

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51430

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.IX.1963 (P 102 837)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.V.1966

Kl. 40 a, 7/04

MKP C 22 b

7/04

UKD 669.054.82

Współtwórcy wynalazku: prof. Kornel Wesołowski,
dr inż. Michał Ryczek

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Metaloznaw-
stwa), Warszawa (Polska)

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób otrzymywania technicznego tlenku glinu w procesie wielkopiecowym

1

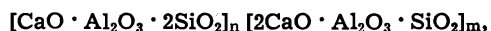
Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania technicznego tlenku glinu z żużla wielkopiecowego uzyskanego z namiaru zawierającego składniki o dużej zawartości Al_2O_3 polegający na granulowaniu ciekłego żużla na mokro w roztworze alkalicznym i wydobyć z tego roztworu tlenku glinu za pomocą karbonizacji i prażenia.

Namiar wielkiego pieca dobiera się wagowo tak, aby skład otrzymanego żużla wielkopiecowego o zawartości maksimum 1% Na_2O oraz K_2O znajdował się, w oparciu o dołączony do niniejszego opisu wykres Rankina, w dolnym rejonie pola anortytowego $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ lub w górnej strefie związku $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ o zawartości maksymalnej 36% SiO_2 oraz 30–38% Al_2O_3 (reszta około 30–32% CaO). (patrz wykres Rankina pole A).

Taki skład żużla jest łatwo osiągalny przy prowadzeniu procesu hutniczego, stosując przeważnie gorący bieg pieca i przeprowadzając redukcję krzemionki w ten sposób, aby wagowa zawartość krzemu w surówce dochodziła do około 3,5% Si. Ustalając wypad żużla z namiaru wielkiego pieca, na przykład 1,1 t/t surówki, wagowa zawartość SiO_2 wynosi w żużlu 18,8%, a tlenku glinu 17,2%, natomiast stosując 2,5 t namiaru dla uzyskania tony surówki o wagowej zawartości 3,5% Si zawartość wagowa SiO_2 w wytworzonym żużlu wyniesie 35,9%, a zawartość Al_2O_3 — 32,2% (reszta: $CaO + MgO + Na_2O$ oraz do 2% $FeO + MnO$).

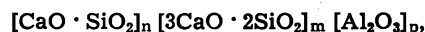
2

Z takiego żużla wielkopiecowego przy stopniowym ochłodzeniu wykrystalizuje mieszanina lub eutektyk anortytowo-gehlenitowy, czyli



przy czym $n = 1-3$; $m = 0,5-2,5$.

W stanie ciekłym związki te nie istnieją, ale istnieje zjonizowany tlenek glinu obok niezdysonowanych orto- i metakrzemianów wapnia i magnezu. Przy ochłodzeniu i utrzymaniu temperatury bliskiej krzepnięcia, dołącza się jon glinianu (AlO_2^-) do tworzącej się przestrzennej siatki krystalicznej, dając związek przedstawiony powyżej podanym wzorem. Przy bardzo szybkim ochłodzeniu żużla nie zachodzi reakcja tworzenia się przestrzennej siatki krystalicznej (skalenkowej) i tlenek glinu Al_2O_3 w postaci osobnych kryształków, obok szybszej krystalizacji krzemianów wapnia tworzy system niejednorodny:



przy czym n, m, p — oznaczają niewielkie liczby dodatnie.

Natomiast kontakt ciekłego żużla (co najmniej 100°C powyżej jego temperatury krzepnięcia) z zimnym roztworem wodorotlenków alkali (przede wszystkim sodowym) powoduje momentalne uwodnienie jeszcze wolnych, bardzo ruchliwych, jonów tlenku glinowego i następnie jego rozpuszczenie jako glinianu sodu w roztworze sodowym (w którym następuje jednocześnie rozkład

w żużlu istniejącego siarczku wapnia) — krzemiany wapnia zaś, ponieważ są niezdysojowane, nie hydratyzując i nie mając tendencji do rozpuszczenia, tworzą jednolite szkliwo.

Ciekły żużel, w którym są jeszcze swobodne jony glinu, sposobem według wynalazku, zostaje zgranulowany na mokro w basenie granulacyjnym w 10-procentowym roztworze alkalicznym (sodowym).

Reakcja między fazami ciekłego stopu składników roztopionego żużla zawierającego jony glinu utlenionego wraz z ciekłym siarczkiem wapnia a roztworem wodnym zawierającym jony sodu następuje momentalnie, pozostałe zaś związki w postaci krzemianów wapnia o wagowej zawartości maksimum do 8,5% Al_2O_3 , czyli do normalnej zawartości Al_2O_3 w żużlu wielkopiecowym krzepną na szkliwo, w postaci gąbczastej kruchej piany żużlowej, nadającej się do przerobu na betony lekkie, gdyż jej wskaźnik kwasowości wyliczony ze stosunku

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} = 0,898$$

mieści się w granicach normy (0,75—1,02), przy czym skład tej piany odpowiada w trójkącie Rankina składowi $\text{Ca}_{30}\text{Al}_2\text{Si}_{80}\text{O}_{173}$ (patrz pole B na wykresie Rankina).

Nie uwzględniając wpływu Al_2O_3 na strukturę żużla, skład powstałego żużla wynosić będzie: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, co stanowi jeszcze stabilny układ pseudowolastenitowy ($-\text{CaSiO}_3$).

Uzyskany roztwór przez kilkakrotną granulację w nim świeżego ciekłego żużla wzbogaca się w rozpuszczony tlenek glinu jako glinian sodu $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, którego zawartość może dochodzić po kilkakrotnej granulacji żużla w tym samym basenie i przy zastosowaniu tego samego roztworu nawet do 120—150 g Al_2O_3 /litr bez większego zanieczyszczenia krzemionką, związkami wapnia lub magnezu przy całkowitym braku rozpuszczalnych związków żelaza, manganu i innych.

W dalszym ciągu regeneruje się roztwór alkaliczny (do ponownego użycia) z jednoczesnym wydobyciem tlenku glinu po uprzednim oczyszczeniu go od mechanicznych zawiesin żużlowych i całkowitym odkrzesmowaniu (do 0,5 mg SiO_2 /litr).

Regenerację tę przeprowadza się w zamkniętym reaktorze za pomocą karbonizacji przy użyciu odpadowego gazu zawierającego dwutlenek węgla lub oczyszczony gaz wielkopiecowy aż do osiągnięcia pH roztworu około 9. Otrzymany osad po wypraniu w piecu dowolnego typu w temperaturze około 300°C stanowi tlenek glinu o czystości 99,9% Al_2O_3 , przeznaczony dla hutnictwa aluminium.

Przykład. Namiar wielkopiecowy sporządza się z koncentratu żelaza odseparowanego magnetycznie, z popiołów węgla zawierających tlenki glinu oraz koksu o zawartości 10% wagowych

kwaśnego popiołu w stosunku wagowym, jak następuje, licząc na tonę surowki.

Ruda kawałkowa o zawartości do	
1,5% SiO_2	1000 kg
Koncentrat żelaza o zawartości	
55—62% Fe, 8,5—11,5% Al_2O_3	
i do 3% SiO_2	500 kg
Popiół z węgla zawierający	
28,96% SiO_2 ; 46,67% Al_2O_3 ;	
9,35% CaO; 2,9% MgO	200 kg
Popiół z węgla zawierający	
13,76% SiO_2 ; 14,81% Al_2O_3 ;	
18,94% Fe_2O_3 ; 31,57% CaO;	
i do 1% alkalii	400 kg
Razem	2100 kg

Składniki te miesza się i spieka otrzymując spiek o łącznej zawartości 986 kg Fe, które wraz z dodatkiem 1000 kg koksu ładuje do wielkopieca. Po przetopieniu otrzymuje się na tonę surowki 780 kg żużla o składzie: SiO_2 — 31,1%, Al_2O_3 — 36,7%, CaO, MgO, Na_2O i FeO łącznie 32%, inne 0,2%.

Ciekły żużel, rozpraszany w dyszy, granuluje się w basenie sposobem mokrym w 10-procentowym roztworze sodowym. Piany żużlowe zawierające tylko około 5% wagowych Al_2O_3 , a głównie krzemian wapnia wybiera się z basenu i wykorzystuje do celów budowlanych (betony komórkowe, prefabrykaty silikonowe).

Do basenu dodaje się następne porcje ciekłego żużla powtarzając tę operację aż do nasycenia roztworu alkalicznego-glinianu sodu. Tak otrzymany roztwór po odsączeniu zanieczyszczeń mechanicznych poddaje się karbonizacji w zamkniętym reaktorze, przez który przepuszcza się gaz wielkopiecowy zawierający około 10% CO_2 aż do osiągnięcia pH roztworu około 9. Aluminium wytrąca się ze związków glinu za pomocą CO_2 z roztworu i po odsączeniu i przemyciu osadu poddaje się go prażeniu, otrzymując techniczny tlenek glinu.

Roztwór zaś poddaje się dekarbonizacji (kaustyfikacji) za pomocą mleka wapiennego, po czym, po oddzieleniu na filtrach węglanu wapnia, roztwór kieruje się z powrotem do basenu granulacyjnego do dalszego wykorzystania.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania technicznego tlenku glinu w procesie wielkopiecowym, znamienny tym, że namiar wielkopieca ustala się tak, aby skład żużla zawierał się w polu A wykresu Rankina: co odpowiada związkowi znajdującym się teoretycznie w równowadze $[\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2]_n$ $[2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2]_m$, przy $n = 1-3$, $m = 0,5-2,5$; i po wypuszczeniu tego żużla z pieca utrzymuje się go w temperaturze co najmniej 100°C powyżej temperatury krzepnięcia i poddaje szybkiemu ochłodzeniu i hydratyzacji około 10-procentowym roztworem alkalicznym, najlepiej sodowym, aż do

nasycenia roztworu glinianu sodu a następnie roztwór ten po odsączeniu z niego granulowanego żuźla (pole B wykresu Rankina) poddaje się w zamkniętym reaktorze karbonizacji gazem wielkopiecowym zawierającym wagowo około 10% CO₂

aż do osiągnięcia pH roztworu około 9, po czym wytrącone z roztworu związki glinu w postaci osadu przemywa się znanym sposobem, odsącza i poddaje prażeniu w temperaturze około 300°C, 5 otrzymując techniczny tlenek glinu.

