

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE 12 m. 7/30 Kulla OPIS PATENTOWY

Nr 32084

Col. 1, 7/30
Kl. 12 m, 6

Th. Goldschmidt A.-G, Essen — Ruhr
i Vereinigte Aluminium-Werke Aktiengesellschaft, Lautawerk (Lausitz)

Sposób wytwarzania glinki o dużej zawartości procentowej Al_2O_3 i o dużej zdolności do reakcji chemicznych z jednozasadowego siarczynu glinu

Zgłoszono 15 października 1938
Udzielono 4 sierpnia 1943
Pierwszeństwo: 3 listopada 1937 (Niemcy)

Wiadomo, że przez ogrzanie jednozasadowego siarczynu glinu o składzie $Al_2O_3 \cdot 2SO_2 \cdot aq$ do temperatur wynoszących najwyżej $1000^\circ C$ otrzymuje się glinę o dużej zawartości procentowej Al_2O_3 , odznaczającą się szczególnie dużą zdolnością do reakcji chemicznych i względnie łatwą rozpuszczalnością. Przy wykonywaniu tego sposobu jest rzeczą ważną, aby nie przekroczyć danej temperatury najwyższej, gdyż inaczej otrzyma się glinę o mniejszej zdolności do reakcji i mniejszej rozpuszczalności. Ważne jest również i to, aby dwutlenek siarki, usunięty z jednozasadowego siarczanu glinu, odzyskać możliwie w postaci czystego 100%-owego gazu, gdyż

sól na 100 części Al_2O_3 zawiera 125 części SO_2 , a więc zawiera znaczne ilości tej kosztownej substancji. Spełnienie tych warunków jest trudne. Prażenie trzeba przeprowadzać w piecu, którego temperaturę można dogodnie regulować i który można ogrzewać z zewnątrz, aby gazowy SO_2 , odciągany z pieca, nie był zanieczyszczony spalinami.

Jeśli przebieg prażenia przeprowadza się np. w muflie ogrzewanej z zewnątrz, co było by najprostsze, to silne odgazowywanie zaczyna się już w temperaturze stosunkowo niskiej, wynoszącej około $200^\circ C$, przy czym wskutek dużych ilości nagle uwalnianego gazu porwane zostaje dużo pyłu glin-

ki, co powoduje znaczne trudności i straty. Oprócz tego w stosunkowo dużym, nieruchomym lub tylko słabo poruszonym ładunku pieca wskutek jego złej przewodności cieplnej powstają znaczne miejscowe nagromadzenia ciepła, powodujące przegrzewanie się materiału, co jak wspomniano, jest bardzo szkodliwe. Jedynie przy bardzo ostrożnej regulacji temperatury i powolnym wzroście temperatury można przy tym sposobie pracy częściowo zmniejszyć te wady, lecz całkowicie usunąć ich nie można. Powolne ogrzewanie zabrałoby także dużo czasu, co bardzo zwiększyłoby koszty wykonywania sposobu.

Wady te usuwa się całkowicie, stosując dużą szybkość prażenia jednozasadowego siarczynu glinu oraz przeprowadzając prażenie w sposób ciągły według znanych metod.

To przeprowadzanie zabiegu prażenia w sposób ciągły umożliwia stałe dodawanie soli w małych ilościach. Dzięki temu osiąga się, że sól wchodząca do pieca jest stale rozcieńczana przez glinę powstałą już przy prażeniu, dzięki czemu zmniejsza się szybkość wywiązywania się gazu, a wraz z tym zmniejsza się do najmniejszej, nieszkodliwej już wartości stopień rozpylenia materiału. Sposób ten można przeprowadzać w piecu muflowym, zaopatrzonym w mieszało.

Można go również przeprowadzać w piecu obrotowym, posiadającym tę szczególną zaletę, że przy końcu zabiegu prażenia materiał może być przesuwany cienką warstwą i możliwie szybko przez najgorętszą strefę. W ten sposób udaje się otrzymywać substancje dostatecznie wyprażone, lecz w żadnym razie nie przegrzane, bez żadnej straty ich zdolności do reakcji. Ten piec obrotowy ogrzewa się z zewnątrz, aby gazowy SO_2 nie ulegał zanieczyszczeniu. Wskutek stosowania wysokich temperatur prażonego materiału, wynoszących np. 600—700°C, do budowy pieca obrotowego

stosuje się celowo materiały ogniotrwałe i dostatecznie trwałe w wysokich temperaturach, ale jednak dobrze przewodzące ciepło.

Szczególnie korzystną metodę przeprowadzania prażenia w sposób ciągły stanowi według wynalazku podział postępowania na dwa stopnie. Stwierdzono, że już w stosunkowo niskiej temperaturze, wynoszącej około 200—300°C, można odgazować 60—70% odpędzanych składników (SO_2 i H_2O). Oznacza to jednak, że około dwóch trzecich całej energii można doprowadzać w zwykłych urządzeniach z żelaza kutego, dzięki czemu znacznie zmniejsza się koszty budowy. Jedynie do doprowadzania ostatniej $\frac{1}{3}$ energii, co musi się odbywać w wysokiej temperaturze, konieczne jest stosowanie trwałych, odpornych na działanie ognia, a więc i wysokowartościowych materiałów budowlanych. Do tego celu wystarczają jednak narzędzia o małych wymiarach, które są odpowiednio tańsze. To przeprowadzanie zabiegu prażenia w dwóch stopniach okazuje się korzystne także i wtedy, gdy można wykonywać zabieg prażenia także i w obecności gazów redukujących lub w obecności wydzielających je materiałów. Działanie redukujące tych materiałów dodatkowych zaczyna się w ogólności dopiero w wysokich temperaturach, wskutek czego można ich dodawać dopiero w tym drugim stopniu postępowania. W ten sposób zapobiega się zmniejszeniu skuteczności działania tych substancji przez rozkład i odparowanie, co zachodzi już w stosunkowo niskich temperaturach w pierwszym stopniu postępowania.

Dalsza korzyść prażenia dwustopniowego polega na tym, że przy tym sposobie pracy można przeprowadzać ogrzewanie materiału w pierwszym stopniu we współprądzie, a w drugim — w przeciwpłynie. Jeśli ogrzewanie w obu stopniach wykonywa się we współprądzie, to przy końcu obróbki materiał byłby zbyt długo podda-

ny działaniu ciepła w wysokich temperaturach, co łatwo mogłoby doprowadzić do przegrzania go. Jeśli jednak w drugim stopniu stosuje się przeciwprąd, to materiał doprowadza się do żądanej temperatury szybko i w krótkim okresie czasu, a więc materiał zaraz potem opuszcza piec, dzięki czemu zapobiega się w sposób pewny przegrzewaniu go. To ogrzewanie przeciwprądowe wymaga jednak, aby świeżo dodana sól była ogrzewana powoli, gdyż jednozasadowy siarczyn glinowy otrzymuje się przy wytwarzaniu w stanie wilgotnym, wskutek czego już w niskich temperaturach odparowuje duża część wody. Ta para wodna skrapla się jednak przy ogrzewaniu przeciwprądowym w zimnym końcu wsadowym pieca i powoduje tam silne nadżeranie przy stosowaniu żelaznych przyrządów oraz powoduje bardzo niekorzystną przemianę na pastę i zeskorupienie świeżej; również jeszcze zimnej soli; może się nawet zdarzyć, że trzeba przerwać zasilanie pieca i oczyścić ten koniec pieca, zanim zacznie się pracę na nowo.

Podział zabiegu prażenia na dwa stopnie umożliwia usunięcie tych trudności. W pierwszym stopniu prażenia pracuje się we współprądzie. Wskutek tego z powodu szybkiego ogrzewania świeżo załadowanej soli zapobiega się w sposób pewny wyżej wspomnianym trudnościom powodowanym nadżeraniem i zeskorupieniem się. W drugim stopniu ogrzewa się w przeciwprądzie tak, że materiał, składający się już prawie całkowicie z glinki, jest doprowadzany do żądanej najwyższej temperatury jedynie w ostatnim okresie jego obróbki.

Jak wspomniano, już przy ogrzewaniu do około 200—300°C następuje odgazowanie około 60—70% dwutlenku siarki zawartego w soli. Przy pośrednim ogrzewaniu i zamknięciu dopływu powietrza można zatem odzyskać 60—70% stuprocentowego dwutlenku siarki. W większości przypadków pożądanym jest jednak także i od-

zyskanie pozostałych 30—40% dwutlenku siarki jako gazu 100%-owego. Udaje się to od razu, gdy ogrzewanie materiału przeprowadza się dalej przy zastosowaniu wyżej wspomnianych środków. W pewnych jednak przypadkach, np. przy przeprowadzaniu prażenia w celu otrzymywania glinki, z zastosowaniem kwasu siarkowego do rozpuszczania, oraz przy pokrywaniu strat dwutlenku siarki z gazów z prażenia, zawierających tylko 7% objętościowych SO_2 , wystarcza, gdy pozostałe 30—40% dwutlenku siarki odzyska się w postaci rozcieńczonej, około 6—10%-owej (objętościowo). Pozostałość tę można następnie łatwo wyzyskać, np. wspólnie z gazami z prażenia.

W ten sposób istnieje możliwość przeprowadzania drugiego stopnia prażenia z ogrzewaniem od wewnątrz. Odgazowany dwutlenek siarki zostaje przy tym rozcieńczony gazami z paleniska i otrzymuje się gaz odlotowy, zawierający 6—10% objętościowych dwutlenku siarki. Ogrzewanie od wewnątrz daje tę dużą korzyść, że budowa pieca do przeprowadzania drugiego stopnia postępowania staje się znacznie prostsza i tańsza. Można też zastosować zwykłe piece obrotowe.

Przykład. Do rury obrotowej ze stali kutej, ogrzewanej z zewnątrz we współprądzie, wprowadza się w sposób ciągły na godzinę 1000 kg wilgotnego jednozasadowego siarczynu glinu o zawartości 27% Al_2O_3 . Czas pobytu materiału w piecu wynosi około 30 minut, a na końcu wylotowym tego pieca materiał osiąga temperaturę około 250°C.

Uwalniany gaz zawiera oprócz pary wodnej 220 kg na godzinę SO_2 . Wyprazonny materiał o zawartości około 57% Al_2O_3 i 25% SO_2 przesuwają się bez stykania z powietrzem w drugiej mniejszej rurze obrotowej ze stali odpornej na działanie ciepła, ogrzewanej z zewnątrz w przeciwprądzie. W tym drugim stopniu postępowania materiał praży się przez 15 minut i osiąga

przed wyjściem temperaturę 600°C. Ilość uwalnianego przy tym gazowego SO_2 wynosi około 105 kg/godz., przy czym gaz ten jest odsysany przewietrznikiem wraz z gazem z pierwszego stopnia postępowania.

Ilość wyżarzonego materiału otrzymana w ciągu godziny wynosi około 300 kg, przy czym materiał zawiera

91,0% Al_2O_3 ,
0,5% SO_2 ,
3,5% SO_3 ,
5,0% H_2O .

Strata w postaci pyłu wynosi około 1%. Rozpuszczalność wyprażonego materiału w wodorotlenku sodowym jest prawie całkowita.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania glinki o dużej zawartości procentowej Al_2O_3 i o dużej zdolności do reakcji chemicznych z jednozasadowego siarczynu glinu przez prażenie z odzyskiwaniem dwutlenku siarki, znamienny tym, że prażenie przeprowadza się w sposób ciągły w dwóch stopniach.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że doprowadzanie ciepła do prażonego materiału przeprowadza się w obu stopniach przez ogrzewanie z zewnątrz.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że doprowadzanie ciepła do materiału prażonego przeprowadza się w pierwszym stopniu przez ogrzewanie z zewnątrz, a w drugim stopniu — przez ogrzewanie od wewnątrz.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że materiał w pierwszym stopniu ogrzewa się we współprądzie, a w drugim stopniu — w przeciwpądzie.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że materiałów działających redukująco dodaje się w drugim stopniu postępowania.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że prażenie przeprowadza się w piecu obrotowym.

Th. Goldschmidt A.-G.,
Vereinigte Aluminium - Werke
Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy