

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64698

Patent dodatkowy
do patentu _____

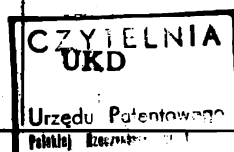
Zgłoszono: 27.VI.1968 (P 127 759)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.IV.1972

Kl. 12 m, 7/32

MKP C 01 f, 7/32



Współtwórcy wynalazku: Wiesław Kawecki, Janusz Pysiak, Jerzy Pi-
skorski

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania tlenku glinowego przez rozkład termiczny zasadowych siarczanowych soli glinowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tlenku glinowego przez rozkład termiczny zasadowych siarczanowych soli glinowych, zwłaszcza zasadowego siarczanu glinowego $\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ lub zasadowego siarczanu glinowo-amonowego $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$.

W szczególności wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania tlenku glinowego z wymienionych wyżej soli otrzymanych z glinokrzemianów w tak zwanej metodzie kwaśnej. Metoda ta polega na rozkładzie glinokrzemianów kwasem siarkowym, w wyniku czego otrzymuje się roztwór siarczanu glinowego, z którego po krystalizacji i hydrolizie otrzymuje się zasadowy siarczan glinowy. W przypadku niektórych surowców glinokrzemianowych dla usunięcia zanieczyszczeń korzystne jest wprowadzenie amoniaku do roztworu siarczanu glinowego. Z roztworu takiego otrzymuje się zasadowy siarczan glinowo-amonowy.

Dotychczasowy sposób rozkładu termicznego zasadowych siarczanowych soli glinowych polega na prażeniu tych soli w temperaturze powyżej 1300°C w piecu obrotowym ogrzewanym bezpośrednio spalinami.

Sposób ten ma jednak szereg niedogodności. Gazowe produkty rozkładu (SO_2 , SO_3 , H_2O i ewentualnie NH_3) zostają silnie rozcieńczone spalinami, tak że regeneracja z tych gazów tlenków siarki przez utworzenie z nich kwasu siarkowego zwykłymi

2

metodami nastręcza trudności. Stężenie tlenków siarki w tych gazach wynosi bowiem około 4%.

Inna niedogodność związana jest z dużą zawartością pary wodnej w gazach odlotowych. Jeżeli gazy zostaną ochłodzone, np. w przewodach podczas przesyłania, to wydzieli się kwas siarkawy, który powoduje silną korozję.

Niedogodność znanego sposobu występuje jeszcze wyraźniej w przypadku rozkładu zasadowego siarczanu glinowo-amonowego. Wydzielający się amoniak zostaje w znacznej części (około 40%) spalony w tlenie pochodzącym z dysocjacji SO_3 , co jest niekorzystne, gdyż powoduje straty amoniaku, który powinien zawrócić do procesu w obiegu kołowym. Ponadto w dotychczasowym sposobie występuje niebezpieczeństwo krystalizacji siarczanu amonowego w przewodach, jeżeli tylko gazy odlotowe zostaną ochłodzone podczas przesyłania.

Celem wynalazku jest usunięcie opisanych wyżej niedogodności przez opracowanie nowego sposobu prażenia zasadowych siarczanowych soli glinowych.

Sposobem według wynalazku zasadową siarczanową sól glinową praży się w temperaturze $400-550^\circ\text{C}$ aż do usunięcia z tej soli wody i ewentualnie amoniaku, a następnie otrzymany produkt poddaje się dalszemu prażeniu w temperaturze $750-1300^\circ\text{C}$ aż do jego rozkładu na tlenek glinowy i tlenki siarki.

Jak wykazały badania rentgenograficzne, po pierwszym stopniu prażenia otrzymuje się mieszaninę

γ — Al_2O_3 z niskotemperaturową odmianą bezwodnego siarczanu glinowego niezależnie od tego, czy prażeniu poddaje się zasadowy siarczan glinowy czy też zasadowy siarczan glinowo-amonowy. Produkt pierwszego stopnia prażenia w zakresie temperatur 750—1000°C traci tlenki siarki i przechodzi w γ — Al_2O_3 .

Ta odmiana tlenku glinowego jest higroskopijna i po ostudzeniu wiąże wodę z atmosfery. Zawilgotniony produkt nie nadaje się do elektrolizy. Dlatego temperaturę 1000°C można przyjąć jako górną temperaturę prażenia tylko w przypadku, gdy instalacja do prażenia współpracuje bezpośrednio z instalacją do elektrolizy tlenku glinowego, tak że tlenek glinowy doprowadzany do elektrolizy nie zdąży pochłonąć wilgoci. Jeżeli tlenek glinowy przeznaczony jest do magazynowania i transportu, prażenia w drugim stopniu należy prowadzić w temperaturach wyższych, do 1300°C. W tych warunkach otrzymuje się niehigroskopijną odmianę α — Al_2O_3 .

Rozkład zasadowych siarczanowych soli glinowych sposobem według wynalazku można prowadzić systemem ciągłym lub okresowym w znanych urządzeniach stosowanych do prażenia materiałów nieorganicznych.

Ponieważ stwierdzono, że w temperaturze powyżej 550°C zaczyna się wydzielanie tlenków siarki, należy w pierwszym stopniu prażenia dość ściśle utrzymywać żadaną temperaturę, aby uniknąć rozkładu soli z wydzielaniem SO_2 . Z uwagi na to szczególnie odpowiednim urządzeniem do prowadzenia pierwszego stopnia prażenia jest piec fluidalny. Drugi stopień prażenia można prowadzić również w piecu fluidalnym lub w piecu obrotowym.

W stosunku do dotychczasowego sposobu rozkładu termicznego zasadowych siarczanowych soli glinowych sposób według wynalazku wykazuje szereg zalet. Wskutek wprowadzenia do drugiego stopnia prażenia produktu pozbawionego już wody unika się rozcieńczania gazów odlotowych parą wodną. Oprócz tego wprowadzenie do drugiego stopnia prażenia materiału podgrzanego i częściowo już rozłożonego zmniejsza zapotrzebowanie ciepła w tym stopniu prażenia i tym samym zmniejsza rozcieńczenie gazów odlotowych spalinami. Prowa-

dząc prażenie sposobem według wynalazku można uzyskać gazy odlotowe o zawartości około 9% SO_2 .

Zmniejszona zawartość pary wodnej w gazach odlotowych ogranicza niebezpieczeństwo wykraplania się kwasu siarkawego w przewodach.

W przypadku prażenia zasadowego siarczanu glinowo-amonowego unika się strat amoniaku spowodowanych jego spalaniem w tlenie pochodzącym z dysocjacji SO_3 . Amoniak wydzielony w pierwszym stopniu procesu może być łatwo odzyskany. Unika się także niebezpieczeństwa krystalizacji siarczanu amonowego w przewodach gazów odlotowych.

Prowadzenie rozkładu termicznego zasadowych siarczanowych soli glinowych sposobem według wynalazku pozwala znacznie złagodzić warunki wydzielania się gazów i zapewnia otrzymanie tlenku glinowego o właściwościach odpowiednich dla hutnictwa aluminium.

Przykład. Zasadowy siarczan glinowo-amonowy praży się w sposób ciągły w temperaturze 480°C w piecu fluidalnym ogrzewanym, np. olejem opałowym. Czas przebywania materiału w aparacie wynosi około 30 minut. Z pieca odprowadza się gazy o składzie NH_3 — 1,6%; H_2O — 38,8%; CO_2 — 8,6% i N_2 — 51,0% objętościowych. Produkt pierwszego stopnia prażenia wprowadza się do pieca obrotowego ogrzewanego, np. olejem opałowym i praży się w temperaturze 1000°C.

Z pieca odprowadza się czysty α — Al_2O_3 i gazy odlotowe o składzie: SO_2 — 8,9%; SO_3 — 1,3%; O_2 — 3,8%; N_2 — 63%; CO_2 — 11%; H_2O — 12%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania tlenku glinowego przez rozkład termiczny zasadowych siarczanowych soli glinowych, takich jak zasadowy siarczan glinowy lub zasadowy siarczan glinowo-amonowy, **znamienny tym**, że surowiec praży się w temperaturze 400—550°C aż do całkowitego usunięcia z niego wody i ewentualnie amoniaku, a następnie poddaje dalszemu prażeniu w temperaturze 750—1300°C aż do jego rozkładu na tlenek glinowy i tlenki siarki.