ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

242851

(11) (B2)

(51) Int. Cl.[4]
C 01 F 7/06
C 01 F 7/14

/22/ Přihlášeno 05 11 79
/21/ PV 7530-79
/32/ /31//33/ Právo přednosti od 07 11 78
/11428/78-9/ Švýcarsko

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 15 03 88

(72) Autor vynálezu TSCHAMPER OTTO, VOLKETSWILL /Švýcarsko/

(73) Majitel patentu SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG., CHIPPIS /Švýcarsko/

(54) Způsob výroby hrubého hydroxidu hlinitého

Způsob výroby hrubého hydroxidu hlinitého.

Způsob sestává z rozkladu ve dvou stupních /fáze aglomerace a fáze růstu/; každý stupeň se provádí při vymezeném rozmezí teploty pomocí očkovací látky různé povahy. První množství očkovací látky /jemné/ se přidává na začátku rozkladu v takovém množství, že poměr přesycení hlinitanového louhu k povrchu očkovacího hydroxidu v litru hlitanového louhu použitého k rozkladu vykazuje hodnotu od 7 do 25 g/m^2. Způsob má výhodu vysoké produktivity evropského způsobu a výhodu získávání hrubého hydroxidu takzvaného amerického způsobu.

Vynález se týká způsobu výroby hrubého hydroxidu hlinitého, například Bayerovým způsobem, při kterém se rozkládá bauxit vodným louhem hlinitanu sodného, přičemž kysličník hlinitý obsažený v bauxitu přechází do roztoku.

U filtrovaného, přesyceného roztoku hlinitanu dochází potom ke krystalizaci /dále zvané rozklad/ hydroxidu hlinitého, načež se k reakční směsi přidává jemně rozptýlený hydroxid hlinitý jako očkovací látka.

Jedná se zejména o způsobu krystalizace hydroxidu hlinitého hrubé velikosti zrna, který obsahuje nejvýše 15 procent hmotnosti částic velikosti zrna méně než 45 μm, přičemž se vychází například z přesyceného alkalického roztoku hlinitanu získaného Bayerovým způsobem.

Rozklad přitom probíhá ve dvou stupních přidáním očkovacího hydroxidu hlinitého různé povahy do uvedeného přesyceného roztoku hlinitanu, pokaždé do jednoho z obou stupňů.

Z hlediska velkovýroby jsou dnes používány dva způsoby výroby hydroxidu hlinitého podle Bayera, totiž způsob obvyklý v evropských zařízeních a způsob prováděný v amerických zařízeních.

Způsob obvyklý v evropských zařízeních používá při rozkladu vysokou kaustickou koncentraci Na_2O a to až 140 g v litru. Aby se při této vysoké koncentraci louhu dosáhlo vysoké produktivity louhu nebo vysokého výtěžku na časovou jednotku, provádí se rozklad s postačujícím množstvím, například 200 až 350 a více g hydroxidu hlinitého v litru - jemného očkovacího hydroxidu při dostatečně nízké teplotě, například 55 °C a méně. Dosahuje se přitom produktivity až 80 g kysličníku hlinitého na litr louhu.

Vyloučený hydroxid vyrobený v takových zařízeních je však jemnější než produkt ze zařízení amerických. Pokud se jemný hydroxid z takových zařízení kalcinuje za vysokých teplot, získává se málo prášící kysličník. Zavedení suchého odplyňovacího čistění vyžaduje však kysličník s BET-povrchem 30 až 60 m^2/g, který lze získat jenom slabou kalcinací hydroxidu hlinitého.

Slabá kalcinace jemného hydroxidu vyráběného v evropských zařízeních vede však k silně prášivému kysličníku, sotva přijatelnému spotřebitelem.

Způsob prováděný v amerických zařízeních je určen k získání hrubého hydroxidu, který i při slabé kalcinaci, jak je v těchto zařízeních obvyklé, poskytuje málo prášivý kysličník. Aby se získal hrubý hydrát volí se při americkém způsobu při rozkladu obvykle kaustická koncentrace louhu /Na_2O/ méně než 110 g v litru.

Počáteční teplota při rozkladu je vysoká, například 70 °C a množství očkovacího hydrátu malé, například 50 až 120 g hydroxidu hlinitého. Zvolí-li se příliš nízká počáteční teplota rozkladu a příliš velké množství očkovacího hydroxidu, získává se jemný produkt.

Podmínky amerického způsobu výroby žádaného hrubého produktu jsou v rozporu s dobrou produktivitou louhu. Výsledkem je nižší produktivita louhu tohoto způsobu, v nejlepším případě asi 55 g kysličníku hlinitého na litr louhu ve srovnání až s 80 g na litr při evropském způsobu.

Vyjádřeno jiným způsobem pro výrobu tuny kysličníku hlinitého americkým způsobem je zapotřebí 18 až 20 m^3 louhu oproti jen asi 13 m^3 při evropském způsobu.

Jak je uvedeno vpředu, výroba slabě kalcinovaného kysličníku hlinitého s BET povrchem 30 až 60 m^2/g, jak jej vyrábějí americká zařízení, vyžaduje hrubý hydroxid hlinitý, který se v evropských zařízeních nevyrábí.

Evropská zařízení by mohla převzít snadno americký způsob, produktivita evropských zařízení by tím však klesla o 30 až 40 %, spolu s příslušným vzestupem spotřeby tepla na tunu kysličníku hlinitého. Je tudíž velice žádoucí mít pro evropská zařízení způsob, který dovoluje výrobu hrubého hydroxidu hlinitého, aniž by se přitom musela uvažovat ztráta kapacity zařízení spolu s příslušným specifickým vzestupem spotřeby tepla na tunu vyráběného produktu.

Na druhé straně je velice žádoucí zvýšení produktivity amerických zařízení na úroveň zařízení evropských, spolu se zárukou jakosti hrubého produktu. Takové zlepšení způsobu prováděného v amerických zařízeních by zvýšilo kapacitu těchto zařízení provázenou poklesem specifické spotřeby tepla na tunu vyráběného kysličníku hlinitého.

V minulosti nechyběly návrhy na dosažení tohoto cíle /hrubý produkt a vysoká produktivita/. V americkém patentovém spise č. 2 657 978 se navrhuje modifikovat americký způsob tím, že se přidání očkovací látky provádí ve dvou fázích.

V prvé fázi se s výhodou přidává jenom tolik očkovací látky, aby došlo k výrazné tvorbě hrubých částic /aglomeraci/, potom následuje druhé přidání, aby se dosáhlo dobré produktivity. Při použití uvedené kaustické koncentrace asi 85 g kysličníku sodného v litru za základ, lze u tohoto způsobu počítat s produktivitou asi 48 g kysličníku hlinitého v litru při rozkladu hlinitanového louhu, oproti asi 45 g v litru u nemodifikovaného způsobu s jednorázovým přidáním očkovací látky, v obou případech za míchání po dobu 35 hodin. Zvýšení produktivity činí tedy asi 6,5 %.

Ve francouzském patentovém spise č. 1 391 596 je popisován dvoustupňový způsob se dvěma cestami rozkladu, který přináší udané zvýšení produktivity o 6,4 % hrubější produkt než použitelný jednostupňový americký způsob, při dobách rozkladu 30 až 40 hodin.

Protože také v tomto patentovém spise nejsou udány žádné absolutní hodnoty týkající se produktivity, neměly by tyto podstatně překonávat hodnoty uvedené ve dříve zmíněném americkém patentovém spise 2 657 978.

Způsob sestává ze dvou cest rozkladu, z nichž jedna obsahuje jemný očkovací hydrát v množství a za podmínek, kdy probíhá aglomerace a druhá obsahuje hrubý očkovací hydroxid v množství a za podmínek, které podporují růst krystalů.

Po oddělení produktu ve formě hrubého hydroxidu a druhé očkovací látky, se částečně ochuzený hlinitanový louh z obou cest uvádí ve druhém stupni do styku s dalším očkovacím jemným hydroxidem, aby se hlinitanový louh ještě dále ochudil a zvýšila se produktivita sráženého hydroxidu hlinitého. Podstatným znakem tohoto způsobu je hrubý, otěru odolávající produkt při zlepšené produktivitě.

Americký patentový spis č. 3 486 850 chrání způsob, při němž se dosahuje zvýšení produktivity amerického způsobu při zachování produkce hrubého produktu mezichlazením během rozkladu /vymíchání/. Je přitom ovšem zapotřebí pracovat v úzce ohraničeném rozsahu teploty, aby se získal jemný produkt.

Jeden z příkladů tohoto způsobu udává produktivitu 51 g kysličníku hlinitého na litr rozkládaného hlinitanového louhu při době rozkladu asi 40 hodin.

V knize Light Metals 1978, sv. 2 /Proceedings of sessions 107th AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, str. 95/ je popisována přestavba závodu na kysličník hlinitý z evropského způsobu na americký způsob.

Způsob přitom zvolený je podobný s malými rozdíly dříve zmíněnému francouzskému patentovému spisu č. 1 391 596. Produktivita přitom dosahuje 56,3 g kysličníku hlinitého v litru rozkládaného hlinitanového louhu při vymíchání po dobu 40 až 50 hodin.

V této publikaci jsou také zmíněny ještě další způsoby, které vesměs poskytují hrubý produkt, avšak nižší produktivitu než popisovaný používaný způsob.

V souhrnu známé návrhy na zlepšení produktivity amerického způsobu nepřevažují v podstatě asi 55 g kysličníku hlinitého na litr rozkládaného hlinitanového louhu. Tato hodnota má pochopitelně určité odchylky směrem nahoru i dolů a závisí na počátečním přesycení hlinitanového louhu a na zvolené době vymíchání.

Při srovnání s produktivitou evropského způsobu tj. až 80 g kysličníku hlinitého na litr, existuje stále ještě veliký rozdíl.

Úkol vynálezu spočívá tudíž v tom, zlepšit výtěžek rozkladu /produktivitu/ hydroxidu hlinitého na litr rozkládaného hlinitanového louhu vylučujícího kysličník hlinitý v g, tím, že vychází-li se z čiře filtrovaného, přesyceného louhu hlinitanu sodného, získává se hydroxid hlinitý hrubé velikosti zrn /americký druh/, jehož jemná frakce / < 45 µm/ nepřekročí 15 % hmotnosti a je obvykle 4 až 8 % hmotnosti.

Předmětem vynálezu je způsob výroby hrubého hydroxidu hlinitého, kterým se získává nejvýše 15 procent hmotnosti částic o průměru menším než 45 µm, dvoustupňovým rozkladem alkalického přesyceného konvenčního roztoku hlinitanu přidáním očkovacího hydroxidu hlinitého do uvedeného roztoku hlinitanu, jehož podstata spočívá v tom, že množství očkovacího hydroxidu hlinitého zahrnuje první přidání jemné očkovací látky na začátku rozkladu, přičemž poměr mezi přesycením kysličníku hlinitého v gramech na litr hlinitanového louhu a povrchem uvedené očkovací látky vyjádřený v m^2 na litr hlinitanového louhu, je roven 7 až 25 g/m^2, a druhé přidání hrubší očkovací látky po intervalu nejméně dvou hodin po prvním přidání, přičemž celkové množství očkovací látky činí alespoň 130 gramů hydroxidu hlinitého na litr hlinitanového louhu a první stupeň uvedeného rozkladu, který odpovídá prvnímu přidání očkovací látky, se provádí v rozmezí teploty do 77 do 66 °C a druhý stupeň uvedeného rozkladu, který odpovídá druhému přidání očkovací látky, se provádí za snížené teploty, která může být rovna až 40 °C.

Interval mezi prvním a druhým přidáním očkovací látky je s výhodou 6 hodin. Kaustická koncentrace louhu, vyjádřená v g kaustického Na_2O na litr louhu činí s výhodou nejméně 100 g/l. Chlazení na začátku druhého stupně se provádí trvale nebo v jednom anebo několika krocích.

Druhé přidání očkovací látky se provádí právě před chlazením, během chlazení nebo právě po chlazení, kterým se začíná druhý stupeň rozkladu. Poměr přesycení louhu k povrchu primární očkovací látky je s výhodou 7 až 16 g/m^2.

Další zvláštnosti a výhody způsobu podle vynálezu blíže osvětluje následující popis vynálezu spolu s připojenými výkresy, přičemž:

Obr. 1 ukazuje blokové schema způsobu podle vynálezu; obr. 2 je grafickým znázorněním, které ukazuje stupeň aglomerace hydroxidu hlinitého po šesti hodinách rozkladu v závislosti na poměru /na začátku rozkladu/ přesycení hlinitanového louhu /g kysličníku hlinitého na litr rozkládaného hlinitanového louhu/ k povrchu /m^2 na litr rozkládaného hlinitanového louhu očkovacího hydroxidu/; obr. 3 je grafickým znázorněním, které ukazuje stupeň aglomerace v závislosti na době rozkladu pro různá množství očkovací látky, částečně různého druhu.

Obr. 1 ukazuje v podstatě výrobní zařízení pro hydroxid hlinitý amerického typu. Je příslušně upraveno, aby na něm bylo lze provádět způsob podle vynálezu a sice kromě jiného s možností provádět rozklad ve dvou stupních a s přiměřeným dávkováním očkovací látky.

Schematický postupový diagram obr. 1 ukazuje jenom dvě seriově uspořádané rozkládací jednotky. Obvykle se však používá většího počtu rozkládacích jednotek, které jsou napojeny seriově nebo paralelně a jsou užívány ve vsázkovém způsobu, většinou však v kontinuálním způsobu.

Jak je znázorněno schematicky, plní se tank 1, ve kterém se provádí rozklad louhem hlinitanu sodného přesyceným kysličníkem hlinitým potrubím 2. Měřená množství suspenze očkovací látky procházejí potrubím 3 do rozkladného tanku 1.

Teplota, množství očkovací látky a molární poměr tak odpovídají povaze očkovací látky a podmínkám zařízení do té míry, že v rozkladném tanku 1 probíhá stupeň požadované aglomerace jemné očkovací látky, čímž je v zařízení zajištěna rovnováha hospodárnosti jemné očkovací látky, případně přidáním určitých množství hrubé očkovací látky potrubím 8 a 8´.

K této aglomeraci dochází poměrně rychle v rozsahu teploty 77 °C až 66 °C. Již po dvou hodinách reakční doby je značně pokročilá a po šesti hodinách je prakticky ukončena /viz dále/. Suspenzi lze nyní chladit pomocí chladicího zařízení 4 a potom převádět čerpadlem 5 do rozkladného tanku 6, kde je rozklad dokončen.

V tomto rozkladném tanku 6 se ochlazená suspenze z rozkladného tanku 1 očkuje dostatečným množstvím očkovací látky hrubší povahy a ze sekundárního zahušťovače 16 a nyní se dále provádí rozklad s očkovací látkou o velkém povrchu při přesycení zvýšeném opětným chlazením, popřípadě se ukončí.

Chlazení lze provádět rovněž pomocí okolí během doby prodlení, přičemž k ochlazení dochází neizolovanými stěnami rozkladného tanku nebo tanků. Jako očkovací látka se podle vynálezu používá dostatečně velké množství očkovací látky ze sekundárního zahušťovače 16, dodávané potrubím 8 do rozkládacího tanku 6, je-li to nezbytné menší přebytečné množství jemné očkovací látky z terciárního zahušťovače 19 potrubím 3 a 3´. Tento druhý stupeň podle vynálezu ponechává nyní dále růst očkovací hydrát a vždy podle stupně přesycení hlinitanového louhu dochází ke tvorbě jemných částic hydroxidu sekundární nukleací a mechanickým oddělením jemných krystalů. Vliv sekundární nukleace se udržuje v mezích pomocí poměrně vysokého množství sekundární očkovací látky.

Suspenze se potom čerpá čerpadlem 7 potrubím 9 do primárního zahušťovače 10. V tomto primárním zahušťovači 10 sestává materiál z hydroxidu hlinitého, který je potrubím 11 a čerpadlem 12 čerpán do filtračního zařízení 13, odkud se dostává promytý filtrační koláč hydroxidu hlinitého do kalcinační pece /neznázorněno/.

Přepad primárního zahušťovače 10 postupuje potrubím 14 do sekundárního zahušťovače 16. Zahuštěný materiál sekundárního zahušťovače 16 sestává z hrubého očkovacího hydroxidu hlinitého, který je čerpán čerpadlem 17 potrubím 8 do rozkladného tanku 6.

Materiál ze sekundárního zahušťovače 16 postupuje potrubím 18 do terciárního zahušťovače 19. Zahuštěný materiál terciárního zahušťovače 19 obsahuje jemnou očkovací látku, která je jako taková čerpána k aglomeraci do rozkladného tanku 1 čerpadlem 20 potrubím 3.

Přepad terciárního zahušťovače 19 sestává z vyčeřeného, rozloženého hlinitanového louhu, který je veden zpět do nové rozkladné operace. Zařízení 21 umožňuje případné promytí jemné očkovací látky, aby se snížil nebo odstranil obsah organických látek, zejména šťavelanu sodného. Přitom se jedná o sobě známou operaci.

Potrubí 15 slouží k zpětnému vedení produktu - hydroxidu hlinitého pro případ, kdyby se ukázalo nezbytné vyrovnání obsahu produktu-hydroxidu hlinitého.

Jak je již zmíněno, v kontinuálním provozu se provádí způsob podle vynálezu místo v jednom rozkladném tanku 1 v seriově zapojeném větším počtu rozkladných tanků a po chladicím zařízení 4 se provádí dále místo v jediném rozkladném tanku 6 v seriově zapojeném větším počtu rozkladných tanků.

Chladicí zařízení 4 lze při dostatečném chlazení vzduchem vypustit nebo jej lze nahradit

či doplnit vnitřním chlazením v rozkladných tancích použitím chladicích hadů, chladicích plášťů apod.

Chlazení suspenze na konci prvního stupně rozkladu /fáze aglomerace/ lze provádět trvale, nebo postupně. V posledním případě každému kroku odpovídá chladicí zařízení. Konečná teplota závisí kromě jiného od požadovaného stupně rozkladu; lze ji bez dalšího snížit až asi na 40 °C.

Promývací systém jemné očkovací látky 21 lze při dostatečné čistotě tj. mírném znečištění jemné očkovací látky organickými látkami vynechat. Druh, chování a množství těchto organických látek rozhodují o nutnosti promývání jemné očkovací látky.

Na obr. 2 je stupeň aglomerace vyjádřen procentuálně v závislosti na koeficientu přesycení rozkládaného louhu v g kysličníku hlinitého na litr louhu k povrchu použité očkovací látky v m^2/l louhu.

Přesycení hlinitanového louhu se stanoví například způsobem termotitrace a specifický povrch například známým způsobem pomocí stanovení Fisher Sub Sieve Sizer.

Stupeň aglomerace v procentech je tedy definován jako

$$\frac{I - A}{I} \cdot 100$$

I = % frakce očkovací látky < 45 μm
A = % frakce produktu aglomerace < 45 μm

Diagram znázorněný na obr. 2 zahrnuje rozmezí teplot 66 až 77 °C a pro koncentraci louhu 70 až 150 g Na_2O kausticky na litr louhu. Aglomerace probíhá i mimo tato rozmezí, avšak výsledky, které mají být uskutečněny způsobem podle vynálezu jsou dosažitelné jenom částečně.

Po prodlevě v rozkladném tanku 1 po dobu 6 hodin se dosahuje stupně aglomerace znázorněného na obr. 2. I při ještě kratších prodlevách, než 6 hodin se dosahují ještě dobré stupně aglomerace, jak je znázorněno na obr. 3 /stupeň aglomerace ve funkci prodlevy/ s různými povrchy očkovací látky /m^2 očkovací látky na litr louhu/, přičemž teplota, koncentrace hlinitanového louhu /g/l Na_2O/ a stupeň přesycení /g/l kysličníku hlinitého/ jsou prakticky stejné.

Z tohoto znázornění vyplývá, že po uplynutí 2 až 3 hodin je již dosaženo asi 50 % stupně celkové aglomerace. Z obr. 2 je dále zřejmé, že asi po 6 hodinách prodlevy bylo dosaženo přibližně maximálního stupně aglomerace /tyto poznatky byly nalezeny částečně s provozními násadami 600 m^3 přesyceného hlinitanového louhu/.

Při provádění způsobu podle vynálezu pro první stupeň tj. pro provedení aglomerace v rozkladném tanku 1 se používá poznatků znázorněných na obr. 2 a 3, které jsou popsány vpředu.

Způsob v prvém rozkladném tanku se přitom provádí tak, že použitý jemný hydrát podle podmínek obr. 2 a 3 získává aglomerací nezbytnou hrubější formu, čímž na konci celkového cyklu rozkladu vzniká dostatečně hrubý produkt.

Pokusy v laboratoři a provoze ukázaly, že lze potřebného stupně aglomerace bez námahy dosáhnout tím, že se množství jemné očkovací látky v prvním stupni rozkladu stanoví tak, aby poměr přesycení rozkládaného hlinitanového louhu /g/l kysličníku hlinitého/ k povrchu této jemné očkovací látky /m^2/l/ byl mezi 7 a 25 g/m^2, s výhodou mezi 7 a 16 g/m^2.

Trvání tohoto prvního stupně provedení je s výhodou pokud možná krátké, nicméně se volí

alespoň tak dlouhé, aby došlo k nezbytné tvorbě hrubějšího produktu, aby byla pro druhý stupeň rozkladu k dispozici pokud možno dlouhá prodleva. Tento druhý stupeň rozkladu se podle vynálezu provádí za podmínek obvyklých v evropských zařízení a vedoucích k vysokým produktivitám, tedy při poměrně nízké teplotě a velkém množství očkovací látky.

Pokusy ukázaly, že teplota v druhém stupni rozkladu musí být snížena. Toto snížení teploty lze provádět plynule nebo v jednom nebo více následujících krocích. Konečná teplota závisí na množství faktorů, kromě jiného na trvání rozkladu, množství vzniklých jemných částic atd.; lze ji snížit například asi až na 40 °C.

Množství sekundární očkovací látky, která se přidává při tomto druhém stupni rozkladu, je méně kritické než množství jemné očkovací látky při prvním stupni rozkladu /fáze aglomerace/. Musí však být dostatečně velké, aby bylo dosaženo dobrého konečného faktoru rozkladu a sekundární nukleace aby byla udržena v mezích.

Z pokusů vyplynulo, že množství sekundární očkovací látky musí být tak velké, aby celkové množství očkovací látky /primární a sekundární očkovací látka/ činilo alespoň 130 g/l hydroxidu hlinitého. Obvykle se nepřekročuje množství 400 g/l.

Bylo rovněž zjištěno, že je výhodné sekundární očkovací látku, která jak je zmíněno, je hrubější než primární očkovací látka, přidávat najednou. Příklady, které jsou uvedeny dále, jsou všechny prováděny tímto způsobem.

Je zřejmé, že sekundární očkovací látku lze přidávat rovněž vícekrát, tj. ve více dílech z celkového množství, aniž by se opustil postup podle vynálezu.

Jak je už zmíněno, během druhého stupně rozkladu /znázorněného rozkladným tankem 6/ dochází k dalšímu růstu očkovacího hydroxidu hlinitého, ale i k tvorbě jemných částic hydroxidu sekundární nukleací a mechanickým odlučováním jemných krystalků jako následek chlazením znovu zvýšeného přesycení hlinitanového louhu a pokračujícího míchání suspenze.

Tato tvorba jemných hydratových částic neznamená však proti dosud známým způsobům žádnou nevýhodu způsobu podle vynálezu, protože v prvním stupni provedení při aglomeraci v rozkladném tanku 1 způsobem podle vynálezu lze zpracovat jemné částice, a to i při velkém výskytu na hrubý hydrát volbou podmínek aglomerace podle obr. 2 a 3.

Podmínky ve druhém stupni způsobu lze tudíž volit tak, aby se získala maximální produktivita louhu, přičemž s tím spojená tvorba jemných částic nijak neovlivňuje způsob provedení.

Vylučování kysličníku hlinitého dosahuje až 80 g kysličníku hlinitého na litr louhu, tj. způsobem podle vynálezu se dosahuje produktivita evropského způsobu a přitom se jako produkt v primárním zahušťovači vylučuje hrubý hydroxid hlinitý, jehož jemný podíl je obvykle jenom 4 až 6 hmotnostních procent, přičemž je menší než 45 μm.

Tato produktivita /vyloučený kysličník hlinitý v g na litr rozkládaného louhu/ závisí přirozeně i od kaustické koncentrace louhu /g/l Na_2O/ rozkládaného louhu. Když se způsob výroby podle vynálezu uvažuje i jako zlepšení produktivity hlinitanového louhu, jakékoliv kaustické koncentrace louhu, měla by k dosažení vysoké produktivity být odpovídajícím způsobem vysoká i kaustická koncentrace louhu.

To je rovněž důvodem, proč se udává provádět způsob při koncentracích alespoň 100 g/l s výhodou alespoň 120 g/l vyjádřeno kausticky.

Evropská zařízení nejsou obvykle vybavena třídicími zařízeními k odlučování produktu hydroxidu hlinitého, sekundárního a terciárního hydroxidu. Při přestavbě evropských zařízení na způsob podle vynálezu, jsou nutná příslušná třídicí zařízení, která však nemusí nezbytně

sestávat z gravitačních třídicích zařízení, jako u amerického způsobu, ale mohou sestávat z kterýchkoliv vhodných známých třídicích zařízení.

Americká zařízení jsou vybavena nezbytnými třídicími zařízeními a obr. 1 schematicky takové zařízení ukazuje. Přestavba amerického zařízení způsobem podle vynálezu spočívá v zavedení fáze aglomerace a stupně dodatečného očkování, jakož i v případném zvýšení kaustické koncentrace louhu a zavedení chlazení po aglomeraci.

V nejhorším případě by mohla suspenze odtažená z posledního rozkladného tanku 6 vykazovat příliš vysoký obsah pevných látek, který zhoršuje nebo zcela znemožňuje třídění v primárním zahušťovači 10. Zředěním této suspenze, například čirým louhem z přepadu z terciárního zahušťovače 19 lze v případě potřeby obsah pevných látek upravit.

P ř í k l a d 1

1 000 litrů přesyceného Bayerova hlinitanového roztoku z výrobního zařízení o počáteční koncentraci 120,2 g/l Na_2O, kausticky a 142,3 g/l kysličníku hlinitého se předloží do 1,5 m^3 reakční nádoby opatřené mícháním vzduchem.

Tento hlinitanový louh vykazuje přesycení 69,9 g/l kysličníku hlinitého /71 °C/. Po přidání 50 kg hydroxidu hlinitého jako primární očkovací látky /60,8 % hmotnosti < 45 μm/ se reakční hmota vystaví teplotě přizpůsobené velkoprovozním podmínkám při počáteční teplotě 71 °C.

Primární očkovací látka má specifický povrch 0,1148 m^2 na gram, takže pokud se týká plochy na litr hlinitanového louhu, bylo použito 5,75 m^2/l. Použitý poměr přesycení /g/l kysličníku hlinitého/ k povrchu očkovací látky /m^2/l/ činí tedy asi 12,1 g/m^2.

Po šesti hodinách se k reakční hmotě přidá 156 kg sekundární očkovací látky /16,4 % hmotnosti < 45 μm/ načež se tato rychle ochladí o 7,5 °C. Rozklad probíhá šest hodin. Potom se provede další mezichlazení o 7,5 °C a rozklad se potom dokončí během dalších 33 hodin.

Konečná teplota je 50 °C. Získaná suspenze se filtruje a takto získaný hydroxid hlinitý se promyje a suší.

Sušený filtrační koláč, sestávající z očkovací látky a vyloučeného hydroxidu hlinitého obsahuje jemný podíl se 14,9 hmotnostními procenty < 45 μm. Odečtením hmotnosti očkovací látky od celkové hmotnosti sušeného filtračního koláče a přepočtením na kysličník hlinitý se získá výtěžek 71,1 kg kysličníku hlinitého. To odpovídá specifickému výtěžku 71,1 kg kysličníku hlinitého na litr rozkládaného hlinitanového louhu.

Výsledky pokusů udané v následující tabulce I představují průměrné hodnoty dvou současně paralelně prováděných pokusů.

P ř í k l a d 2

Jak je popsáno v příkladu 1, provádí se s Bayerovým hlinitanovým louhem vyšší výchozí koncentrace /124,6 g Na_2O, kausticky, a 146,4 g kysličníku hlinitého na litr/. Přesycení louhem je v tomto případě 70,2 kysličníku hlinitého na litr. Primární očkovací látka se přidává ve stejném množství a jakosti.

Sekundární očkovací látka ve srovnání s příkladem 1 podstatně jemnější /156 kg a 24,9 % hmotnosti < 45 μm/. Změna teploty reakční hmoty, míra a doba mezichlazení jsou rovněž stejné jako v příkladu 1.

Zpracování suspenze a hodnocení je stejné jako je popsáno v příkladu 1. Sušený filtrační koláč sestávající z očkovací látky a vyloučeného hydroxidu hlinitého obsahuje jemný podíl s 20,1 % hmotnosti procenty < 45 μm.

Specifický výtěžek dosahuje hodnotu 72,3 g kysličníku hlinitého v litru rozkládaného louhu. Tyto hodnoty představují průměry ze tří paralelních pokusů.

P ř í k l a d 3

Používá se Bayerova hlinitanového louhu o koncentraci 120,3 g kaustického Na_2O a 142,4 g kysličníku hlinitého v litru. Reakční hmota se mechanicky míchá. Primární očkovací látka obsahuje 54,3 % hmotnosti < 40 μm a její specifický povrch je 0,1148 m^2/g a sekundární očkovací látka 23,5 % hmotnosti < 40 μm.

Množství primární očkovací látky činí 50 kg. Množství sekundární očkovací látky činí 156 kg. Přesycení hlinitanového louhu činí 69,9 g kysličníku hlinitého v litru, takže se uvažuje poměr přesycení k povrchu primární očkovací látky 12,1 g/m^2.

Průběh teploty se liší od příkladu 1 tím, že mezichlazení se provádí najednou o 15 °C před přidáním sekundární očkovací látky. Konečná teplota je 49 °C. Zpracování a hodnocení se provádí stejně jako v příkladu 1.

Suchý filtrační koláč sestávající z očkovací látky a vyloučeného hydroxidu hlinitého obsahuje jemný podíl s 18,9 % hmotnosti <40 μm. Specifický výtěžek dosahuje hodnoty 72,1 g kysličníku hlinitého na litr rozkládaného louhu.

P ř í k l a d 4

Použije se hlinitanový louh nižší koncentrace než v příkladech 1 až 3, totiž 111,7 g na Na_2O, kausticky, a 130,5 g kysličníku hlinitého na litr. Přesycení louhu je 65,6 g kysličníku hlinitého v litru.

Množství a jakost primární a sekundární očkovací látky jsou stejné jako v příkladu 2, takže se vypočte poměr přesycení k povrchu primární očkovací látky 11,4 g/m^2. Průběh teploty se volí jako v příkladu 3 s mezichlazením najednou o 15 °C před přidáním sekundární očkovací látky.

Konečná teplota je 49 °C. Suchý filtrační koláč sestávající z očkovací látky a vyloučeného hydroxidu hlinitého obsahuje jemný podíl s 19,5 % hmotnosti <45 μm. Specifický výtěžek dosahuje hodnoty 67,8 g kysličníku hlinitého v litru rozkládaného hlinitanového louhu.

P ř í k l a d 5

Postupuje se jako v příkladu 1 s Bayerovým hlinitanovým louhem o výchozí koncentraci 130,6 g Na_2O a 163,2 g kysličníku hlinitého na litr. Přesycení louhu v tomto případě činí 80,6 g kysličníku hlinitého v litru /70 °C/.

Množství primární očkovací látky činí 125 g /38,6 % hmotnosti < 45 μm/. Výchozí teplota činí 70 °C.

Primární očkovací látka má specifický povrch 0,0885 m^2 na gram takže je k dispozici povrch na litr asi 11 m^2/l.

Použitý poměr přesycení /g/l kysličníku hlinitého/ k povrchu očkovací látky /m^2/l/ činí tudíž asi 7,3 g/m^2.

Po šesti hodinách se reakční hmota ochladí o 7,5 °C a potom se přidá 105 kg hrubější sekundární očkovací látky /14,1 % hmotnosti <45 μm/. Rozklad se provádí další tři hodiny, potom následuje druhé mezichlazení o 7,5 °C a rozklad pokračuje při této teplotě další tři hodiny.

Pak se provede poslední mezichlazení o 7,5 °C. Potom se rozklad dokončí během dalších 58 hodin. Konečná teplota je 41 °C. Vzniklá suspenze se filtruje a takto získaný hydroxid hlinitý se promyje a suší.

Sušený filtrační koláč sestávající z očkovací látky a vyloučeného hydroxidu hlinitého obsahuje jemný podíl s 18,6 % hmotnosti <45 μm. Odečtením hmotnosti očkovací látky od celkové hmotnosti filtračního koláče a přepočtení na kysličník hlinitý se získá výtěžek 83 kg kysličníku hlinitého. To odpovídá specifickému výtěžku 83 g kysličníku hlinitého na litr rozkládaného hlinitanového louhu.

Příklad 6

Postupuje se jako v příkladu 5. Bayer-hlinitanový louh má výchozí koncentraci 136,8 g Na_2O a 174,5 g kysličníku hlinitého na litr. Přesycení louhu činí v tomto případě 84,6 g kysličníku hlinitého na litr /70 °C/.

Množství primární očkovací látky činí 125 kg /38,6 % hmotnosti <45 μm/. Výchozí teplota je 70 °C. Primární očkovací látka má specifický povrch 0,0885 m^2 na gram, takže je k dispozici pvrch na litr asi 11 m^2/l. Použitý poměr přesycení /g/l kysličníku hlinitého/ k povrchu očkovací látky /m^2/l/ činí tudíž 7,7 g/m^2.

Po šesti hodinách se reakční hmota ochladí o 7,5 °C a potom se přidá 105 kg hrubé sekundární očkovací látky. Rozklad se provádí tři hodiny, potom následuje další mezichlazení o 7,5 °C a pokračování rozkladu po dobu dalších tří hodin.

Nyní následuje třetí ochlazení o 7,5 °C. Potom se rozklad dokončí během dalších 88 hodin. Konečná teplota je 41 °C. Získaná suspenze se filtruje a takto získaný hydroxid hlinitý se promyje a suší. Sušený filtrační koláč sestávající z očkovací látky a vyloučeného hydroxidu hlinitého obsahuje 16,5 % hmotnosti <45 μm.

Po odečtení hmotnosti očkovací látky od celkové hmotnosti sušeného filtračního koláče a přepočtení na kysličník hlinitý se získá výtěžek 91,7 kg kysličníku hlinitého. To odpovídá specifickému výtěžku 91,7 g kysličníku hlinitého na litr rozkládaného hlinitanového louhu.

Vznik hrubějších forem a vysoké výtěžky, kterými se způsob vyznačuje jsou ještě jednou shromážděny v následující tabulce.

Příklad	Výtěžek Al_2O_3 [g/l]	Jemný podíl <45 μm						Produkt x <45 μm	
		Očkovací látka Primární		Sekundární		Σ			
		[%]	$Al/OH/_3$ [g/l]	[%]	$Al/OH/_3$ [g/l]	$Al/OH/_3$ [g/l]		[%]	$Al/OH/_3$ [g/l]
1	71,1	60,8	30,4	16,4	25,6	56,0		14,9	46,9
2	72,3	60,8	30,4	24,9	38,8	69,2		20,1	63,6
3	+72,1	+54,2	+27,1	+23,5	+36,7	+63,8		+18,9	+59,8
4	67,8	60,8	30,4	24,9	38,8	69,2		19,5	60,4
5	83,0	38,6	48,2	14,1	14,8	63,0		18,6	66,3
6	91,5	38,6	48,2	14,1	14,8	63,0		16,5	61,0

\+ Frakce <40 μm

x sušený filtrační koláč /očkovací látka a vyloučený hydroxid/

Z tabulky vyplývá, že po zpětném vedení stejného množství a druhu primární a sekundární očkovací látky lze vyrábět hydroxid hlinitý /například 3 až 5 % hmotnosti <45 μm/ s velmi nízkým jemným podílem, jak je to požadováno při výrobě písčitého kysličníku hlinitého.

Kromě toho je produktivita /výtěžek/ hlinitanových louhů mimořádně vysoká a nebyla ještě nikdy při výrobě hydroxidu hlinitého hrubé velikosti zrna dosažena.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby hrubého hydroxidu hlinitého, kterým se získává nejvýše 15 % hmotnosti částic o průměru menším než 45 μm, dvoustupňovým rozkladem alkalického přesyceného roztoku hlinitanu přidáním očkovacího hydroxidu hlinitého do uvedeného roztoku hlinitanu, vyznačený tím, že množství očkovacího hydroxidu hlinitého zahrnuje první přidání jemné očkovací látky na začátku rozkladu, přičemž poměr mezi přesycením kysličníku hlinitého v gramech na litr hlinitanového louhu a povrchem uvedené očkovací látky, vyjádřený v m^2 na litr hlinitanového louhu, je roven 7 až 25 g/m^2, a druhé přidání hrubší očkovací látky po intervalu dvou hodin po prvním přidání, přičemž celkové množství očkovací látky činí alespoň 130 gramů hydroxidu hlinitého na litr hlinitanového louhu, a první stupeň uvedeného rozkladu, který odpovídá prvnímu přidání očkovací látky, se provádí v rozmezí teplot od 77 do 66 °C, a druhý stupeň uvedeného rozkladu, který odpovídá druhému přidání očkovací látky, se provádí za snížené teploty, která může být rovna až 40 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že doba trvání prvního stupně rozkladu, rovná intervalu mezi prvním a druhým přidáním očkovací látky, je rovna 6 hodinám.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že kaustická koncentrace louhu, vyjádřená v g kaustického Na_2O na litr louhu činí alespoň 100 g/l.

4. Způsob podle bodu 1 nebo 3, vyznačený tím, že chlazení použité na začátku druhého stupně rozkladu se provádí trvale.

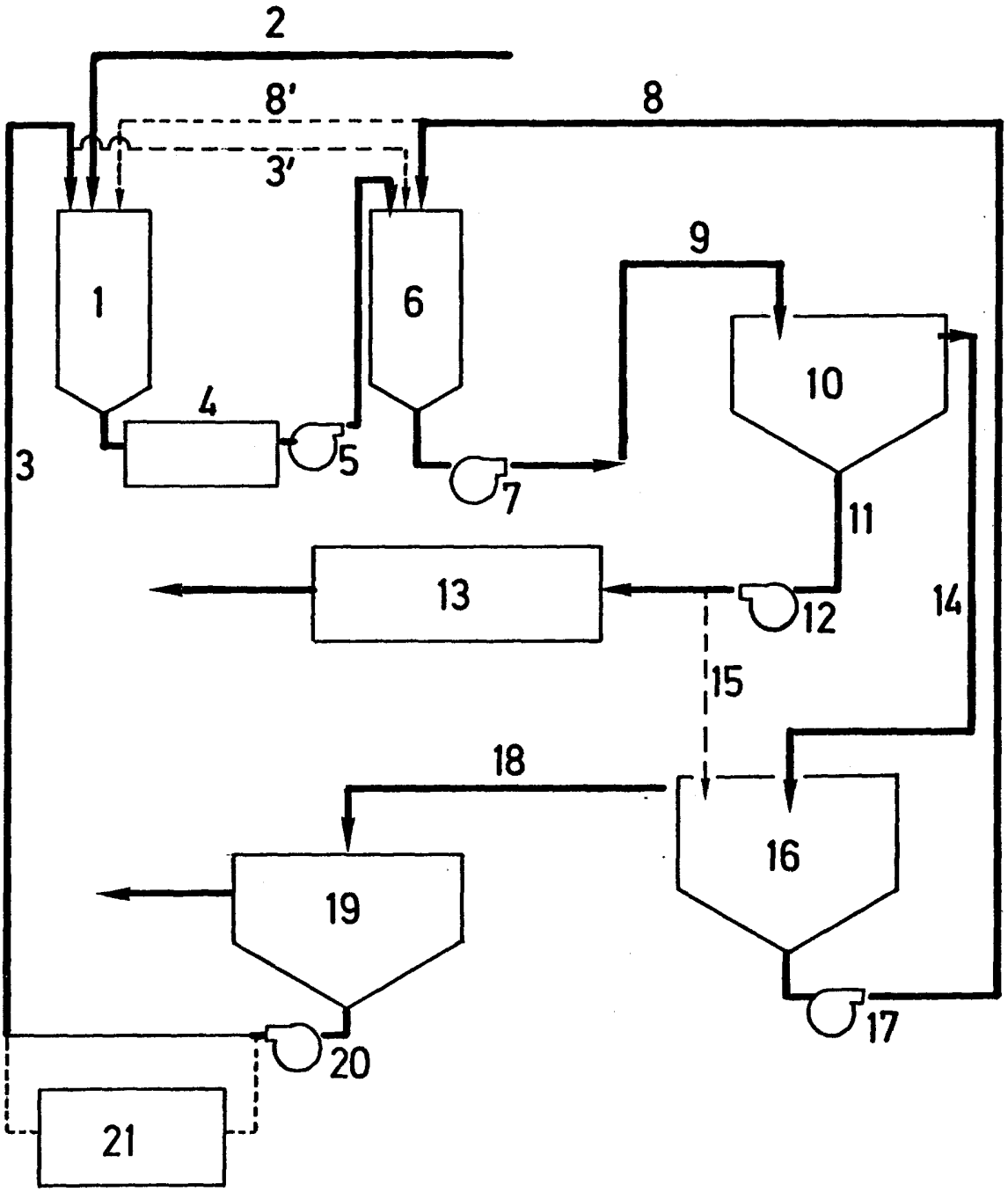
5. Způsob podle bodu 1 nebo 3, vyznačený tím, že chlazení používané na začátku druhého stupně rozkladu se provádí v jednom nebo několika krocích.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že druhé přidání očkovací látky se provádí právě před chlazením, během chlazení nebo právě po chlazení, kterým se začíná druhý stupeň rozkladu.

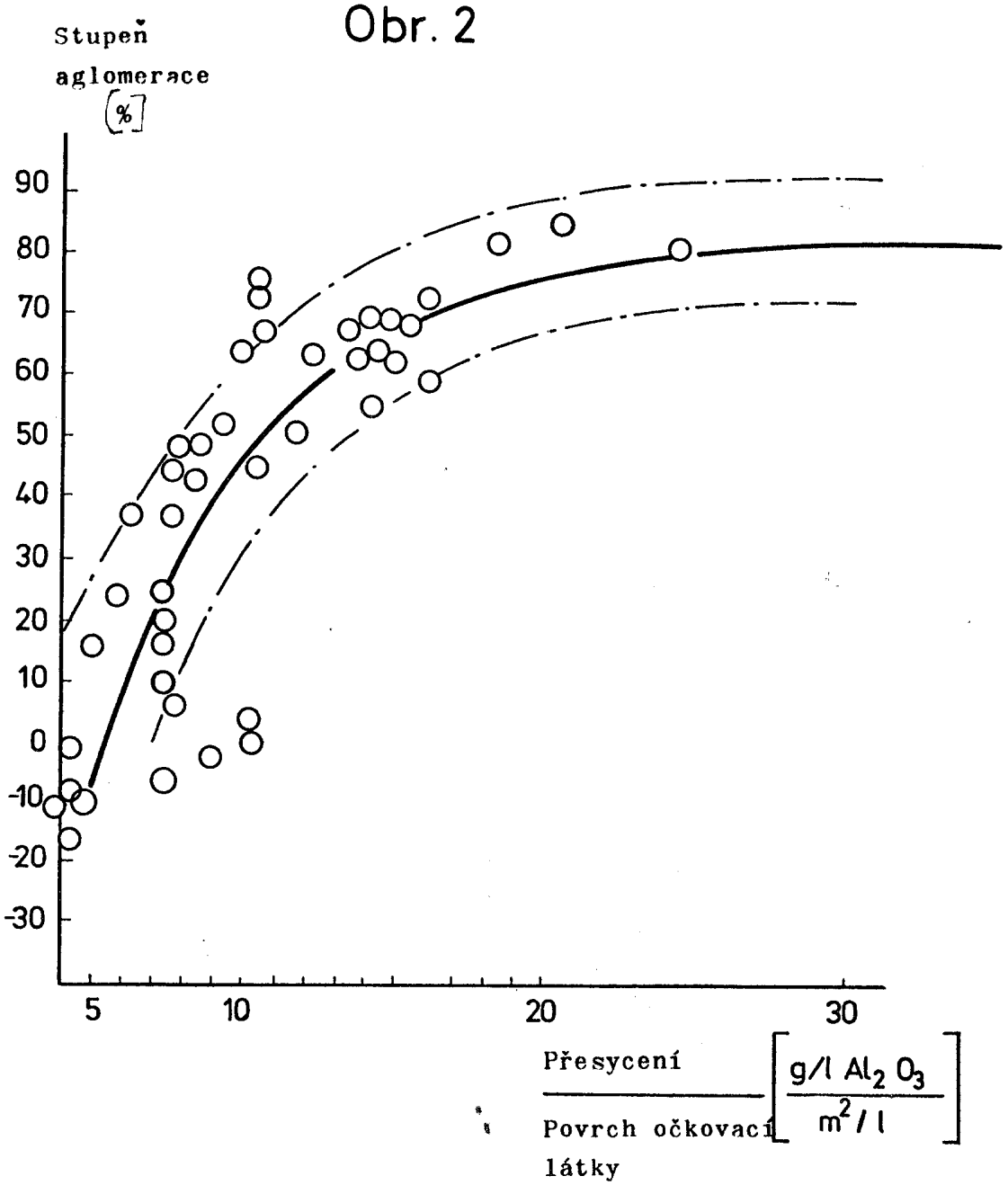
7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že poměr přesycení louhu k povrchu primární očkovací látky je mezi 7 a 16 g/m^2.

3 výkresy

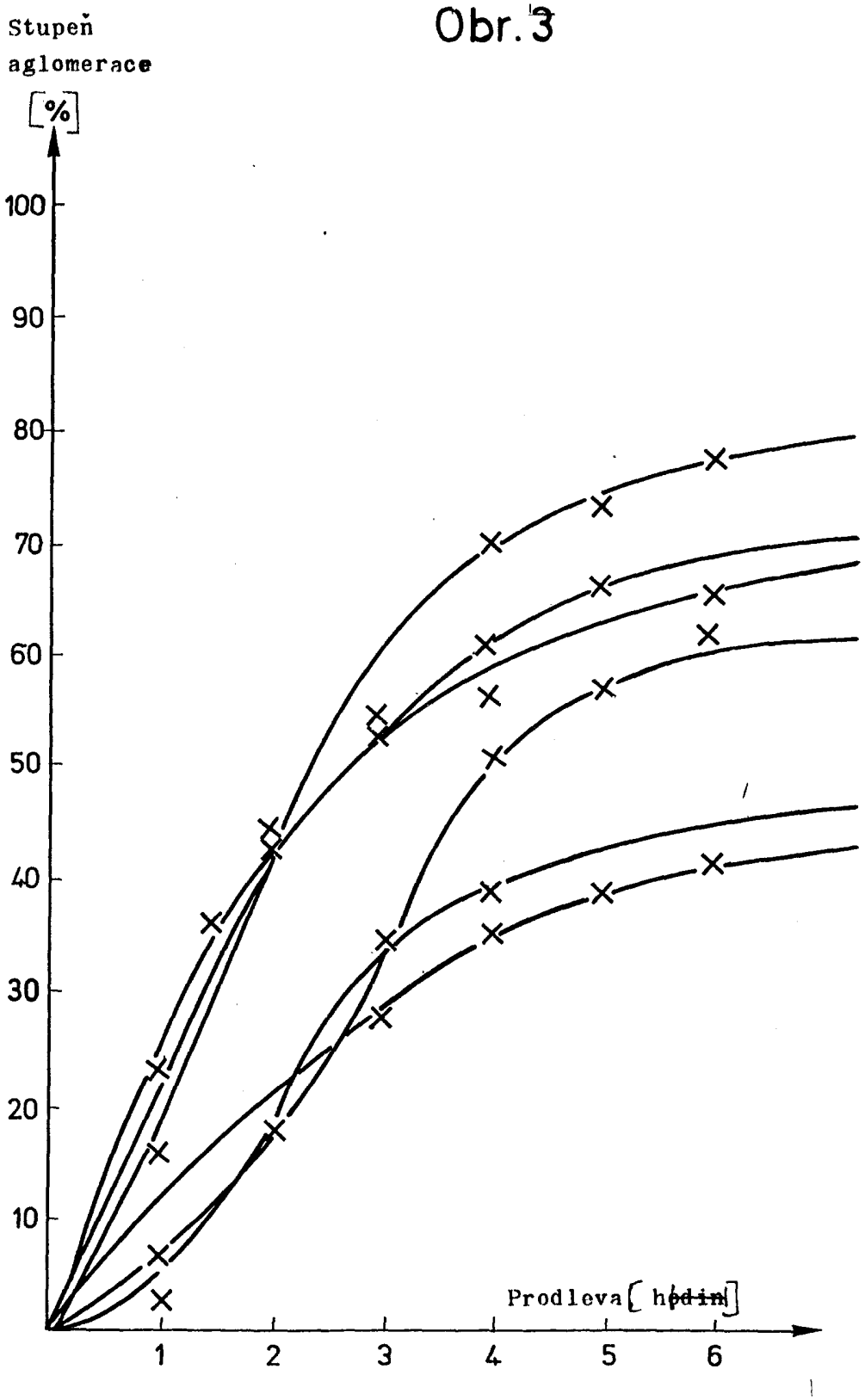
Obr. 1



Obr. 2


Stupeň aglomerace (%)
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
5
10
20
30
Přesycení / Povrch očkovací látky [g/l Al2O3 / m2/l]

Obr. 3


Stupeň
aglomerace
[%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Prodleva [hodin]
1
2
3
4
5
6