

PATENTSCHRIFT 141 918

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

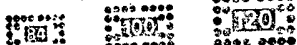
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | | |
|------|---------------------|------|----------|-----------------------|-------------------|
| (11) | 141 918 | (44) | 28.05.80 | Int. Cl. ³ | 3(51) C 01 F 7/14 |
| (21) | WP C 01 F / 211 116 | (22) | 20.02.79 | | |

-
- (71) VEB Mansfeld-Kombinat Wilhelm Pieck, Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg, DD
- (72) Siebert, Rudolf, Dipl.-Ing.; Ziegenbalg, Siegfried, Prof. Dr.rer.nat. Dipl.-Chem., DD
- (73) siehe (72)
- (74) Dr.rer.nat. Hans-Jürgen Creutz, VEB Mansfeld-Kombinat Wilhelm Pieck, Forschungsinstitut für NE-Metalle, 92 Freiberg, Lessingstraße 41
-

- (54) Verfahren zur Abtrennung störender organischer Substanzen aus Aluminatlaugen des Bayer-Prozesses
-

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur adsorptiven Abtrennung störender organischer Substanzen aus den bei der Tonerdegewinnung nach dem Bayer-Verfahren verwendeten Aluminatlaugen. Ziel der Erfindung ist, ein verfahrenstechnisch und apparativ einfaches Verfahren zur Verminderung der Gehalte an schädlich wirkenden organischen Substanzen in Bayerlaugen zu finden, das auch unter großtechnischen Bedingungen technologisch einfach und ökonomisch günstig realisiert werden kann. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe so gelöst, daß je nach den durch organische Substanzen verursachten Hauptstörungen im Betriebsablauf einer Tonerdefabrik nach dem Bayer-Verfahren Dün- bzw. Dicklaugen mit einem Kunstharzionaustauscher auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisats mit quarternären Trimethylammoniumgruppen in Kontakt gebracht werden, wobei die organischen Substanzen und davon bevorzugt die besonders störenden Natriumsalze der färbenden Huminsäuren in besonders hohem Maße adsorbiert werden. Die Regenerierung der Harze erfolgt mit chloridhaltigen Lösungen. Die Erfindung ist prinzipiell in allen Tonerdefabriken anwendbar, die nach dem Bayer-Verfahren arbeiten und in denen durch organische Substanzen hervorgerufene



Störungen auftreten. - Fig.1 -

211 116 -1-

Verfahren zur Abtrennung störender organischer Substanzen
aus Aluminatlaugen des Bayer-Prozesses

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur absorptiven Abtrennung störender organischer Substanzen aus den bei der Tonerdegewinnung nach dem Bayer-Verfahren verwendeten Aluminatlaugen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Während des stark alkalischen Druckaufschlusses von Bauxit nach dem Bayer-Verfahren werden die je nach Herkunft des Rohstoffes in unterschiedlicher Höhe vorliegenden organischen Substanzen, von denen die wichtigsten flüchtige Carbonsäuren, Fettsäuren, aromatische Carbonsäuren, Humin- und Fulvosäuren sind, zum Teil mit aufgeschlossen und können durch Anreicherung bei der im Kreislauf geführten Lauge zu beträchtlichen Störungen und Ausbringensminderungen im Betriebsablauf führen. Der Gehalt an organischen Substanzen wird außerdem durch die aus der Zugabe von Mehl als Filterhilfsmittel entstehenden Abbauprodukte in der Lauge erhöht. Nach dem derzeitigen Erkenntnisstand dürften vor allem die färbenden Humin- und Fettsäuren an den Betriebsstörungen der Bayertechnologie beteiligt sein. Sie verursachen unter anderem Störungen beim Ausrühren durch Veränderung des Kornspektrums des Tonerdehydrates zu feineren,

schwer filtrierbaren Produkten. Eine weitere folgenschwere Störung stellt die während des Eindampfens der Dünnlauge auftretende Erhöhung der Sodalöslichkeit dar, die bis über 100 % betragen kann und wodurch schleimige, schwer filtrierbare Niederschläge entstehen. Außerdem kann der hohe Sodaspiegel in den Laugen zu einer Verringerung der Produktionskapazität der Anlage führen. In den Eindickern kann eine Anreicherung von organischen Substanzen in Verbindung mit anderen Komponenten der Lauge zu Betriebsstörungen durch starke Schaumbildung und verringerte Absetzgeschwindigkeiten führen, was wiederum zu einem erhöhten Einsatz an Filterhilfsmitteln führt. Die Senkung des Abscheidegrades an Tonerdehydrat beim Ausrühren und die damit verbundenen Produktionseinbußen bei gleichbleibendem Laugestock in der Anlage sind unter anderem durch Natriumoxalat verursacht. Eine Reihe von Veröffentlichungen vor allem ungarischer Verfasser beschäftigten sich mit dem Problem der organischen Substanzen und kommen zu ähnlichen Feststellungen (SOLYMAR, K. Freiburger Forschungsheft B 103, 1965; FEHER, I. Freiburger Forschungsheft B 138, 1968; HERMANN, ICSOBA, 3. Congres/Nice 1973).

Zur Verminderung der Gehalte an organischen Substanzen wurden in der Vergangenheit eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen, die jedoch entweder technisch unbefriedigende Lösungen darstellen bzw. deren Einführung zu einem unverträglich hohen zusätzlichen Betriebskostenaufwand führt. Ein weiterer Nachteil ist, daß durch die vorgeschlagenen Verfahren Bestandteile entfernt werden, die nicht ursächlich an den Störungen beteiligt sind. Durch die in dem ungarischen Patent 146 023 vorgeschlagene Methode, festes NaOH zuzugeben, wird durch die sich lokal einstellende hohe Natriumhydroxidkonzentration nur ein teilweiser Abbau der färbenden organischen Substanzen erreicht und die Betriebsstörungen können im allgemeinen nicht beseitigt werden. Die Ausfällung der organischen Substanzen mit CaO gemäß DE-OS 24 15 872 bzw. mit Magnesiumsalzen nach einem Vorschlag der GIULINI GmbH in der DE-OS 25 18 431 führt neben einer Erhöhung des Verunreinigungsspiegels in den Laugen nicht zu den gewünschten Effekten. Nach der US-PS 28 06 766 soll die

Aluminatlauge unter Druck auf 150 °C bis 250 °C erwärmt werden, wobei die sich kristallin ausscheidenden Salze einen Teil der organischen Substanzen binden und dadurch ausgeschieden werden können.

Weitere Vorschläge sehen eine thermische Vorbehandlung des Bauxits vor, um den Gehalt an organischen Substanzen zu verringern, wobei es sich um eine zusätzliche technologische Stufe handelt, die unter Umständen sogar eine Ausbeuteverminderung an Tonerde zur Folge hat. Andere Verfahren haben einen oxydativen Abbau der organischen Substanzen zum Inhalt und empfehlen Zusätze an Chlor, Hypochlorit und Ozon zur Aluminatlauge, wieder andere sehen eine Adsorption an Aktivkohle vor. Zu allen bisherigen Verfahrensvorschlägen ist festzustellen, daß sie entweder nicht wirksam genug sind oder einen zu hohen technischen Aufwand erfordern, so daß bisher kein Verfahren bekannt wurde, das sich praktisch als Betriebsmethode durchsetzen konnte.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein verfahrenstechnisch und apparativ einfaches Verfahren zur Verminderung der Gehalte an schädlich wirkenden organischen Substanzen in Bayerlaugen zu finden, das auch unter großtechnischen Bedingungen technologisch einfach und ökonomisch günstig realisiert werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Verminderung der Gehalte an organischen Substanzen in Bayerlaugen durch Einsatz von Kunstharzionenaustauscher.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe so gelöst, daß je nach den durch organische Substanzen verursachten Hauptstörungen im Betriebsablauf einer Tonerdefabrik nach dem Bayer-Verfahren Dünn- bzw. Dicklauge mit einem Kunstharzionenaustauscher auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisats mit quaternären Trimethylammoniumgruppen in Kontakt gebracht wird, wobei die organischen Substanzen und davon bevorzugt die beson-

ders störenden Natriumsalze der färbenden Huminsäuren in besonders hohem Maße absorbiert werden. Die Regenerierung der Harze erfolgt mit chloridhaltigen Lösungen. Technisch wird die Absorption zweckmäßig entweder diskontinuierlich nach dem Rührverfahren (batch-Verfahren) oder in kontinuierlich arbeitenden Säulen durchgeführt. Eine Anlage für kontinuierlichen Betrieb sollte vorteilhaft aus 3 drucklos arbeitenden Absorbern bestehen, von denen im Interesse einer möglichst gleichmäßigen Absenkung der organischen Substanzen in der Endlauge 2 Säulen hintereinandergeschaltet werden und nach Erschöpfung der ersten Säule die zweite an die erste Stelle rückt und die in der Zwischenzeit jeweils eluierte Säule nachgeschaltet wird. Das Schema einer derartigen 2-stufigen kontinuierlich arbeitenden 3-Säulen-Absorptionsanlage ist in Fig. 1 wiedergegeben. Ökonomisch günstig ist eine Absorption von 20 - 30 % des organisch gebundenen Gesamtkohlenstoffs, wobei von den färbenden Humaten ca. 80 % ausgeschieden werden. Der jeweils erste Absorber wird dann außer Betrieb gesetzt und eluiert, wenn der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff in der abfließenden Lauge auf ca. 90 % vom Volumen angestiegen ist. Die Elution erfolgt nach einem Waschprozeß mit einer dem 3-fachen Volumen des Harzbettes entsprechenden Menge einer chloridhaltigen Lösung. Im Interesse einer möglichst ökonomischen Prozeßführung werden die relativ großen Mengen an Eluaten regeneriert, in dem sie bei 240 °C bis 260 °C mit Sauerstoff oder Luft bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 MPa ca. 30 min behandelt werden, wobei ein Abbau der organischen Substanzen auf Gehalte von weniger als 0,2 g/l organisch gebundenen Kohlenstoff erfolgt. Die so behandelten Lösungen können dadurch mehrfach für die Eluaten verwendet werden.

Die diskontinuierliche Absorption nach dem "batch-Verfahren" wird erfindungsgemäß in zwei aufeinander folgenden Stufen in Rührbehältern durchgeführt. Im Interesse einer maximalen Beladung des Kunstharzionenaustauschers mit organischer Substanz bei möglichst geringer spezifischer Einsatzmenge hat sich eine Technologie bewährt, nach der die zu reinigende Lauge zunächst

in einer 1. Absorptionsstufe in mehreren Einzelportionen, ohne zwischengeschaltete Elutionszyklen in den Behälter gegeben und nach einer Verweilzeit von jeweils 30 min in einen Stapel- bzw. Mischbehälter gefördert wird. Die Anzahl der aufeinander folgenden Beladungen ist von der Zusammensetzung der organischen Substanz und dem absoluten Gehalt in der Lauge abhängig, und wird zweckmäßig beendet, wenn die absorbierte Menge organische Substanz auf etwa die Hälfte des für einen störungsfreien Prozeßablauf einer Bayeranlage erforderlichen Wertes abgefallen ist. Während das beladene Harz in der ersten Absorptionsstufe gewaschen und eluiert wird, erfolgt die Behandlung der teilabsorbierten Lauge in einer zweiten Arbeitsstufe entsprechend der Arbeitsweise der ersten Stufe. Das Schema eines derartigen Prozesses für 10 aufeinander folgende Absorptionen in 2 Stufen ist in Fig. 1 dargestellt. Die Lauge wird aus der 2. Stufe in den normalen Kreislauf der Anlage zurückgeführt. Das Verfahrensprinzip ist für die praktisch in Frage kommenden Gehalte an organischen Substanzen in Dünn- bzw. Dicklaugen anwendbar, wobei die jeweiligen Harzmengen und die Anzahl der möglichen Behandlungsstufen dadurch bestimmt werden.

Beispiel 1:

100 m³ Dickklauge mit 230 g/l Na₂O bei einem Molverhältnis Na₂O : Al₂O₃ von 3,68, 4,16 g/l organisch gebundenem Kohlenstoff und einer Färbungsintensität, gemessen als Extraktion von 0,500 ($\lambda = 467 \text{ nm}$, 1 : 4 verdünnt) werden innerhalb von 6 h bei einer Temperatur von 40 °C - 50 °C durch einen Adsorber gegeben, der mit 10 m³ eines Kunstharzionaustauschers auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisats mit quaternären Trimethylammoniumgruppen im Originalzustand gefüllt ist. Dabei vermindert sich der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff um 17 %, während die Färbungsintensität auf 25 - 30 % des Ausgangswertes absinkt. Der Adsorber wird danach mit einer dem Harzvolumen entsprechenden Wassermenge gewaschen, anschließend mit 30 m³ eines chloridhaltigen Elutionsmittels behandelt und steht nach einer anschließenden

Chloridwäsche für den Prozeß zur Verfügung. Das Eluat mit ca. 2,3 g/l organisch gebundenem Kohlenstoff wird im Interesse einer mehrfachen Verwendung durch eine NaOxydation bei 240 °C bis 260 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 1 MPa in ca. 30 min regeneriert.

Beispiel 2:

100 m³ Dünnlauge mit 98,3 g/l Na₂O bei einem Molverhältnis Na₂O : Al₂O₃ von 3,52, 3,48 g/l organisch gebundenem Kohlenstoff und einer Färbungsintensität, gemessen als Extraktion von 0,45 ($\lambda = 467$ nm, 1 : 4 verdünnt) werden durch zwei nacheinander angeordnete Ionenaustauschersäulen geleitet, wobei jede Säule mit 10 m³ des in Beispiel 1 genannten Kunstharzionenaustauschers gefüllt ist. Im kontinuierlichen Betrieb wird dadurch erreicht, daß gegenüber einer einstufigen Arbeitsweise bei gleichem spezifischem Harzbedarf die Adsorption des organisch gebundenem Kohlenstoffs auf 25 bis 30 % des Ausgangsgehaltes ansteigt und die Färbung der Lösung 10...20 % des Ausgangswertes nicht überschreitet. Nachdem die genannte Lauge menge durchgesetzt ist, wird der erste Adsorber entsprechend den in Beispiel 1 genannten Bedingungen regeneriert und der als zweite Stufe geschaltete Adsorber ohne Elution als erste Austauschstufe benutzt, während ein zwischenzeitlich regenerierter Adsorber wieder nachgeschaltet wird, so daß für einen kontinuierlichen Austausch 3 Adsorbersäulen benötigt werden, von denen zwei ständig von Lösung durchströmt werden und eine Säule jeweils regeneriert wird.

Beispiel 3:

100 m³ Dünnlauge mit 98,3 g/l freiem Na₂O und 45,0 g/l Al₂O₃, 1,23 g/l organisch gebundenem Kohlenstoff und einer Färbungsintensität, gemessen als Extraktion von 0,875 ($\lambda = 467$ nm) werden in Anteilen von je 10 m³ diskontinuierlich in einen Behälter gegeben, in dem sich 2,4 m³ des in Beispiel 1 und 2 genannten Kunstharzionenaustauschers befinden und nach der vorgegebenen Verweilzeit von jeweils 30 min bei 40...50 °C in

einem Stapelbehälter gesammelt. Danach wird aus diesem Behälter die vorgereinigte Lauge, die nach ca. 90 % des Vorlaufes an organisch gebundenem Kohlenstoff enthält, wiederum in 10 Einzelportionen einer nochmaligen Adsorption unter den vorgenannten Bedingungen zugeführt und danach in den Laugekreislauf des Betriebs zurückgegeben. Die Gesamtadsorption beträgt nach dieser Behandlung 20...25 % organisch gebundenen Kohlenstoff, bei einer Restfärbung von ca. 20 % des ursprünglichen Extraktionswertes. Während der Adsorption in einer Stufe erfolgt jeweils die Regenerierung des anderen Adsorbers in der Form, daß nach einer Wäsche mit $2,5 \text{ m}^3$ Wasser die Elution mit $7,2 \text{ m}^3$ eines chloridhaltigen Elutionsmittels in jeweils drei Chargen erfolgt. Nach der sich anschließenden Chloridwäsche ist das Harz für eine neue Beladung geeignet. Die gesammelten Eluate mit $1,7 \text{ g/l}$ organisch gebundenen Kohlenstoff werden in der gemäß Beispiel 1 angegebenen Weise regeneriert.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung störender organischer Substanzen aus Aluminatlaugen des Bayer-Prozesses, die aus dem Bauxit und den zugegebenen Additiven stammen und den Prozeßablauf nachteilig beeinflussen, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminatlauge mit einem Kunstharzionaustauscher auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisats mit quarternären Trimethylammoniumgruppen behandelt wird, bis die organischen Substanzen ganz oder teilweise aus der Aluminatlauge entfernt sind.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorption zweistufig in Adsorbersäulen erfolgt, wobei die 2. Säule jeweils mit frisch eluiertem Austauschharz gefüllt ist.
3. Verfahren nach Punkt 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorption durch Einrühren des Harzes in die Aluminatlauge erfolgt und die Trennung von Harz und Lösung in bekannter Weise erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorption ohne zwischengeschaltete Elutions-/Waschzyklen 10mal hintereinander erfolgt und erst danach das Harz eluiert und gewaschen wird.
5. Verfahren nach Punkt 4, dadurch gekennzeichnet, daß die behandelte Lauge in derselben Weise zum zweitenmal mit dem Austauschharz behandelt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Substanzen in den Elutionslösungen durch Na₂Oxydation mit Sauerstoff oder Luft bei 240 °C bis 260 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 1 MPa abgebaut werden und die so regenerierten Elutionslösungen mehrfach verwendet werden können.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

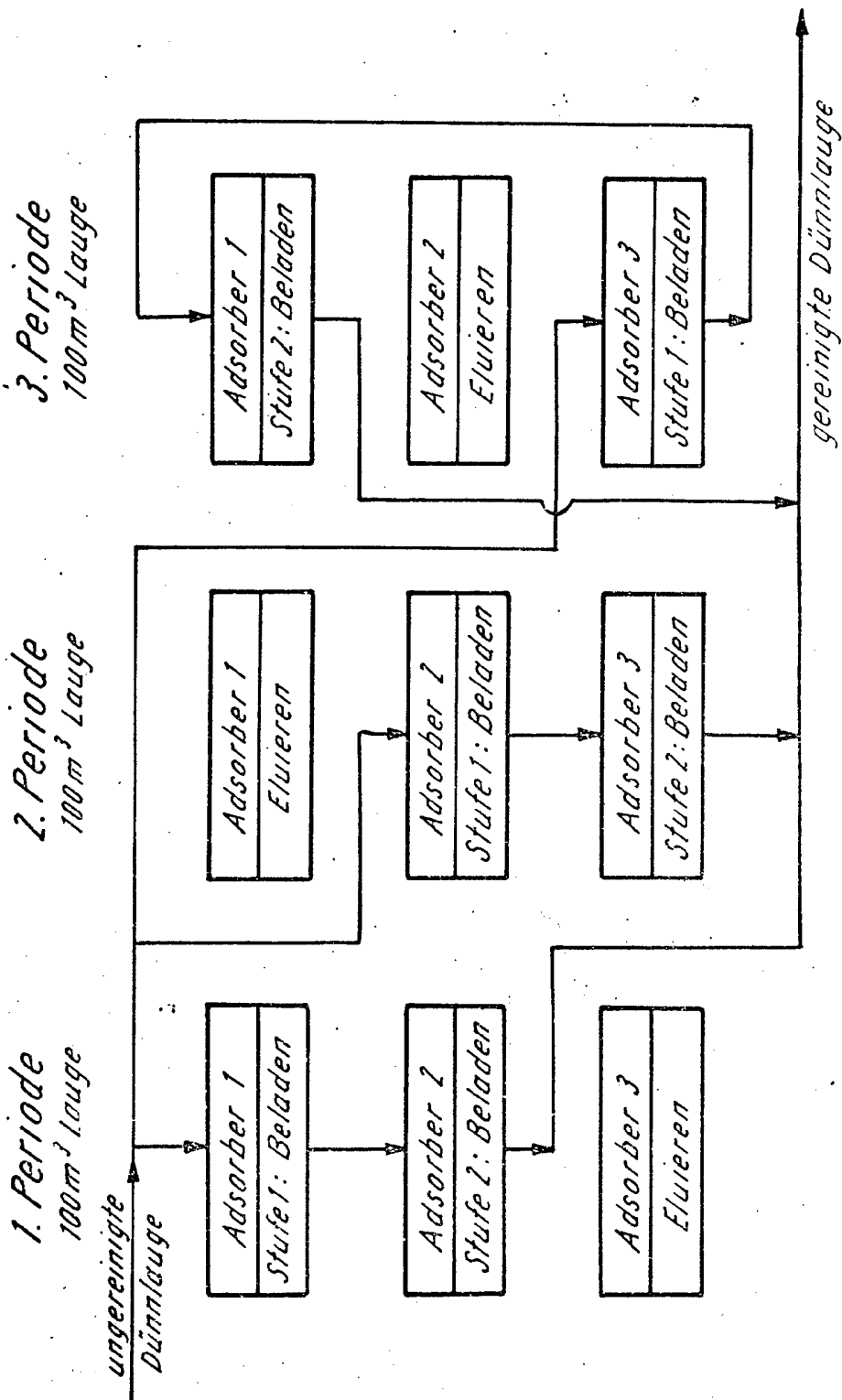


Fig. 1

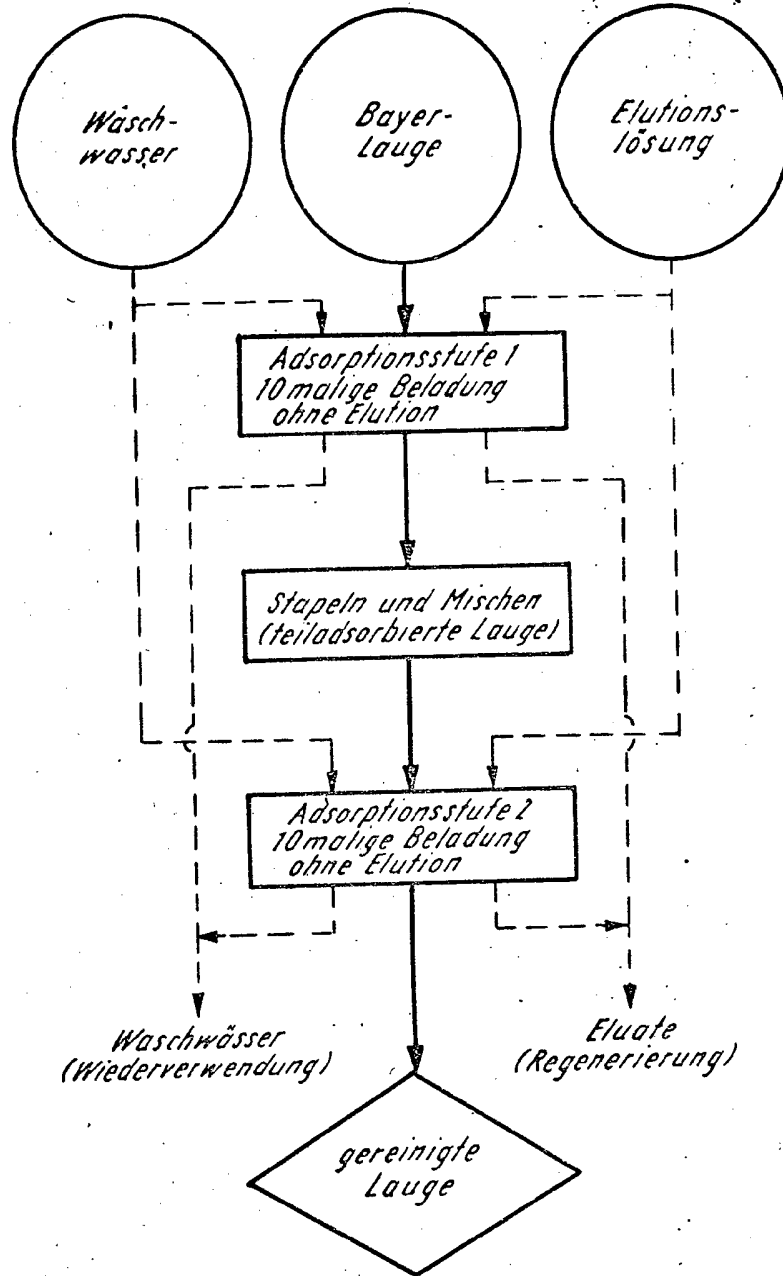


Fig. 2