



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26. X. 1963 (P 102 839)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28. VII. 1965

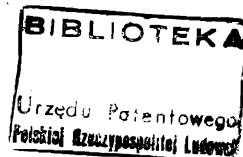
Kl. ~~12m~~ 7/20 *40*

MKP C 01 f *7/20*

UKD 661.862.22 :
: 553.492 :
66.094.6

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

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Metaloznawstwa),
Warszawa (Polska)



Sposób otrzymywania aluminium z surowców glinonośnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aluminium oparty na kompleksowym przetworzeniu łupków glinonośnych, popiołu węgla kamiennego lub brunatnego i innych hutniczych odpadów bogatych w aluminium oraz skał i minerałów o podobnym składzie, jak na przykład, argyrodytów, ubogich boksytów, laterytów i innych.

Istnieją liczne sposoby otrzymywania aluminium z surowców glinonośnych. Sposoby te jednak są mniej ekonomiczne, niż znane i powszechnie stosowany sposób alkalicznego przetworzenia boksytów według Bayera i otrzymywanie aluminium na drodze elektrolizy i z tego powodu są one rzadko stosowane, a przeważnie znane na podstawie literatury i opisów patentowych.

Pierwszy z tych sposobów zwany sposobem pyrogennym, oparty zasadniczo na glinonośnych tufach i przetworzeniu boksytu twardego (bohemitowego) o znacznej zawartości żelaza, polega na mieszaniu rozdrobnionej glinonośnej tufy ze zregenerowanym roztworem sodowym, a następnie spiekaniu w piecu obrotowym, przy czym nierozpuszczalne gliniany i glinokrzemiany przechodzą w stan rozpuszczalny w wodzie po czym roztwór zostaje poddany karbonizacji. Otrzymany osad tlenku glinu (węglanu, wodorotlenku glinu) poddaje się kalcynacji. Czystość otrzymanego tlenku glinu zależy przede wszystkim od zawartości krzemionki, ponieważ przeważająca jej część (poza kwarcem) chemicznie związana z gliną przechodzi do roz-

2

tworu jako rozpuszczalny krzemian sodu, który przez chemiczne odkrzemowanie da się usunąć tylko do pewnej zawartości granicznej przez karbonizację wodorotlenku glinu.

5 Związki dwuwartościowego żelaza związane z glinokrzemianami na skutek utlenienia przechodzą do roztworu jako ferryty sodowe. Roztwór i osad tlenku glinu zawsze są zanieczyszczone pierwiastkami śladowymi na przykład, wanadem. Sposób ten nadaje się do przerobu innych gatunków surowców poza glinonośnymi tufami.

10 Drugi sposób oparty na argyrytach polega na mieszanii tych argyrytów z anhydrytem (CaSO_4) i koksem w takim stosunku, że po stopieniu w piecu szybowym powstaje obok wydzielonego SO_2 (lub par siarki) kruchy żużel nadający się do ługowania w gorącym roztworze sodowym. Sposób ten jest bardzo kosztowny i wymaga poza tym 15 wysokiej jakości paliwa (koks odlewniczego). Po badaniach półtechnicznych został on całkowicie zaniechany.

20 Inny jeszcze sposób zwany „sposobem kwaśnym” polega na rozkładaniu i rozpuszczaniu materiału glinonośnego za pomocą kwasu siarkowego, a następnie ługowaniu za pomocą słabego roztworu kwasu siarkowego powstałego przez regenerację roztworu po wykrystalizowaniu siarczanu glinu. Po oddzieleniu roztworu od części nierozpuszczalnych w kwasie siarkowym wykrystalizowuje się siarczan glinu, który 25 następnie poddaje się rozkładowi termicznemu,

otrzymując tlenek glinu spiekany przy jednoczesnej regeneracji rozpuszczalnika przez wydzielenie SO_2 i przeróbkę jego na kwas siarkowy. Zaletą tego sposobu jest możliwość otrzymania tlenku glinu z wysoko zanieczyszczonych krzemionką surowców i glinokrzemianów. Sposób ten jednak stwarza bardzo duże trudności technologiczne na skutek zawartości żelaza we wsadzie. Żelazo i glin rozpuszczając się razem tworzą siarczany glinu I żelaza, które również razem krystalizują. Oddzielenie żelaza od glinu przedstawia duże trudności, a pozostawienie go w produkcie końcowym dyskwalifikuje produkt całkowicie.

Wszystkie surowce wchodzące w rachubę do produkcji tlenku glinu są mniej lub więcej zanieczyszczone żelazem, a w niektórych przypadkach zawartość żelaza w % wagowych dorównuje zawartości glinu. Na przykład łupki zawierają obok 40,2% Al_2O_3 i 36,2% SiO_2 jeszcze 4,5% Fe_2O_3 , a ich produkty odpadowe, mogące wchodzić w rachubę tlenku glinu zawierają już 15,0% Fe_2O_3 .

Popioły z węgla o wysokiej zawartości tlenku glinu o zawartości 32,81% Al_2O_3 i 38,93% SiO_2 posiadają 17,31% Fe_2O_3 , a przy zawartości 40,41% Al_2O_3 i 38,26% SiO_2 jeszcze 9,59% Fe_2O_3 , a przy maksymalnej zawartości 40,43% Al_2O_3 i 43,96% SiO_2 zawartość Fe_2O_3 wynosi jeszcze 6,22%.

Poza tym oddzielenie kwaśnego roztworu siarczanowego w skali technicznej od powstającej podczas roztwarzania galaretowatej uwodnionej krzemionki tworzy dodatkowe trudności.

Z tych względów zachodzi konieczność zmiany technologii otrzymywania aluminium w oparciu o istniejące masowe nie boksytowe materiały wsadowe jakimi są przede wszystkim łupki glinonośne i ich magnetyczne produkty odpadowe oraz popiół węgla zawierającego skalę płoną. Ekonomiczny sposób przerobu wspomnianych materiałów wsadowych jest możliwy jedynie przy kompleksowym przerobie połączonym z otrzymywaniem poza tlenkiem glinu innych jeszcze składników zawartych we wsadzie.

Sposób według niniejszego wynalazku eliminuje całkowicie wytwarzanie jedynie tlenku glinu jako przejściowego produktu do otrzymywania aluminium oraz jego elektrolizę w roztopionym kryolicie i jest połączeniem ogniowej redukcji całego wsadu z następnym chlorowaniem otrzymanych na drodze ogniowej przejściowych metali, i dalej na rozfrakcjonowaniu otrzymanych chlorków i dopiero po tym na elektrolizie roztopionego chlorku glinu przy podwyższonym ciśnieniu (lub redukcji gazowym wodorem) przy ciśnieniu atmosferycznym albo przy średniej lub wysokiej próżni.

Przed zastosowaniem niniejszego sposobu należy jednakże ze wsadowego materiału wyjściowego oddzielić żelazo przynajmniej w tym stopniu, aby wchodzący do przerobu materiał nie zawierał więcej niż 1,5 do 2,5% Fe.

Po oddzieleniu za pomocą separacji magnetycznej przeważającej części żelaza jako magnetycznego koncentratu pozostały materiał, zawiera ślady CaO i prawie równe wagowo ilości Al_2O_3 i SiO_2 .

Przykładowo: popiół zawierający wagowo SiO_2 — 24,13%, Al_2O_3 — 23,79% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ — 30,11%,

CaO — 7,77%, MgO — 5,41%, SO_3 — 8,57%, alkalia — 2,33%.

Po oddzieleniu z niego żelaza produkt posiada następujący skład chemiczny:

5 SiO_2 — 32,3%, Al_2O_3 — 31,8%, Fe_2O_3 — 4,00%, CaO — 9,30%, MgO — 7,00%, SO_3 — 12,30%, alkalia — 3,10%

Oprócz tego zawiera on jeszcze pierwiastki śladowe w ilościach: Ti do 0,5%, V — 300 g/t, Ca — 10 g/t, Ge — 5 g/t

Sposób według wynalazku polega na przeprowadzeniu redukcji powyższego produktu w łukowym piecu elektrycznym w celu otrzymywania stopu SiAl z zawartością Fe, zawierającego poza tym Ti, V i Ga oraz Mg i minimalne ilości Ca do 1% wagowo, ponieważ obecna we wsadzie siarka przeprowadza Ca do górnej warstwy (siarczkowo-żółwej) jako CaS wraz z alkaliami oraz minimalną częścią Al_2O_3 . Podczas tego procesu ponad 30% SiO_2 odparowuje jako SiO .

Otrzymany stop poddaje się granulacji i następnie chlorowaniu w reaktorze przy czym najlepszym środkiem chlorującym okazał się gazowy bezwodny HCl (zregenerowany z samego procesu) w podwyższonej temperaturze. Prawie całkowita ilość krzemu ulega chlorowaniu, przy czym dwie trzecie na SiCl_4 i jedna trzecia na SiHCl_3 . Ponad 95% wagowych Al wraz z śladową ilością Ga przechodzi na trójchlorek (AlCl_3 , GaCl_3), tak samo żelazo w tych warunkach tworzy FeCl_3 , a pozostałe Ca tworzy CaCl_2 .

W takich warunkach tylko max. 10% wagowych tytanu i wanadu łącznie ulegają chlorowaniu na TiCl_4 i VCl_4 , a pozostała ich część zostaje w produkcie wyjściowym jako stop TiV, german natomiast przechodzi całkowicie w postać trójchlorowodoru germanu GeHCl_3 .

Podczas opisanego procesu wydziela się wodór, który w dalszym ciągu służy do wstępnej redukcji chlorków.

Podczas chlorowania w reaktorze ustala się temperaturę wylotową destylatów (lotnych produktów) na powyżej 400°C i oddestylowuje się z reaktora chlorki AlCl_3 , FeCl_3 (GaCl_3) oraz SiCl_4 i SiHCl_3 (GeHCl_3) jak również wytworzone ilości TiCl_4 i VCl_4 .

W reaktorze pozostaje MgCl_2 wraz z GaCl_3 oraz nierozpuszczalny Ti i V jak również część Al i ewentualnie Fe jako FeCl_2 . Po ochłodzeniu destylatów do temperatury 160°C przechodzą w stan stały chlorki AlCl_3 , FeCl_3 , GaCl_3 , a w stanie gazowym pozostają chlorki krzemu zanieczyszczone chlorkami germanu, tytanu i wanadu. Po ich kondensacji rozdziela się je na drodze rektyfikacji.

Do zawartego w kondensacie chlorku żelazowego dodaje się stechiometryczne ilości sproszkowanego metalicznego żelaza, na przykład, żelaza gąbczastego w stosunku Fe destylat : Fe dodawane = 2 : 1, po czym w wyniku reakcji $2\text{FeCl}_3 + \text{Fe} = 3\text{FeCl}_2$, powstaje chlorek żelazawy. Następnie kondensat poddaje się ponownej sublimacji w temperaturze około 200°C przy czym powstały chlorek żelazawy pozostaje jako nietłoty, a AlCl_3 łącznie z GaCl_3 odsublimowuje się. Przez wielokrotne powtarzanie sublimacji w temperaturze 185—210°C usuwa się Fe i oddziela AlCl_3 od GaCl_3 . Re-

dukcję zaś chlorku glinu na Al metaliczny przeprowadza się za pomocą elektrolizy AlCl_3 przy podwyższonym ciśnieniu, przy czym wydzielający się na anodzie chlor spala się w atmosferze wodoru na chlorowodór regenerując w ten sposób 5 środek chlorowania gazowego HCl . Można również redukcję chlorku glinu przeprowadzić w fazie gazowej za pomocą wodoru, otrzymując proszkowy Al z jednoczesną regeneracją bezpośrednio gazowego 10 środka chlorującego jakim jest HCl . Uboczny produkt, chlorek żelaza jest redukowany za pomocą gazowego wodoru przy regeneracji wprost HCl na żelazo pyroforyczne lub za pomocą elektrolizy roztworu. Frakcje destylatów otrzymane po ochłodzeniu gazów poniżej 185°C poddaje się destylacji 15 frakcjonowanej w znany sposób.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób otrzymywania aluminium z surowców 20 glinonośnych takich na przykład jak popioły z węgla energetycznych, oddzielonych wstępnie od żelaza i zawierających w przybliżeniu jednakowe

wagowo ilości Al_2O_3 i SiO_2 redukowanych w piecu łukowym i chlorowanych w reaktorze, **znamienny tym**, że temperaturę wylotową uchodzących z reaktora destylatów ustala się na powyżej 400°C , po 5 czym w celu strącenia chlorków glinu, żelaza i innych ochładza się te destylaty w temperaturze około 160°C , a następnie do otrzymanych frakcji destylatów w temperaturze $400\text{--}160^\circ\text{C}$ dodaje się 10 stechiometryczne ilości metalicznego Fe równe wagowo połowie zawartego żelaza w destylacie (Fe destylat: Fe dodawane = 2:1) i poddaje się je w znany sposób w dalszym ciągu sublimacji w temperaturze około 200°C , 15 powtarzając te operacje kilkakrotnie na otrzymanych resublimatach w zakresie temperatur $185\text{--}210^\circ\text{C}$, dla całkowitego usunięcia żelaza, po czym otrzymany i oczyszczony destylat zawierający AlCl_3 poddaje się elektrolizie z jednoczesnym 20 spalaniem powstającego na anodzie chloru w atmosferze wodoru na chlorowodór przeznaczony dla ponownego chlorowania, natomiast frakcje otrzymane po ochłodzeniu gazów poniżej 185°C poddaje się znanej destylacji frakcjonowanej.