

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE 20147/16
OPIS PATENTOWY 12 m, 7/16
Kl. 12 m, 5

Nr 31747

Kl. 12 m, 5

Jean Charles Séailles, Paryż i Walter Robert Gustav Dyckerhoff,
Mainz-Amöneburg

Sposób otrzymywania glinki

Zgłoszono 26 marca 1940

Udzielono 1 maja 1943

Pierwszeństwo: 24 marca 1939 (Luksemburg)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania glinki, według którego glinę albo materiały zawierające związki glinu przekształca się w znany sposób przez cieplne nadawanie im zdolności przechodzenia w postać rozpuszczalną za pomocą wapna zamieniając je na gliniany wapnia. Otrzymywany produkt wylugowuje się wodą. Rozpuszczanie glinianów osiąga jednak szybko stopień nasycenia, wskutek czego wydajność znacznie zmniejsza się, nietrwałość zaś roztworów daje się we znaki wraz ze wzrastającym stopniem nasycenia. Wynalazek polega przeważnie na tym, że lugowanie wykonywa się w obecności małych ilości zasad, np. sody albo ługu sodowego.

Stwierdzono, że w tych warunkach wy-

dajność jest znacznie większa, a uzyskane roztwory stają się znacznie trwalsze, ponieważ dzięki częściowej reakcji glinianów wapnia z dodanym związkiem potasowca roztwór przy tym samym stopniu wylugowania musi zawierać mniejsze ilości glinianu wapnia niż roztwory, do których nie dodano związków zasadowych, gdyż rozpuszczanie glinianów wapnia staje się tym trudniejsze, im bardziej roztwór zostaje wzbogacony w gliniany wapnia. Wskutek tego znacznie pogarsza się wydajność, a z powodu nietrwałości uzyskanych związków, spowodowanej przez zachodzącą reakcję wtórną, zjawisko to jeszcze bardziej się wzmacnia, przy czym część rozpuszczonego

glinianu zostaje stracona z już otrzymanego roztworu.

Polepszenie trwałości glinianów, spowodowane obecnością w roztworze zasad umożliwia rozpuszczanie glinianów wapnia w temperaturze wyższej od dotychczas stosowanej; stąd wynika dalsze polepszenie wydajności, wzrastającej zresztą ze wzrostem temperatury. Poza tym szybkość rozpuszczania wzrasta również w miarę wzrostu temperatury. Ponadto zwiększona zostaje szybkość przebiegu reakcji. Świerdzono, że w tych samych warunkach sposób można przeprowadzać bez trudności w temperaturze 60°C lub nawet wyższej bez zachowywania specjalnych warunków ostrożności.

Zgodnie z innym faktem, stanowiącym podstawę wynalazku niniejszego, oprócz związków zasadowych stosuje się korzystnie pewne sole przeciwdziałające rozpuszczaniu się krzemionki. W ten sposób zwiększa się zawartość zasad w rozpuszczalniku, a tym samym oczywiście zwiększa się również działanie tych wprowadzonych do roztworu zasad.

Zgodnie z dalszą cechą sposobu według wynalazku niniejszego zawartość związków zasadowych oraz stosowanych soli, mających na celu zmniejszenie stopnia rozpuszczalności krzemionki, zostaje sama przez się ograniczona.

Stącanie glinki skutecznia się korzystnie za pomocą kwasu węglowego.

Ponadto ważną cechą wynalazku jest to, że roztwór otrzymany z pozostałości po wyługowaniu przez nasycenie kwasem węglowym, traktuje się węglanem potasowca w celu wydzielenia wapna.

Do wykonywania sposobu według wynalazku stosuje się roztwory bardzo rozcieńczone, w przeciwieństwie do bardziej stężonych roztworów stosowanych w znanych sposobach otrzymywania glinki, według których stosuje się gliniany potasowców. Roztwory stosowane według wynalaz-

ku są zawsze roztworami zawierającymi mniej niż 5 g glinki w litrze roztworu, a przeważnie mniej niż 1,5 g, podczas gdy dotychczas stosowane roztwory glinianów potasowców, np. przy wytwarzaniu glinki, zawierają na ogół przeszło 20 g glinki a przeważnie 80—250 g w litrze roztworu.

Zawartość związków zasadowych, np. Na_2CO_3 w roztworach otrzymywanych sposobem według wynalazku nie powinna przekraczać 5 g na litr, a najlepiej nie powinna dosięgać 1 g.

Dzięki zastosowaniu związków zasadowych roztwór glinianu wapnia przekształca się najpierw w roztwór mieszaniny glinianu potasowca i glinianu wapnia i ewentualnie w dalszym zabiegu sposobu — w bardzo trwały roztwór glinianu potasowca. Roztwór glinianu wapnia, otrzymany przez wyługowanie, który wskutek częściowej przemiany glinianu wapnia w glinian potasowca zawiera jednocześnie również glinian potasowca, musi być trwalszy, ponieważ wykazuje odpowiednio mniejszą zawartość glinianu wapnia, a tym samym nie leży jeszcze w granicach nasycenia glinianem wapnia.

Przy dodawaniu związków zasadowych do cieczy rozpuszczających nie należy przekraczać pewnych ilości maksymalnych, gdyż w przeciwnym razie nie można uniknąć niepożądanego rozpuszczania większych ilości krzemionki, czyli zanieczyszczeń, nie pozwalających na bezpośrednie zastosowanie glinki do wytwarzania aluminium. Wskutek tego też celowe jest ograniczanie zawartości w roztworze zasad, np. Na_2CO_3 , do 0,2—0,4 g w litrze oraz ograniczanie zawartości glinki w roztworze do około 1 g w litrze.

Dalej stwierdzono, że można zawartość zasad i soli potasowcowych w roztworze, a tym samym działanie tych materiałów, spotęgować unikając przy tym przechodzenia krzemionki do roztworów, jeżeli do roztworu oprócz soli potasowcowych do-

da się łącznie jeszcze innych soli, jak: siarczków, siarczanów i chlorków potasowców albo wapniowców, z osobna lub łącznie w mieszaninie ze sobą. Przy tym, w razie potrzeby, między zawartością w roztworze różnych soli ustala się określoną równowagę tak, aby każda sól potasowcowa i wapniowcowa znajdowała się w określonym stosunku ilościowym.

Otrzymano np. dobre wyniki przy zastosowaniu roztworu o następującym składzie chemicznym (licząc na 1 litr roztworu):

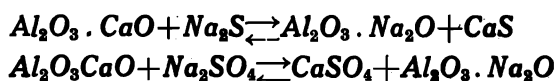
Zasad	0,7 — 0,9 g,
Siarki w postaci siarczków	0,15 — 0,18 g,
SO ₃ w postaci siarczanów	0,2 — 0,25 g.

Na ogół zawartość krzemionki w roztworze jest, praktycznie biorąc, nieznaczna, jeżeli rozpuszczalnik zawiera mniej niż 0,8—0,9 zasad w postaci Na₂CO₃, a roztwór po rozpuszczaniu zawiera nie więcej niż 1 g glinki w litrze. Jeżeli zawartość zasad w roztworze jest większa, to nawet według wyżej wskazanego sposobu można otrzymać roztwory, które obok glinianów potasowców tak samo nie zawierają nadmiaru krzemionki.

Wyżej wspomniane potasowce, sole potasowcowe oraz inne stosowane sole, mogą się znajdować już w przerabianych materiałach wyjściowych albo można je dodatkowo wprowadzać do rozpuszczalnika. Najlepiej jest otrzymane roztwory stosować w zamkniętym obiegu kołowym, a wytrącanie wodorotlenku glinowego uskuteczniać kwasem węglowym. Ług oddzielony od produktu strącenia stosuje się wtedy ponownie do rozpuszczania nowej porcji materiału wypalonego. Jeżeli roztwór stopniowo ubożeje w zawartość materiałów dodatkowych, to do rozpuszczalnika wprowadza się te materiały dodatkowo. W tym przypadku jednak wystarczy wprowadzić we właściwym czasie do roztworu albo też do wody wyjściowej brakującą ilość wspomnianych ma-

teriałów. Jeżeli jednakże związki te znajdują się w materiale wyjściowym, to po określonym czasie trwania procesu zostaje ustalone nie tylko odpowiednie ich stężenie, lecz będzie ono coraz bardziej zwiększało się. Aby uniknąć niedopuszczalnego wzrostu ich stężenia, nadmiar dodatków można usunąć. Jednak w wielu przypadkach korzystne jest dobranie takich warunków roboczych, aby stężenie roztworu ulegało ograniczaniu samorzutnemu.

Regulowanie stężenia roztworu w stosunku do zawartości w nim siarczków i siarczanów osiąga się samo przez się. Jednakże siarczki i siarczany wapnia mają pewną określoną rozpuszczalność; z drugiej strony oba reagują z glinianami wapnia według następujących równań równowagi:



Ponieważ rozpuszczalność siarczku oraz siarczanu wapnia jest ograniczona, a tym samym przy osiągnięciu granicy rozpuszczalności oba te materiały uległyby strąceniu, więc roztwór nawet przy użyciu większych ilości siarczku i siarczanu sodowego może zawierać poszczególne sole tylko w zupełnie określonym stosunku ilościowym, dopóki sam ten roztwór zawiera jeszcze glinian wapnia.

Stężenie zasad można ograniczyć przez traktowanie roztworu kwasem węglowym, przy czym, w razie stosowania roztworu o zbyt dużym stężeniu potasowca, razem z glinką strącają się również zasady.

Na przykład w otrzymanym roztworze, zawierającym w litrze 0,6 g potażu czyli węglanu potasowca i 0,1 g siarki, licząc jako tlenek potasowca K₂O i Na₂O, przy traktowaniu roztworu CO₂ w temperaturze 50—60°C otrzymuje się 100 g osadu potasowca na 1 kg glinki. Strącony osad posiada postać przypuszczalnie podwójnego węglanu glinowo-potasowego względnie podwójnego węglanu lub dwuwęglanu glino-

wo-potasowego. Bez względu na to jednak, co jest powodem tego strącania, sposób ten pozwala na ograniczenie zawartości zasad w stosowanym roztworze; poza tym istnieje możliwość odzyskiwania związków zasadowych, o ile są one zawarte w materiałach wyjściowych.

Szkodliwemu stężeniu zasad można w określonych przypadkach zapobiec jeszcze w inny sposób. Stwierdzono, że krzemionka przechodzi do roztworu w obecności zasad, znajdujących się w roztworze w stanie wolnym albo też w postaci soli rozpadającej się na jony, przede wszystkim zaś węglanu. Sole potasowcowe, które wcale nie rozpadają się na jony albo słabo się jonizują, rozpuszczają krzemionkę jedynie przy dużych stężeniach. Jednakże nawet w przypadku jonizujących się soli można uniknąć rozpuszczenia krzemionki, jeżeli do roztworu doda się materiałów zdolnych do przekształcenia zasad w sole obojętne, które wcale lub też słabo rozpadają się na jony, jak chlorki albo siarczany. W tym celu dodaje się do roztworu odpowiednich kwasów albo soli wapniowcowych kwasów, które przez reakcję podwójnej wymiany z jednej strony dają żadaną sól potasowcową, a z drugiej — nierozpuszczalną sól wapniowca. Na ogół jednak korzystnie jest stosować sole wapniowe.

Jak już powiedziano wyżej, roztwory otrzymane według opisanych zabiegów są przeznaczone do strącania glinki, co się skutecznia głównie przez działanie kwasem węglowym. Stwierdzono, że roztwór przy postępującej obróbce kwasem węglowym stopniowo wykazuje odczyn kwaśny. Celowe jest jednak przerywanie nasycania roztworu kwasem węglowym w pobliżu punktu obojętnego, wskazywanego przez zmianę barwy papierka ftaleinowego. Pozostała ciecz nadaje się wtedy szczególnie dobrze do rozpuszczania świeżego materiału, jak to wynika z doświadczenia następującego.

Mielony klinkier, użyty jako materiał wyjściowy, posiadał następujący skład chemiczny:

SiO_2	—	21,95%,
Fe_2O_3	—	5,57%,
Al_2O_3	—	11,74%,
CaO	—	56,97%,
SO_3	—	0,60%,
S	—	1,59%,
zasad w postaci Na_2O	—	0,15%,
i zasad w postaci K_2O	—	0,55%.

Do wylugowywania klinkieru stosowano z jednej strony sam roztwór Na_2S (I) o odczynie zasadowym, a z drugiej strony roztwór Na_2S (II) po zobojętnieniu go kwasem węglowym, aż do zmiany barwy ftaleiny. Otrzymano następujące wyniki:

Roztwór zawierał w I i II przypadku 0,203 g, 0,406 g i 0,609 g Na_2S , oraz w I przypadku 69,3%, 63,6%, 60% i w drugim przypadku 77,3%, 84,8% i 86,1% glinki, która rozpuściła się w roztworze.

Przy nadmiernym nasyceniu kwasem węglowym poza punkt obojętny wydajność ponownie spadła.

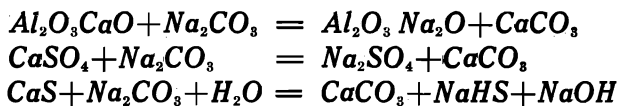
Przy zastosowaniu sposobu według wynalazku niniejszego otrzymuje się po wylugowaniu roztwory, które oprócz różnych soli potasowcowych i wapniowcowych zawierają na ogół mieszaninę glinianu potasowca i glinianu wapnia, a czasem nawet sam glinian potasowca. Wiadomo, że strącanie glinianów potasowcowych za pomocą CO_2 w temperaturze poniżej 75 albo 80°C, nawet w obecności materiałów zaszczepiających, daje osady żelowate, trudno odsączalne i trudne do dalszej przeróbki ich. Obecnie stwierdzono, że w przeciwieństwie do tego, przez nasycanie rozcieńczonych roztworów kwasem węglowym można bez specjalnego ogrzewania otrzymywać osady odsączalne i zdolne do reakcji, przy czym strącanie wykonywa się w obecności odpowiednich materiałów zaszczepiających, które podczas strącania mieszają się z roz-

tworem. Jako takie materiały przyspieszające strącanie można korzystnie stosować poprzednio otrzymany osad. Przy użyciu materiałów zaszczepiających, pochodzących z częstych poprzednich procesów strącania w ten sposób, że do strącania stosowano stale część produktu strącania i następnie stosowano ją do strącania świeżego roztworu, otrzymuje się szczególnie dobre wyniki i pod względem fizycznym otrzymanego osadu.

Za pomocą takiego materiału zaszczepiającego otrzymuje się osad ziarnisty, nie tylko łatwy do odsączenia, lecz zawierający także glinę jako bezwodny tlenek glinu, posiadający szczególnie cenne właściwości przy dalszym zastosowaniu technicznym ze względu na jego dużą aktywność chemiczną. Glinka taka bowiem schnie o wiele łatwiej, niż zwykle otrzymywany trójwodorzian glinowy, który przy odwadnianiu traci znaczną część swej aktywności chemicznej.

Jeżeli roztwór zawiera wapno, to osad, otrzymywany przy strącaniu kwasem węglowym, składa się z mieszaniny glinki i węglanu wapnia.

Sposób według wynalazku można jeszcze bardziej uprościć przez wydzielanie wapna z roztworu przed strącaniem glinki. W tym celu dodaje się do roztworu odpowiedniej ilości węglanu względnie dwuwęglanu potasowca, powodującego przebieg reakcji według następującego równania:



Przesączony roztwór przeprowadza się przewodem 5 do zbiornika C, zasilanego roztworem węglanu potasowca z nasycalnika D za pomocą przewodu zwrotnego 10. Sole wapniowców, osadzone w zbiorniku C, usuwa się przez przewód 7. Oczyszczony roztwór ze zbiornika C doprowadza się przewodem 6 do nasycalnika D, do którego przewodem 8 doprowadzany jest dwu-

roztwór, uwolniony w ten sposób od wapna, daje następnie przy oddziaływaniu nań CO_2 glinę, która oczywiście nie zawiera już wapna lub zawiera go co najwyżej ślady.

Węglan potasowca, potrzebny do strącania wapna, można na początku pobierać z nasycalników kwasem węglowym. Otrzymywany tutaj roztwór składa się prawie wyłącznie z węglanu lub dwuwęglanu potasowca.

Na rysunku przedstawiono schematycznie przykłady wykonania sposobu według wynalazku w obiegu kołowym, poczynawszy od surowych węglanów wapnia, a kończąc na otrzymywaniu czystej glinki.

Fig. 1 dotyczy sposobu postępowania przy stosowaniu glinianu nie zawierającego potrzebnych soli, a zwłaszcza związków zasadowych, albo też zawierającego je w niedostatecznej ilości. Literą A oznaczono zbiornik do rozpuszczania surowego glinianu, B — urządzenia filtracyjne albo osadnik, C — zbiornik do wstępnego oczyszczania węglanu potasowca i D — nasycalnik dwutlenkiem węgla. Rozdrobniony surowy glinian doprowadza się do zbiornika A przez przewód 1, a sole, przeznaczone do ułatwienia rozpuszczania glinianu, doprowadza się okresowo przez przewód 2. Roztwór odprowadzany przez przewód 3 poddaje się sączeniu w urządzeniu B, a muł ze zbiornika A usuwa się przez przewód 4.

tlenek węgla. Strąconą glinę usuwa się przez przewód 9, ług zaś macierzysty przewodem 11 doprowadza się do zbiornika A. Przewód 12, którego wylot jest połączony z przewodem 11, służy do doprowadzania wody wyjściowej.

Fig. 2 przedstawia sposób postępowania w przypadku stosowania surowego glinianu, zawierającego związki zasadowe,

Ług macierzysty staje się coraz bardziej stężony w stosunku do zawartości zasad i strąca się go w nasycalniku kwasem węglowym razem z gliną. Osad zawierający jeszcze roztwór, wydobywający się z nasycalnika *D* przez przewód 9, doprowadza się do specjalnego zbiornika reakcyjnego *E*, w którym roztwór jest ogrzewany, oraz oddziela się od glinki węglan potasowca. W przewodzie 13 strąca się glinę, a przez przewód 14 odprowadza się stężony roztwór węglanu potasowca. Można w tym przypadku bez przerwy otrzymywać węglan potasowca. Jak podano w przykładzie 1, przez przewód 10 z nasycalnika *C* odprowadza się część rozcieńczonego roztworu węglanu potasowca, który stamtąd następnie jest doprowadzany do oczyszczalnika *C*. Sole, jakie jeszcze należy wprowadzić dodatkowo, można do zbiornika do rozpuszczania doprowadzać przewodem 2.

Sposób postępowania według fig. 3 tym się różni od sposobu przedstawionego na fig. 2, że węglan potasowca, przeznaczony do oczyszczalnika *C*, pobiera się w postaci stężonej z ogrzewalnika *E* przez przewód 15.

Jak podano wyżej, można do wody, doprowadzonej z powrotem, dodawać soli albo kwasu, przeznaczonych do ograniczania ilości jonizujących się zasad, zawartych w tych ługach macierzystych, a więc np. można dodawać HCl , H_2SO_4 albo soli wapniowcowych. Można oczywiście również stosować mieszaninę tych materiałów łącznie z innymi odpowiednimi odczynnikami.

Produkty strącenia, opuszczające nasycalnik kwasem węglowym i zawierające Al_2O_3 oraz $CaCO_3$ albo Al_2O_3 , $CaCO_3$ i węglan potasowca albo też sam Al_2O_3 , można otrzymywać w takiej postaci, w jakiej są one stosowane w przemyśle, np. do wytwarzania najrozmaitszych produktów chemicznych albo do wytwarzania glinki o różnych właściwościach fizycznych albo fizykochemicznych.

Na przykład do wytwarzania bayeritu przez powolną krystalizację można stosować którykolwiek z powyższych produktów strącenia, zawierających oprócz glinki inne materiały, i najpierw działać przy ogrzewaniu zasadowym roztworem potasowców. Tak więc można stosować osady glinki oraz węglanu wapnia — ponieważ $CaCO_3$ pozostaje nierozpuszczalny — albo też osady, zawierające glinę i węglan wapniowca oraz węglan potasowca, lub osady, zawierające glinę i węglan wapnia oraz węglan potasowca. W obu ostatnio przytoczonych przypadkach odzyskuje się zasady podczas obróbki, wskutek czego też zbytne jest osobne oddzielanie ich.

Do otrzymywania bayeritu celowe jest zastosowanie osadu nie zawierającego węglanu wapnia, ponieważ dzięki temu proces zostaje znacznie uproszczony.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e .

1. Sposób otrzymywania glinki z materiałów, zawierających związki glinu, przez cieplne nadawanie materiałowi wyjściowemu zdolności przechodzenia w postać rozpuszczalną za pomocą wapna i następujące potem ługowanie materiału wodą, znamieny tym, że stosuje się do ługowania wodę, zawierającą w małej ilości związki zasadowe w stanie wolnym albo w postaci soli.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do roztworu dodaje się ponadto soli, przeciwdziałających rozpuszczaniu krzemionki, jak np. siarczków, siarczanów albo chlorków potasowców i wapniowców.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że w celu ograniczenia stężenia zasad potasowcowych w roztworze, służącym do rozpuszczania surowych glinianów, na roztwór zawierający gliniany działa się kwasem węglowym w celu strącenia jednocześnie ze strącaniem glinki i części zasad w obecności większej ich ilości,

4. Sposób według zastrz. 1—2, znamien-
ny tym, że w celu ograniczenia stężenia za-
sad w roztworze, służącym do rozpuszcza-
nia surowych glinianów, do roztworu, za-
wierającego gliniany, dodaje się odpowied-
niej ilości kwasu, jak kwasu solnego albo
siarkowego, albo soli wapniowcowej tych
kwasów, najlepiej soli wapnia.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamien-
ny tym, że jako rozpuszczalnik glinianów
stosuje się roztwór o charakterze w przy-
bliżeniu chemicznie obojętnym.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamien-
ny tym, że gliniany strąca się z roztworu
kwasem węglowym bez dodatkowego ogrze-
wania w obecności materiałów zaszczepia-
jących.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamien-
ny tym, że przed strąceniem kwasem wę-
glowym roztwór, zawierający gliniany, pod-

daje się działaniu węglanem potasowca w
postaci roztworu węglanu potasowca, otrzy-
mywanego przy strącaniu glinki, aby
uprzednio strącić i oddzielić wapno.

8. Sposób według zastrz. 1—7, znamien-
ny tym, że w obecności większych ilości
związków zasadowych, osad glinki i zasad
strącony za pomocą kwasu węglowego, do-
prowadza się do ogrzewalnika w celu od-
dzielenia zasad od glinki, przy czym otrzy-
mane potasowce przerabia się na stężony
roztwór, który może ewentualnie służyć do
strącania wapna z roztworu glinianu, od-
dzielonego od pozostałości po rozpuszcza-
niu.

Jean Charles Séailles
Walter Robert Gustav
Dyckerhoff
Zastępca: inż. B. Müller
rzecznik patentowy

