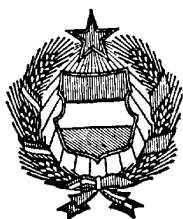


MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

181906

Bejelentés napja: 1979. VII. 31.

(MA—3187)

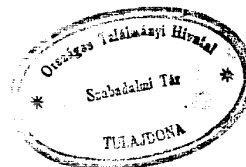
Elsőbbsége: 1978. VII. 31. (WP C 01 F/207030)
Német Demokratikus Köztársaság

Közzététel napja: 1982. XII. 28.

Megjelent: 1985. VIII. 31.

Nemzetközi osztályozás:

NSZO,
C 01 F 7/56,
C 01 F 7/48



Feltalálók:

Prof. dr. Ziegenbalg Siegfried okl. vegyész, Freiberg,
Dr. Fischer Gerhard okl. mérnök, Freiberg,
Stölzel Wolfgang okl. mérnök, Freiberg,
Német Demokratikus Köztársaság

Szabadalmaz:

VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm
Pieck”, Freiberg,
Német Demokratikus Köztársaság

Eljárás tiszta, kristályos alumínium-triklorid-hexahidrát előállítására

1

A találmány tárgya eljárás kristályos alumínium-triklorid-hexahidrát előállítására, amelynek termikus bontásával az alumíniumgyártás céljainak megfelelő tisztaságú timföld alakítható ki.

Ismert, hogy a nyersanyag többszöri kristályosításával megfelelő tisztaságú kristályos alumínium-triklorid-hexahidrát állítható elő (1 592 064 sz. német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat). Az ismert eljárás szerint a kiindulási oldat bepárlásakor kapott, szennyezett kristályos anyagot ismét vízben oldják, és többszöri bepárlás révén kapják a tisztított terméket. A kristályos anyag feloldását és az oldat bepárlását addig ismételik, amíg megfelelően tiszta termékhez nem jutnak. Noha a többszöri kristályosítással igen tiszta alumíniumsó állítható elő, hátrányt jelent, hogy az eljárásban igen nagy mennyiségű vizet kell elpárologtatni, így az eljárás berendezés és energiaigényes és költséges.

Ismert az is, hogy az elpárologtatandó vízmennyiség jelentősen csökkenthető, ha az alumínium-triklorid-hexahidrát előállítását többlépcsős frakcionált kristályosítással végzik (1 592 064 és 1 592 070 sz. német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat). Ebben az esetben az első lépésben az oldat részleges bepárlásakor megfelelően tiszta kristályos terméket kapnak. A szennyezésekben feldúsult maradék oldatot a második lépésben előpárologják. Az itt kapott, szennyezettebb kristályos anyagot visszavezetik az első lépésbe, és az erősebben szennyezett maradék oldatot a harmadik kristályosítási lépésben tovább párologják. A kapott, igen szennyezett kristályos anyagot visszavezetik a második lépésbe, és a nagymennyiségű szennyezést tartalmazó maradék oldatot elvezetik.

2

Noha ezzel az eljárással kiküszöbölhető a kristályos anyag újbóli feloldása, hátrányt jelent, hogy a művelethez három teljes — bepárlót, hőcserélőt és centrifugát is tartalmazó — kristályosító berendezésre van szükség, és a második és harmadik lépésben kapott kristályos anyag feliszapolásához még két fűtött keverőtartályt is be kell iktatni a berendezés sorba. A három kristályosító berendezés közül csak az elsőben képződik megfelelő tisztaságú kristályos termék, míg a két további berendezés arra szolgál, hogy a szennyezőanyagok lehetőleg csekély mennyiségű elvezetett oldatban dúsuljanak fel.

Ismert az is, hogy fluid ágyas eljárással és a centrifugára vezetett anyag tömény sósavval végzett mosásával durva szemcsés, megfelelően tiszta alumínium-triklorid-hexahidrát kristályok állíthatók elő. (H. O. Poppleton, D. L. Sawyer: Hydrochloric Acid Leaching of Calcined Kaolin to Produce Alumina, TMS-paper selection, Paper No. A 77—66).

A durva szemcsés alumínium-triklorid-hexahidrát kristályok kialakulását megnehezíti az, hogy a metastabil tartomány szűk, és nagy a gócképződés sebessége. A nagy oldatviszkozitás és a kristály és az oldat sűrűsége közötti csekély különbség következtében az oldatból kiváló kristályok süllyedési sebessége igen csekély. Minthogy a fluid ágyas eljárás során a túltelített oldat túl kis sebességgel áramlik az örvénylő kristályrétegben, 1 m³ túltelített oldatra vonatkoztatva túl kis mennyiségű kristály képződik, és az eljárás fajlagos teljesítménye csekély. További hátrányt jelent, hogy a tömény sósavat vissza kell nyerni a szennyezett mosóoldatból.

Egy további ismert eljárás szerint úgy állítanak elő megfelelő tisztaságú kristályos alumínium-triklorid-hexahidrátot

181906

szennyezett alumínium-triklorid-oldatokból, hogy a kristálysuszpenziót kényszerpályán keringtetik a kristályosító berendezés forraló zónájában, és itt a további kristálynövekedésre alkalmas kristályfelületek kialakítása révén megszüntetik az oldat túltelítettségét.

Ebben az eljárásban morzsalékos, durva szemcsés, csekély maradék nedvességtartalmú kristályok képződnek, amelyek a szennyezésekben szegény kiindulási oldattal a centrifugán mosva tisztíthatók. Az ismert eljárás hátránya az, hogy a túltelített alumínium-triklorid-oldatot az oldószer izoterm elpárologtatásával kell előállítani, mert az alumínium-triklorid-hexahidrát oldhatósága gyakorlatilag független a hőmérséklettől. Hőtechnikai okokból ehhez többlépcsős kristályosítási eljárásra van szükség, ahol a hidegebb szakaszok felfűtésére elsősorban a forróbb szakaszokban képződő kondenzátumokat használják fel, és forró gőzt elsősorban a legmelegebb szakasz felfűtésére alkalmaznak.

A találmány szerint többlépcsős kristályosító eljárással, csekély energiafelhasználással állítunk elő megfelelő tisztaságú kristályos alumínium-triklorid-hexahidráttal.

A találmány értelmében úgy járunk el, hogy a centrifugálás és mosás után kapott, anyalúgból (felülűszóból) és kiindulási oldatból (mosóoldatból) álló elegyet a leghidegebb kristályosító szakaszban előpároljuk, majd az elegyet a legforróbb kristályosítási szakaszig visszaszivattyúzzuk. A szennyezőanyagokban feldúsult anyalúgot csak a legforróbb kristályosítási szakaszból vezetjük el, míg a kristálysuszpenziót minden egyes kristályosító szakaszból külön-külön vezetjük el.

Azáltal, hogy az anyalúgot elvezetjük a kristályosító berendezésekből, a szennyezések koncentrációját úgy állítjuk be, hogy a bepárlás során az alumínium-triklorid-hexahidrát mellett nem válik ki szennyezésekben dús kristályos fázis. Ebből a szempontból különösen jelentős, hogy a szokásos, körülbelül 0,5 tömeg%-os kálium-klorid-tartalom esetén $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}$ összetételű kettős só először a kiindulási oldatban képződik, majd az anyalúg 55°C -on körülbelül 3,7 tömeg%, míg 85°C -on már körülbelül 5,6 tömeg% kálium-kloridot tartalmaz. Annak következtében, hogy a visszavezetés során a végső anyalúgot magasabb hőmérsékleten vezetjük el, ebben az anyalúgban nagyobb mértékben dúsulnak fel a szennyezőanyagok. Így csökken az elvezetendő anyalúg mennyisége, és nő a kristályos alumínium-trikloridnak a kiindulási oldat alumínium-triklorid-tartalmára vonatkoztatott hozama. A hozam növekedésében az is közrejátszik, hogy a végső anyalúg nagyobb koncentrációban tartalmaz magnézium-kloridot és egyéb jól oldható szennyezőanyagokat, így kisózás révén csökken az elvezetett anyalúg alumínium-triklorid-tartalma.

Minthogy az egyes kristályosító szakaszokból külön-külön vezetjük el a képződött kristálysuszpenziót, elkerülhetjük, hogy a kevésbé szennyezett anyalúgokból a hidegebb kristályosítási szakaszokban képződő kristályok érintkezésbe kerüljenek a magasabb hőmérsékletű kristályosító szakaszokban képződő, erősebben szennyezett anyalúgokkal. Az

utóbbi esetben ugyanis nemcsak a centrifugáláskor elkülönített anyalúg lenne szennyezettebb, hanem maguk a kristályok is szennyeződnenek, mert a vas(III)-klorid, a vas(II)-klorid és a magnézium-klorid az alumínium-triklorid-hexahidráttal a Nernst-féle megoszlási törvénynek megfelelő összetételű elegykristályokat képez.

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példában részletesebben ismertetjük.

10 Példa

A centrifugára vezetett kristálytömeget forró, telített kiindulási oldattal mossuk, amely 29 tömeg% alumínium-trikloridot és például 0,2 tömeg% nátrium-kloridot, 0,5 tömeg% kálium-kloridot, 0,4 tömeg% magnézium-kloridot, 0,25 tömeg% kalcium-kloridot, 0,012 tömeg% vas(III)-kloridot, 0,003 tömeg% szilícium-dioxidot, 0,003 tömeg% titán-dioxidot és 0,004 tömeg% vanádium-pentoxidot tartalmaz. Ezután a felülűszóból és a mosóoldatból álló elegyet a hideg kristályosító szakaszban részlegesen bepároljuk, és a maradék oldatot a forró kristályosító szakaszba szivattyúzzuk. Itt a kiindulási oldatmennyiségre vonatkoztatva körülbelül 8% anyalúgot távolítunk el; az ebből származó alumínium-triklorid-vesztés az előpárlat alumínium-triklorid-tartalmának körülbelül 7%-át teszi ki. A két kristályosító szakaszban kapott kristályos anyagot zagytartályon keresztül a centrifugára vezetjük, és ott a kiindulási oldattal mossuk. A kapott kristályos anyag 0,02 tömeg% nátrium-kloridot, 0,05 tömeg% kálium-kloridot, 0,05 tömeg% magnézium-kloridot, 0,025 tömeg% kalcium-kloridot, 0,0014 tömeg% vas(III)-kloridot, 0,0003 tömeg% szilícium-dioxidot, 0,0003 tömeg% titán-dioxidot és 0,0004 tömeg% vanádium-pentoxidot tartalmaz. A forró kristályosító szakaszhoz tartozó hőcserélő kisnyomású vízgőzzel fűtjük, és a képződő kondenzátumot hőtartalmát a hideg kristályosító szakaszban az oldószer elpárologtatására hasznosítjuk. Az eljárás 1 tonna kristályos termékre vonatkoztatva 0,6 tonna gőzt igényel.

40 Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás tiszta, kristályos alumínium-triklorid-hexahidrát előállítására szennyezett alumínium-triklorid-oldatokból durva szemcsés kristályosítással, amelynek során a kristálysuszpenziót kényszer-cirkulációban tartjuk és a centrifugán kevésbé szennyezett kiindulási oldattal mossuk, azzal jellemezve, hogy a centrifugálás és mosás után kapott, anyalúgból (felülűszóból) és kiindulási oldatból (mosóoldatból) álló elegyet a többlépcsős kristályosító berendezés leghidegebb kristályosító szakaszában előpároljuk, majd az elegyet a legforróbb kristályosítási szakaszig visszaszivattyúzzuk, és itt vezetjük el az anyalúgot.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja, azzal jellemezve, hogy a kristálysuszpenziót minden egyes kristályosító szakaszból külön-külön vezetjük el.