, a pozostałość odrzuca się.

Ług macierzysty usunięty z drugiej wyparki — krystalizatora 14 można również poddać stadium odparowywania w trzeciej wyparce — krystalizatorze 17. Jeżeli roztwór zawierający chlorek glinu poddaje się trzeciemu stadium odparowywania — krystalizacji, wówczas stężenie zanieczyszczeń w otrzymanym trzecim ługu macierzystym należy regulować w sposób wyżej opisany tak, aby krystaliczna sól usunięta z trzeciej wyparki — krystalizatora 17 nie zawierała więcej chlorku żelaza (lub innych soli zanieczyszczających) w stosunku do ilości chlorku glinu od ilości chlorku żelaza w stosunku do chlorku glinu w roztworze usuwanym z pierwszej wyparki — krystalizatora 11 i wprowadzanym do drugiej wyparki — krystalizatora 14.

Krystaliczną sól z trzeciej wyparki — krystalizatora usuwa się w postaci papki, z której stały produkt oddziela się od fazy ciekłej w separatorze 18 w sposób uprzednio opisany. Fazę ciekłą zwraca się do trzeciej wyparki — krystalizatora 17, a zanieczyszczony krystaliczny $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ przemywa i zwraca do drugiej wyparki — krystalizatora 14, jak wskazuje na rysunku fig. 1 przerywana linia. Ług macierzysty z trzeciej wyparki — krystalizatora 17 odrzuca się, korzystnie po traktowaniu mającym na celu odzyskanie znajdującego się w nim chlorowodoru lub poddaje czwartemu stadium odparowywania — krystalizacji, tak jak poprzednio.

Ług macierzysty w każdej wyparce — krystalizatorze stanowi nasycony roztwór chlorku glinu i zawiera znaczną ilość krystalicznego sześciowodzionu chlorku glinu w zawieszynie. Ług macierzysty usuwany z każdej wyparki należy przeto poddawać obróbce mającej na celu uwolnienie go od krystalicznego osadu i innych substancji sta-

łych, na przykład przez filtrowanie i tym podobne przed wprowadzeniem do następnej w układzie wyparki — krystalizatora.

Według fig. 1 ług macierzysty usuwany z każdej wyparki — krystalizatora wprowadza się bezpośrednio do kolejnej wyparki — krystalizatora, w związku z tym przewód łączący dwie wyparki — krystalizator powinien być zaopatrzony w znane urządzenie filtrujące lub cedzące. W innym urządzeniu, pokazanym na fig. 2, część sklarowanego ługu macierzystego z separatorów 12 i 15, którą normalnie zwraca się do wyparki, połączonej z separatorem, zamiast zwracać można skierować do następnej wyparki — krystalizatora, jako roztwór zasilaający dla tego stadium procesu.

W odmianie sposobu według wynalazku, przedstawionej na fig. 2 małą porcją roztworu zasilaającego wprowadzanego do pierwszej wyparki krystalizatora 11, oddziela się od głównego strumienia roztworu zasilaającego i poddaje wstępnemu stadium odparowywania i krystalizacji we wstępnej wyparce — krystalizatorze 20, w celu otrzymania małej ilości sześciowodzionu chlorku glinu o najwyższym stopniu czystości, z którego można wytworzyć tlenek glinu chemicznie czysty lub o czystości odczynnikowej.

Stadium wstępnego odparowywania i krystalizacji prowadzi się zasadniczo w taki sam sposób, jak poprzednio opisane stadia odparowywania i krystalizacji. Jednakże w celu wytworzenia soli o pożądanej najwyższej czystości, stężenie zanieczyszczających soli metali (to znaczy soli innych niż chlorek glinu) we wstępnym ługu macierzystym utrzymuje się na poziomie tak niskim, jak tylko to jest możliwe, i tylko wytrąca się małą frakcją z zawartego w ługu macierzystym chlorku glinu we wstępnej wyparce — krystalizatorze 20 tak, aby nie wytrącić z sześciowodzionem chlorku glinu żadnych zanieczyszczających go soli metali obecnych w ługu.

W celu zapobieżenia gromadzeniu się w ługu macierzystym zanieczyszczających soli metali do poziomu, przy którym powstawałoby zanieczyszczenie sześciowodzionu chlorku glinu, stosunkowo znaczną ilość ługu odprowadza się ze wstępnej wyparki krystalizatora i kieruje do separatora 21, w którym oddziela się czysty sześciowodzion chlorku glinu. Uzyskany sześciowodzion chlorku glinu o wysokim stopniu czystości z separatora 21 przemywa się w celu usunięcia resztek pozostałego ługu macierzystego i otrzymaną krystaliczną sól suszy się i przeprowadza w tlenek glinu o czystości odczynnikowej lub w chemicznie czysty.

Wolny od stałych substancji ług macierzysty w postaci odcieku z separatora 21 zwraca się do głównego strumienia roztworu zasilaającego, który ma być wprowadzony do pierwszej wyparki — krystalizatora 11. Połączone roztwory wprowadza się do wyparki — krystalizatora i poddaje odparowywaniu i krystalizacji, w celu uzyskania stosunkowo czystej soli glinu odpowiedniej do przeprowadzenia w tlenek glinu o wysokiej czystości.

Następujący przykład wyjaśnia sposób otrzymywania stosunkowo czystego sześciowodzionu chlorku glinu, odpowiedniego do przeprowadzenia w tle-

nek glinu o wysokiej czystości, oparty na regulowaniu zawartości chromu (wyrażonego jako Cr_2O_3) w ługu macierzystym w pierwszym i drugim stadium odparowywania.

Jak wyżej opisano, zawartość chromu w sześciowodzianie chlorku glinu wytrąconym z nasyconego roztworu chlorku glinu zależy w znacznej mierze od zawartości chromu w roztworze. Równowagę stosunku zależności między zawartością tlenku chromu, występującego jako chlorek chromu w ługu macierzystym i zawartością tlenku chromu w produkcie końcowym przedstawia wykres na fig. 4. W omawianym przykładzie poziom zanieczyszczenia w sześciowodzianie chlorku glinu regulowano na podstawie równowagi stosunku zależności przedstawionej na fig. 1.

Przykład. Roztwór zasilający zawierający 80 g na litr tlenku glinu (występującego jako chlorek glinu) i 0,020 g na litr tlenku chromu (obecnego jako chlorek chromu) wprowadzano z prędkością 100 litrów roztworu na godzinę do pierwszej wyparki — krystalizatora. Roztwór zasilający zatężono w pierwszej wyparce — krystalizatorze przez odparowanie z niego wody, w celu otrzymania roztworu zawierającego w 1 litrze 160 g tlenku glinu (w postaci chlorku glinu) i 0,25 g tlenku chromu (jako chlorku chromu). Ciężar właściwy ługu macierzystego wynosił 1,35 g/cm³.

Dalsze odparowywanie wody z ługu macierzystego powodowało wytrącenie się kryształów sześciowodzianu chlorku glinu. Krystaliczną papkę, zawierającą zasadniczo sześciowodzian chlorku glinu i ług macierzysty usunięto z pierwszej wyparki — krystalizatora. Krystaliczny produkt oddzielono od ługu macierzystego w separatorze i przemyto kondensatem z wyparki. Krystaliczny produkt kalcynowano w celu odpędzenia wody krystalizacyjnej i chloru w postaci chlorowodoru. Kalcynowany produkt zawierał około 99,8% wagowych Al_2O_3 i tylko 0,002% wagowych Cr_2O_3 , a więc zawartość chromu odpowiadała wymaganiom stawianym tlenkowi glinu o wysokiej czystości. Ze 100 litrów roztworu zasilającego, wprowadzanego do pierwszej wyparki — krystalizatora, otrzymano 8,825 g kalcynowanego produktu.

Część stężonego ługu macierzystego z pierwszej wyparki — krystalizatora usunięto. Ilość usuniętego stężonego ługu macierzystego z pierwszej wyparki — krystalizatora wynosiła 8,172 litra na każde 100 litrów roztworu zasilającego, wprowadzanego w celu utrzymania zawartości chromu w ługu macierzystym na poziomie niższym od tego, przy którym nadmiar zawartości chromu wytrącałby się z roztworu i zanieczyszczał otrzymywany chlorek glinu. Ług macierzysty usunięty z pierwszej wyparki — krystalizatora zawierał 16,34% wagowych glinu, znajdującego się w nowym wsadzie.

Ług macierzysty odprowadzany z pierwszej wyparki — krystalizatora wprowadzono do drugiej wyparki — krystalizatora, z której odparowano dodatkowo wodę, w celu utworzenia drugiego ługu macierzystego, zawierającego w 1 litrze 145 g tlenku glinu (w postaci chlorku glinu) i 1,25 g tlenku chromu (jako chlorku chromu) i mającego gęstość 1,38.

Ażeby utrzymać stężenie chlorku chromu w drugiej wyparce — krystalizatorze na poziomie takim, aby tlenek glinu otrzymany ostatecznie zawierał nie więcej niż 0,020 Cr_2O_3 , z drugiej wyparki — krystalizatora usuwano 1,476 litra ługu macierzystego na każdych 100 litrów roztworu zasilającego, wprowadzanego do pierwszej wyparki — krystalizatora.

Krystaliczny sześciowodzian chlorku glinu wytrącony z ługu macierzystego w drugiej wyparce — krystalizatorze, po rozłożeniu dał produkt zawierający około 99,5% wagowych tlenku glinu (w postaci chlorku glinu) i 0,018% wagowych tlenku chromu (jako chlorku chromu). Ta jakość produktu jest niezadowalająca, przeto produkt z drugiego stadium krystalizacji zmieszano ze świeżym roztworem zasilającym i wprowadzono do pierwszej wyparki — krystalizatora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania chlorku glinowego nie zawierającego chlorków innych metali i nadającego się do wytwarzania tlenku glinowego, przez przeróbkę wodnego roztworu chlorku glinowego zanieczyszczonego chlorkami innych metali, polegającą na tym, że z części zanieczyszczonego wodnego roztworu chlorku glinowego odparowuje się wodę, otrzymując nasycony chlorkiem glinowym ług macierzysty, z którego wykrystalizowuje się i oddziela kryształy sześciowodnego chlorku glinowego o żądanej czystości i odzyskuje chlorki innych metali wykorzystywane do produkcji chlorowodoru, a do ługu macierzystego, doprowadza się w sposób ciągły świeży roztwór wodny poddawany przeróbce, w celu uzupełnienia zawartości chlorku glinowego, **znamienny tym**, że część ługu macierzystego odprowadza się w sposób ciągły tak, aby stężenie chlorków metali innych niż glin utrzymać niższe od tego, przy którym chlorki te mogłyby krystalizować razem z sześciowodnym chlorkiem glinowym, obniżając jego czystość poniżej żądanej, po czym odprowadzoną część ługu macierzystego stęża się dalej przez odparowywanie wody, otrzymując drugi roztwór macierzysty, z którego wykrystalizowuje się i oddziela zanieczyszczony sześciowodzian chlorku glinowego, przy czym w czasie zatężania drugiego ługu macierzystego doprowadza się do niego w sposób ciągły część odprowadzanego pierwszego ługu macierzystego w celu uzupełnienia w roztworze zawartości chlorku glinowego, a równocześnie odprowadza się w sposób ciągły część drugiego ługu macierzystego tak, aby utrzymać w nim stężenie chlorków metali innych niż glin poniżej tego stężenia, przy którym mogłyby one krystalizować razem z zanieczyszczonym chlorkiem glinowym, obniżając jego czystość poniżej czystości roztworu chlorku glinowego doprowadzanego do pierwszego ługu macierzystego i zanieczyszczone kryształy chlorku glinowego, otrzymane z drugiego ługu macierzystego zawraca się do roztworu chlorku glinowego doprowadzanego do pierwszego ługu macierzystego, z którego wykrystalizowuje się i oddziela kryształy czystego sześciowodnego chlorku glinowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odprowadzoną część drugiego ługu macierzystego poddaje się odparowaniu i krystalizacji otrzymując przy tym zanieczyszczony sześciowodny chlorek glinu oraz trzeci ług macierzysty, przy czym odparowanie i krystalizację prowadzi się zasadniczo tak samo, jak przy odparowywaniu i krystalizacji drugiego ługu macierzystego i otrzymany zanieczyszczony sześciowodnian chlorku glinowego, o stężeniu zanieczyszczających go soli nie większym od stężenia tych soli w odprowadzanej części pierwszego ługu macierzystego, dodaje się do drugiego ługu macierzystego, poddawanego krystalizacji, przy czym część trzeciego ługu macierzystego odprowadza się z układu tak, aby stężenie chlorków metali innych niż glin utrzymać w trzecim ługu macierzystym poniżej tego stężenia, przy którym otrzymany z tego ługu sześciowodnian chlorku glinowego zawierałby więcej zanieczyszczeń niż część ługu macierzystego doprowadzana do drugiego ługu macierzystego.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że z odprowadzanej części trzeciego ługu macierzystego odparowuje się wodę i otrzymany zanie-

czyszczony chlorek metalu poddaje kalcynowaniu w celu odzyskania chlorowodoru.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1—3, **znamienna tym**, że małą ilość wodnego zanieczyszczzonego roztworu chlorku glinowego poddawanego przeróbce poddaje się wstępnemu odparowaniu i krystalizacji, otrzymując krystaliczny sześciowodny chlorek glinowy w ilości tak niewielkiej w stosunku do ilości roztworu poddawanego przeróbce, że chlorek ten praktycznie biorąc zawiera najwyżej ślady zanieczyszczeń i nadaje się do wytwarzania chemicznie czystego chlorku glinowego, zaś ług pokrystaliczny zawraca się do pierwszego ługu macierzystego.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że ilość ługu odprowadzanego z ługu macierzystego w dowolnym stadium odparowywania i krystalizacji reguluje się w stosunku do stanu równowagi, jaka istnieje pomiędzy stężeniem określonego metalu stanowiącego zanieczyszczenie, a występującego w postaci soli w danym ługu macierzystym i dopuszczalnym stężeniem tego metalu jako zanieczyszczenia w krystalicznym produkcie, otrzymanym z tego ługu.

FIG 1

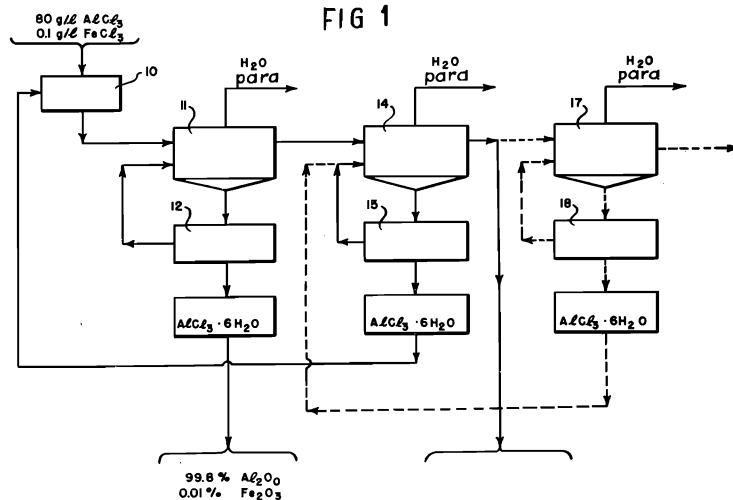


FIG 2

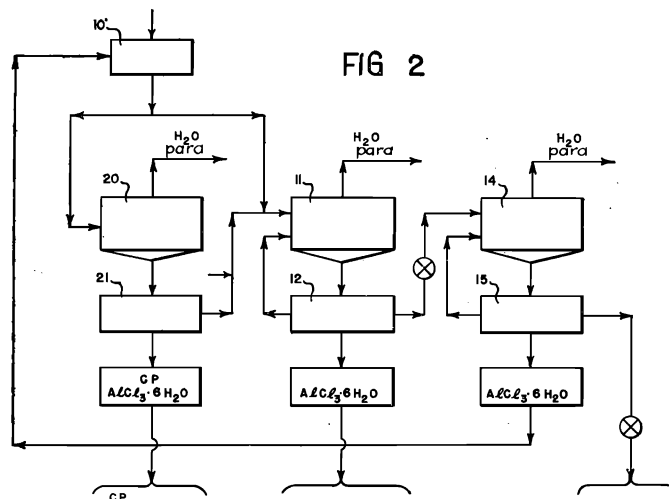


FIG 3

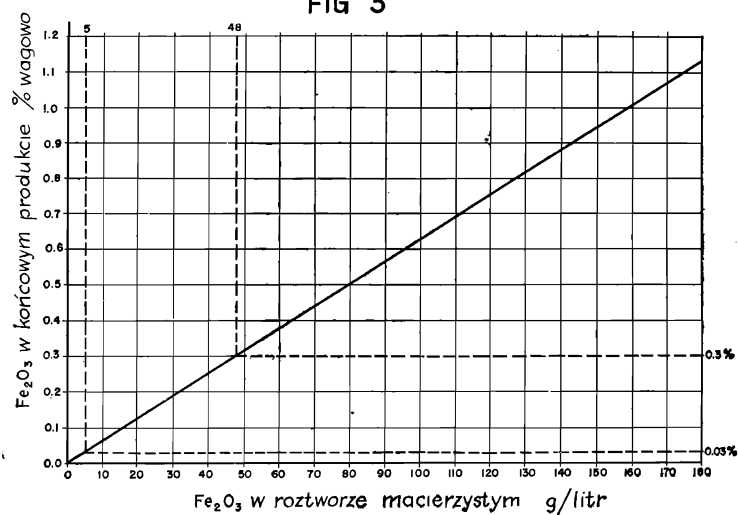


FIG 4

