

Warszawa, 30 września 1933 r.

URZĄD PATENTOWY



CO1f 7/28

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18446.

Alterra S. A.
(Luksemburg, Luksemburg).

Kl. 12 m, 6.

12 m, 7/28

Sposób przerobu zawierających substancje glinkowe materiałów, zwłaszcza kaolinów, glin lub podobnych, na glinę i związki glinu.

Zgłoszono 22 lipca 1931 r.

Udzielono 22 maja 1933 r.

Pierwszeństwo: 26 lipca 1930 r. dla zastr. 1, 2, 4—10; 10 czerwca 1931 r. dla zastr. 3 (Austria).

Do otrzymywania czystej glinki stosuje się, jak wiadomo, drogie bauksyty. Pomimo licznych prób nie udało się dotychczas z dobrym wynikiem przerabiać znajdujące się prawie wszędzie w dużych ilościach zawierające substancje glinkowe skały w rodzaju kaolinów i glin na glinę, a zwłaszcza nie udało się otrzymać z tych tanich surowców dostatecznie czystej glinki, wolnej od kwasu krzemowego i żelaza i nadającej się do elektrolizy glinu. Niniejszy wynalazek rozwiązuje to zagadnienie.

Proponowano już, aby zawierające glinę materiały rozkładać wodnym roztworem kwasu siarkawego oraz przed rozkładem prażyć, jednakże ten sposób nie nadaje się do przerobu najważniejszych surowców w rodzaju kaolinu i glin, skutkiem czego próbowano już wielokrotnie nadawać

rozpuszczalność glince w substancji glinkowej przez odpowiednie wstępne traktowanie środkami chemicznymi.

Według wynalazku wyżarzanie wstępne prowadzi się w próżni, a mianowicie najkorzystniej w próżni wysokiej.

Okazało się, że wyżarzanie wstępne w próżni posiada znaczenie zasadnicze dla rozkładu wodnym roztworem kwasu siarkawego. Po wyżarzeniu w próżni powstaje związek tlenku glinowego i kwasu krzemowego, który kwasem siarkawym rozkłada się łatwiej, niż materiał otrzymany przez wyżarzanie materiału wyjściowego pod ciśnieniem zwykłym. W ten sposób udało się nadać rozpuszczalność większej części zawartej w surowcu glinki.

Okazało się jednak, że skoro na początku ogrzewania w próżni odpędzać wo-

dę konstytucyjną, wówczas masa zostaje silnie rozpylona.

Z technicznych względów przeprowadzania sposobu korzystniej jest naogół poprzedzić wyżarzanie pod zmniejszonym ciśnieniem przez ogrzewanie pod ciśnieniem atmosferycznym, przez co unika się szkodliwego rozpylenia, nie zmniejszając jednak korzystnego działania wyżarzania w próżni. Skoro jednak przerabia się materiał oddający swą wodę konstytucyjną dopiero w temperaturze leżącej bardzo blisko najkorzystniejszej temperatury właściwego wstępnego wyżarzania, przez co trudnoby było przeprowadzić ścisłą granicę pomiędzy wstępnym ogrzewaniem i wyżarzaniem w próżni, albo gdy przeprowadzanie wstępnego wyżarzania w dwóch fazach powoduje z innych przyczyn trudności techniczne, wówczas należy proces żarzenia przeprowadzać całkowicie w próżni.

Wykryto również, że korzystnie jest poddawać wyżarzony materiał przed wylugowaniem kwasem siarkawym pośredniemu traktowaniu, umożliwiającemu otrzymywanie stężonych roztworów dwusiarczynu glinu. W tym celu traktuje się wyżarzony materiał wodorotlenkiem wapniowców, zwłaszcza wodorotlenkiem magnezu, najkorzystniej w wyższej temperaturze. W ten sposób otrzymuje się produkty reakcji, które o wiele łatwiej ulegają rozkładowi pod wpływem kwasu siarkawego, niż wyżarzony materiał w początkowym stanie.

Substancję glinkową przeprowadza się, np. przez szlamowanie, w subtelnie rozdrobniony stan i ługuje kwasem siarkawym, przyczem w celu szybszego rozpuszczenia oraz uzyskania lepszej wydajności uskutecznia się to traktowanie najkorzystniej w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem. Okazało się, że korzystnie jest przeprowadzać to ługowanie przez kolejne traktowanie częściami całkowitej ilości wodnego kwasu siarkawe-

go, który ma być użyty do ługowania, ponieważ w ten sposób uzyskuje się szybsze wyniki, gdyż nawet w przypadku stosowania dużego nadmiaru kwasu szybkość rozpuszczania prędko maleje. Przyczynę tego zjawiska stanowi określone stężenie jonów wodorowych niezbędne do rozpuszczenia otrzymanego przez wyżarzanie związku. Skutkiem powstawania dwusiarczynu glinu kwasowość kwasu siarkawego, która jest i tak zresztą niewielka, maleje tak szybko, że następuje zahamowanie dalszego rozkładu. Z tego względu najkorzystniejszy sposób uskuteczniania tego procesu polega na tem, że najpierw nadmiar wstępnie wyżarzonej substancji glinkowej traktuje się tylko częścią wodnego roztworu kwasu siarkawego, zaś po paru minutach usuwa się roztwór i dodaje świeży roztwór kwasu siarkawego. To traktowanie powtarza się dotąd, aż wstępnie wyżarzony materiał zostanie wylugowany.

Roztwór oddzielony (np. odfiltrowany) od pozostałości po ukończonym rozkładzie zawiera nadmiar dwutlenku siarki, dwusiarczynu glinu, sole żelaza i rozpuszczalny kwas krzemowy. Z tego kwaśnego ługu można w znany sposób strącić glin przez odpędzenie SO_2 .

Skoro zastosowano również powyżej opisane pośrednie traktowanie wodorotlenkami wapniowców, wówczas kwaśny ług zawiera prócz wspomnianych składników dwusiarczynu wapniowców. W tym przypadku wytrąca się glin wraz z częścią siarczynu wapniowców z kwaśnego ługu pod postacią siarczynu zasadowego przez odpędzenie SO_2 z kwaśnego ługu, poczem uwalnia się go od siarczynu wapniowców przez wymycie wodnym roztworem kwasu siarkawego. W ten sposób przez wielokrotne strącanie i ługowanie zapomocą SO_2 można otrzymać dowolnie czysty produkt.

Otrzymaną surową glinkę, zawierającą bardzo drobne ilości żelaza i nieco kwasu krzemowego, można bezpośrednio stosować

do wielu celów. W celu otrzymania czystej glinki, potrzebnej, np., do elektrolitycznego otrzymywania glinu, należy osad uwolnić od kwasu krzemowego przez dalsze oczyszczanie.

Wykryto również nowy sposób oddzielenia glinu od kwasu krzemowego, prostszy i doskonalszy od znanych sposobów, który się nadaje do wszystkich przypadków, niezależnie od opisanego sposobu rozkładu.

Kwas krzemowy uporczywie towarzyszy wodorotlenkowi glinu. Przy rozpuszczaniu tego związku, względnie zasadowego siarczynu glinu, przechodzi on również do roztworu i wypada przy ponownym wytrąceniu wodorotlenku glinu z roztworu. W celu usunięcia tej trudności, proponowano już w patencie amerykańskim Nr 1 090 479, aby ogrzewać mieszaninę wodorotlenku glinu i wodzianu kwasu krzemowego do temperatury około 120°C, przy czym następuje częściowe odwodnienie obu wodzianów; z potraktowanej wstępnie w ten sposób mieszaniny można jakoby za pomocą kwasu siarkawego wyługować tylko glin. Niezależnie od tego, że w tym známym sposobie należy odparowywać wielkie ilości wody zawartej w wodzianach, jego wykonanie w praktyce rozbija się o niemożność pogodzenia dwóch sprzecznych warunków, mianowicie możliwie całkowitego odwodnienia wodzianu kwasu krzemowego oraz jednoczesnego pozostawienia znacznej zawartości wody w wodorotlenku glinu: skoro ogrzewa się kwas krzemowy dotąd, aż stanie się nierozpuszczalnym, wówczas glinka staje się również nierozpuszczalna w kwasie siarkawym; skoro natomiast dobiera się takie warunki, przy których glinka zawiera jeszcze znaczną ilość wody, wówczas kwas krzemowy przechodzi również do roztworu, a następnie, jako szkodliwe zanieczyszczenie, do produktu ostatecznego. Żadnej wartości nie posiada wielokrotne powtarzanie tego traktowania, gdyż w ten sposób nie można spowodować

systematycznego wzrostu zawartości kwasu krzemowego lub glinki.

W sposobie według wynalazku nie stosuje się odwadniania wodorotlenków. Natomiast wytrąconą przez ogrzanie roztworu mieszaninę wodorotlenku glinu i wodzianu kwasu krzemowego, w celu oddzielenia glinu od kwasu krzemowego, rozpuszcza się w wodnym roztworze kwasu siarkawego z całą ich zawartością wody, możliwie w świeżym stanie, to jest bez starzenia, najkorzystniej z zastosowaniem niewielkiego nadmiaru kwasu, przy czym znaczna część kwasu krzemowego przechodzi ponownie do roztworu. Roztwór oddzielony od części nierozpuszczonych ogrzewa się, zapobiegając praktycznie ulatnianiu się SO_2 , najkorzystniej pod ciśnieniem, przy stopniowym wzroście temperatury dotąd, aż nastąpi zmętnienie roztworu i wydzielenie się osadu skutkiem koagulacji. Przy właściwym doborze stosunku stężenia SO_2 do glinu osad ten składa się przeważnie z kwasu krzemowego i tylko nieznacznej ilości wodorotlenku glinu, który przy ochłodzeniu rozpuszcza się ponownie, podczas gdy kwas krzemowy pozostaje w stanie nierozpuszczonym. Roztwór wraz z osadem pozostawia się aż do ochłodzenia, poczem oddziela się ciecz od osadu.

Przy tym procesie rozdzielania do rozpuszczenia świeżo strąconej mieszaniny wodorotlenku glinu i wodzianu kwasu krzemowego, należy dobrać właściwy nadmiar kwasu siarkawego, gdyż szkodliwy jest zarówno nadmiar, jak i niedomiar. Jeżeli nadmiar jest zbyt znaczny, wówczas kwas krzemowy zaczyna się wydzielać dopiero przy zbyt wysokiej temperaturze, jeżeli natomiast kwasu siarkawego jest za mało, wówczas wydzielanie rozpoczyna się zbyt wcześnie; w obu przypadkach wydzielenie nie jest całkowite.

Proces koagulacji można również uskutecznić szczególnie korzystnie w ten sposób, że nie zapobiega się całkowicie ucho-

dzeniu SO_2 podczas ogrzewania roztworu zawierającego odpowiedni nadmiar SO_2 , lecz podczas ogrzewania roztworu usuwa się niewielką część kwasu siarkawego, który następnie po ochłodzeniu cieczy doprowadza się ponownie. W tych warunkach najpierw wytrąca się większą ilość wodorotlenku glinu, która się jednak ponownie rozpuszcza po dodatkowym nasyceniu oziębionego roztworu. To odpędzanie i ponowne rozpuszczanie części kwasu siarkawego, które umożliwiają korzystne regulowanie koagulacji kwasu krzemowego zapomocą ogrzewania, przeprowadza się najprościej przez ogrzewanie roztworu w naczyniu zamkniętym, którego przestrzeń gazowa jest odpowiednio większa od przestrzeni zajmowanej przez ciecz; uchodzący podczas ogrzewania dwutlenek siarki zbiera się w przestrzeni gazowej, skąd go ponownie pobiera roztwór po ochłodzeniu.

Zużycie ciepła przy procesie koagulacji zmniejsza się korzystnie skutkiem wymiany ciepła, przyczem dopływający roztwór podgrzewa się ciepłem odprowadzanej cieczy.

Przez wielokrotne oddzielanie kwasu krzemowego w opisany sposób otrzymuje się najczystsza glinę nadającą się do wszelkich celów chemicznych. Wodorotlenek glinu przerabia się w znany sposób bądź na kalcynowaną glinę, bądź na sole glinu.

Skrócony proces roboczy posiada przebieg następujący: Zamiast odsączać kwaśny ług po rozkładzie od nierozpuszczonej pozostałości, odpędza się całkowicie SO_2 z nierozdzielonej mieszaniny roztworu i pozostałości, przez co osad wodorotlenku glinu, zasadowego siarczynu glinu i wodzianu kwasu krzemowego łączy się z pozostałością, podczas gdy żelazo pozostaje w roztworze. Roztwór oddziela się, np. przez filtrowanie, od nierozpuszczonej pozostałości, poczem z pozostałego po odfiltrowaniu osadu ługuje się rozpuszczalną glinę i

kwas krzemowy przez rozpuszczenie w wodnym roztworze kwasu siarkawego, a otrzymany w ten sposób roztwór traktuje się w powyżej podany sposób w celu oddzielenia kwasu krzemowego od glinki. W ten sposób unika się filtrowania.

W opisanym sposobie obecność kwasu siarkowego i jego soli jest we wszystkich fazach procesu szkodliwa, gdyż powoduje zmniejszenie wydajności. Z tego powodu przy wykonywaniu tego sposobu należy zapomocą wszelkich środków unikać powstawania siarczanu. Między innymi surowce powinny zawierać jak najmniej żelaza w postaci związków żelazowych, a stosowane płyny powinny być możliwie wolne od powietrza. Zaleca się następnie unikać katalizatorów powodujących rozkład i samoutlenienie dwutlenku siarki (jak np. selen, miedź lub podobne), a nawet stosować dodatki utrwalające kwas siarkawy, w rodzaju wielokrotnie już proponowanych do tego celu materiałów (gliceryna, fenole lub podobne).

Skoro surowiec zawiera stosunkowo duże ilości żelaza, wapnia lub magnezu, wówczas korzystnie jest uprzednio już usunąć te domieszki. Inne domieszki, takie jak piasek lub podobne, usuwa się z korzyścią przez szlamowanie.

Przykład I. Traktowaniu poddaje się glinę, która po wyżarzeniu w 1200° posiada następujący skład: 44,6% Al_2O_3 , 0,8% Fe_2O_3 , 0,3% TiO_2 , 54% SiO_2 . Tę glinę po krótkotrwałym ogrzewaniu do 500°C pod zwykłym ciśnieniem wyżarza się w ciągu paru minut w temperaturze 700°C w próżni o ciśnieniu 10 mm słupka rtęci. Ze 100 kg tej gliny otrzymuje się po wyżarzeniu 88,5 kg. Wyżarzoną glinę miele się drobno i szlamuje wodą; następnie otrzymaną zawiesinę nasycy się w autoklawie z kwaso-odpornym wyłożeniem kwasem siarkawym, poczem ogrzewa w ciągu pół godziny do temperatury 170°C . Po ogrzaniu odpędza się z cieczy część kwasu siarkawego przez

wyrównanie ciśnienia, a ciecz odfiltrowuje. Po ostrożnem ogrzaniu przezroczystego roztworu oddziela się najpierw część kwasu krzemowego, poczem po całkowitem uwolnieniu roztworu od SO_2 wytrąca się z odfiltrowanej cieczy mieszaninę wodorotlenku glinu, zasadowego siarczynu glinu i kwasu krzemowego. Świeżo strącony osad rozpuszcza się w dostatecznej ilości wodnego kwasu siarkawego i filtruje od nierozpuszczonego kwasu krzemowego. Pozostały po odpędzeniu nadmiaru dwutlenku siarki roztwór zawiera w litrze 6,1 gr Al_2O_3 i 9,2 gr SO_2 , lecz w przypadku zastosowania silniejszego kwasu siarkawego, wyższej temperatury oraz wyższego ciśnienia otrzymuje się znacznie więcej tlenku glinu. Dokładne ustalenie stosunku tlenku glinu do kwasu siarkawego, mające wielkie znaczenie dla korzystnego przebiegu sposobu, uskutecznia się bądź w ten sposób, że surową glinkę rozpuszcza się w dokładnie odmierzonej ilości kwasu siarkawego, bądź przez zastosowanie nadmiaru kwasu siarkawego, który się następnie w znany sposób usuwa przez odpędzenie. Najkorzystniej postępuje się w ten sposób, że roztwór ogrzewa się prawie do 80°C i całkowicie pozbawia gazu. Z roztworów, w których stosunek Al_2O_3 do SO_2 jest właściwie dobrany, przy zastosowaniu nieznacznej próżni glinka nie wypada.

Roztwór pompuje się do przeciwprądowego urządzenia do wymiany ciepła, w którym podgrzewa się on stopniowo, pobierając ciepło od cieczy odprowadzanej z ogrzanego kotła ciśnieniowego. Przy stopniowym wzroście temperatury roztwór pod ciśnieniem własnej pary w temperaturze $120\text{--}130^\circ$ mętnieje, wydzielając kłaczki kwasu krzemowego. Zmętnienie zwiększa się stopniowo wraz ze wzrostem temperatury, osiągając maximum w $140\text{--}175^\circ\text{C}$ (w zależności od zawartości SO_2 w stosunku do zawartości tlenku glinu). Przy zbyt wielkim nadmiarze kwasu siarkawego roz-

poczyna się rozkład termiczny SO_2 , zanim kwas krzemowy całkowicie się wydzieli. Przy zbyt małej zawartości SO_2 wydziela się skutkiem hydrolizy i wodorotlenek glinu, przyczem i w tym wypadku oddzielenie kwasu krzemowego nie jest całkowite.

Z urządzenia do wymiany ciepła usuwa się ciecz o temperaturze 80°C , uwalnia przez filtrowanie od wydzielonego kwasu krzemowego i wkońcu możliwie całkowicie odpędza kwas siarkawy w kolumnie, a następnie go regeneruje.

Po przemyciu i wyżarzeniu glinka posiada skład następujący: 99,91% Al_2O_3 , 0,015% Fe_2O_3 i 0,07% SiO_2 . Wydajność glinki czystej wynosi 93% ilości teoretycznej.

Przykład II. W celu pośredniego traktowania wodorotlenkiem wapniowców, do 3 części wagowych w wyżarzonej w próżni gliny dodaje się 1 część wagową wodorotlenku magnezu, poczem mieszaninę rozrabia się taką samą ilością wagową wody na papkę. Zamiast $\text{Mg}(\text{OH})_2$ można również stosować tlenek magnezu lub zasadowy węglan magnezu, a więc naogół materiały, które w obecności wody działają jak wodorotlenek magnezu. Tę papkę ogrzewa się następnie w ciągu dwóch godzin do temperatury 175°C . Przez ługowanie w ten sposób wstępnie potraktowanego materiału kwasem siarkawym rozpuszcza się około 90% zawartej w surowce glinki oraz tlenek magnezu, podczas gdy większa część kwasu krzemowego pozostaje w postaci galaretowatej. Przez ogrzanie odfiltrowanego roztworu wydziela się glin, jako mieszanina wodorotlenku z zasadowym siarczynem i siarczynem magnezu.

Przez ostrożne przemycanie osadu 1% kwasem siarkawym usuwa się magnez aż do pozostałości 0,2% (przeliczając na MgO). W ten sposób otrzymana glinka surowa zawiera jeszcze kwas krzemowy, który należy usunąć, aby otrzymać czystą glinkę; w tym celu stosuje się sposób po-

dany w przykładzie I. Powstały siarczyn magnezu regeneruje się przez łagodne wyżarzanie w postaci MgO , przyczem wydzielający się kwas siarkawy regeneruje się również całkowicie. $CaSO_3$ wydziela przy wyżarzaniu zaledwie $\frac{1}{3}$ zawartej w nim siarki, przechodząc przytem w mieszaninę CaO i $CaSO_4$, lecz poza tem nadaje się do niniejszego sposobu również dobrze jak i magnezja.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przerobu kaolinów, glin lub podobnych materiałów zawierających substancje glinkowe, na glinkę i związki glinu przez rozkład wodnym kwasem siarkawym po uprzednim wyżarzeniu, znamienny tem, że wyżarzanie uskutecznia się w próżni, najkorzystniej w wysokiej próżni.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przed wyżarzaniem pod zmniejszonym ciśnieniem stosuje się ogrzewanie pod ciśnieniem atmosferycznym w celu odpędzenia części wody konstytucyjnej.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że wyżarzony materiał przed ługowaniem go kwasem siarkawym poddaje się pośredniemu traktowaniu wodorotlenkiem wapniowców, zwłaszcza wodorotlenkiem magnezu, najkorzystniej w podwyższonej temperaturze.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że wyżarzony, odpowiednio rozdrobiony materiał ługuje się w sposób sam przez się znany wodnym roztworem kwasu siarkawego w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, przyczem ługowanie to przeprowadza się określoną ilością wodnego roztworu kwasu siarkawego, użytego najkorzystniej nie odrazu, lecz stopniowo.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że SO_2 usuwa się początkowo tylko w takim stopniu, aby z roztworu wogóle nie wypadł osad, a to w celu wykorzystania

ciepła zawartego w kotle do odpędzenia SO_2 zapomocą obniżenia panującego ciśnienia.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że, ogrzewając ostrożnie roztwór dalej, odpędza się początkowo tylko taką ilość SO_2 , aby wypadł osad zawierający przeważającą ilość kwasu krzemowego, poczem dopiero przeprowadza się wydzielanie glinu w temperaturze wyższej.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że w celu usunięcia kwasu krzemowego z surowej glinki, rozpuszcza się w wodnym roztworze kwasu siarkawego mieszaninę nie suszoną sztucznie, najkorzystniej świeżo po wytrąceniu, a roztwór ogrzewa w warunkach, które praktycznie wykluczają ulatnianie się SO_2 , podwyższając stopniowo temperaturę aż do rozpoczęcia mętnienia i ostatecznej koagulacji kwasu krzemowego, poczem pozostawia się roztwór wraz z osadem do ochłodzenia i wówczas dopiero oddziela go.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że z roztworu podczas ogrzewania usuwa się część SO_2 , którą się doprowadza napowrót podczas ochładzania, np. przez ogrzewanie roztworu w naczyniu zamkniętem o wielkiej przestrzeni gazowej w porównaniu z przestrzenią, jaką zajmuje ciecz.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że przy koagulacji kwasu krzemowego dopływający roztwór podgrzewa się najpierw ciepłem cieczy odprowadzanej.

10. Sposób według zastrz. 7 i 8, znamienny tem, że z kwaśnego ługu po rozkładzie, nie oddzielając go uprzednio od nierozpuszczonych pozostałości, odpędza się całkowicie kwas siarkawy, a całkowitą pozostałość po odfiltrowaniu traktuje ponownie kwasem siarkawym w celu przerobu.

Alterra S. A.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.