



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 80.06.14 (P. 224998)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81.12.24

Opis patentowy opublikowano: 1985.12.30

Int. Cl.³

C01G 23/047

C01D 5/10

C22B 34/12

Twórcy wynalazku: Jerzy Grzymek, Anna Derdacka-Grzymek, Zofia Konik, Bronisław Weryński, Wiesław Grzymek, Zygmunt Olear, Kazimierz Bohdan Bogdanowicz

Uprawniony z patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania alkaliów i siarczanu tytanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania alkaliów i siarczanu tytanu z czerwonych szlamów lub innych podobnych surowców pochodzenia naturalnego względnie stanowiących odpad przemysłowy.

Znany jest dotychczas sposób częściowego odzyskiwania tlenku sodowego ze szlamu przez działanie wodorotlenkiem wapniowym dla otrzymania wodorotlenku sodu. Sposób ten polega na tym, że odpadowy czerwony szlam zostaje zadany w zawieszynie 6—12% palonym wapnem, jednak nawet po 4—8 godzinach reakcji w 358 K—373 K można otrzymać zaledwie 10—25% odzysku. Ponieważ zwiększona zostaje zawartość wapna, odzysk wodorotlenku sodu zwiększa się tylko do pewnego punktu, powyżej którego zwiększenie odzysku już nie zachodzi.

Inny sposób odzysku alkaliów z czerwonego szlamu polega na tym, że mieszanina szlamu czerwonego, palonego wapna i kwasu huminowego albo pochodnych kwasu huminowego, roztworzona zostaje w środowisku wodnym. Powstała zawieszina jest intensywnie mieszana w temperaturze od około 353 K do około 373 K przez około 1—6 godzin. W tym czasie duża część metali alkalicznych ze szlamu czerwonego przechodzi do roztworu jako huminiany metali alkalicznych, które mogą być albo bezpośrednio wykorzystane, albo przeprowadzone przed użyciem w wodorotlenki lub węglany. Tytan ani jego związki nie były dotych-

2

czas odzyskiwane z czerwonych szlamów.

Celem wynalazku jest stworzenie takich warunków przeróbki czerwonych szlamów aby występowały w nich alkalia łatwo sublimowały, jak również związanie tytanu w takie związki chemiczne, z których można by w prosty sposób odzyskać tytan.

Istota wynalazku polega na tym, że czerwony szlam względnie inny podobny surowiec stapia się w atmosferze redukującej z wapniem i dodatkiem siarczanu wapnia. W wyniku tego następuje rozkład minerałów zawierających alkalia, które na skutek zredukowania ich do postaci metalicznej łatwo destylują w 80% już w temperaturze 1623 K, a następnie łączą się z bezwodnikiem kwasu siarkowego na siarczany, które w postaci sublimatu, po schłodzeniu wydzielają się na elektrofiltrach. Równocześnie powstały z rozkładu siarczanu wapniowego nadmiar tlenku wapniowego w momencie swego powstawania reaguje z tytaniumem wapniowym tworząc rotwór stały o zdeformowanej strukturze to jest wysokotemperaturową odmianę perowskitu $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$.

Po oddzieleniu znanym sposobem żelaza, ochłodzeniu żużla oraz wylugowaniu tlenku glinu pozostałość zawierająca $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ zadaje się kwasem siarkowym w wyniku czego tworzy się rotwór siarczanu tytanu, z którego na drodze dalszej obróbki można uzyskać tytan metaliczny względnie tlenek tytanu.

Przykład: Wyszuszony czerwony szlam o następującym składzie chemicznym: SiO_2 — 12,8%, Fe_2O_3 — 25,6%, Al_2O_3 — 24,7%, TiO_2 — 9,7%, CaO — 8,8%, SO_3 — 0,7%, Na_2O — 5,9%, K_2O — 0,6%, MnO_2 — 0,1%, reszta — 0,2%, straty praż. — 10,8%, zmieszano i zmielono z surowcem wapiennym, w proporcji wagowej 57% wysuszonego czerwonego szlamu, 41% węgla wapniowego oraz 2% anhydrytu, a następnie stopiono w atmosferze redukującej. W czasie stapiania już w temperaturze 1623 K następuje rozkład minerałów zawierających alkalia, które na skutek zredukowania ich do postaci metalicznej łatwo destylują w 80% już w temperaturze 1623 K, a następnie łączą się z bezwodnikiem kwasu siarkowego na siarczany, które w postaci sublimatu, po schłodzeniu wydzielają się na elektrofiltrach. Równocześnie powstały z rozkładu siarczany wapniowego nadmiar tlenku wapniowego w momencie swego powstawania, reaguje z tytanianem wapniowym, tworząc roztwór stały o zdefektowanej strukturze t.zn. wysokotemperaturową odmianę perowskitu $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$.

Po odsublumowaniu alkaliów i osiągnięciu temperatury 1823 K oddziela się zredukowane żelazo od stopionego żużla. Następnie żużel chłodzi się znanym sposobem z prędkością około 283 K/min do 973 K. W wyniku tego chłodzenia; żużel w 100% smaorzutnie ulega rozpadowi na drobny pył o średnim wymiarze ziaren około 30 μm .

Rozpadnięty żużel zawiera krystaliczną, wysokotemperaturową, polimorficzną odmianę $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ oraz wysokotemperaturową odmianę perowskitu $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$.

Z kolei rozpadnięty żużel poddaje się procesowi ługowania 6% wodnym roztworem sody w celu odzyskania tlenku glinu, który przechodzi do roztworu w postaci metaglinianu sodu. Pozostałość po ługowaniu glinu posiada następujący skład chemiczny: SiO_2 — 13,8%, Fe_2O_3 — 0,05%, Al_2O_3 — 5,0%, TiO_2 — 10,2%, CaO — 55,3%, SO_2 — 0,07%, Na_2O — 0,5%, K_2O — 0,0%, straty praż. — 14,5%.

Pozostałość poekstrakcyjną przemywa się gorącym rozcieńczonym kwasem siarkowym w celu całkowitego usunięcia z osadu resztek tlenku gli-

nu. Po pierwszym przemyciu gorącym, rozcieńczonym kwasem siarkowym, pozostałość zawierającą 17,3% wagowych $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ miesza się przez 1/2 godziny z 62% kwasem siarkowym w proporcji 1:5 w temperaturze około 363 K. Tytan pod wpływem kwasu siarkowego przechodzi do roztworu w 70% wagowych w postaci siarczany tytanowego. Zdekantowany i odfiltrowany roztwór siarczany tytanowego poddany zostaje zagęszczeniu. Osad po odfiltrowaniu od roztworu siarczany tytanowego praży się w temperaturze 623 K równocześnie odzyskując zawarty w nim kwas siarkowy. Następnie osad ten poddaje się sproszkowaniu.

Powstałe tworzywo o barwie białej posiada dobre własności wiążącego gipsu budowlanego, łatwo się barwi i może być stosowane do wytwarzania szlachetnych tynków i barwnych zapraw wiążących. Uzyskane tworzywo wiążące ma następujący skład chemiczny: SiO_2 — 8,4%, Fe_2O_3 — 0,0%, TiO_2 — 1,7%, CaO — 33,5%, SO_3 — 48,2%, straty praż. — 8,0%, reszta — 0,2%.

Z jednej części wagowej czerwonego szlamu uzyskano: — 0,177 części wagowych surowki żelaza — Fe, 0,198 części wagowych tlenku glinu — Al_2O_3 , 0,151 części wagowych tytanu w postaci $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w tym, 0,068 części wagowych TiO_2 , 0,057 części wagowych alkaliów, 0,920 części wagowych tworzywa wiążącego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania alkaliów i siarczany tytanu, **znamienny tym**, że czerwony szlam względnie inny podobny surowiec stapia się w atmosferze redukującej z wapniem i dodatkiem siarczany wapnia, a następnie ze zredukowanych do metalu alkaliów w temperaturze 1623 K odzyskuje się alkalia w postaci sublimatu, po czym po oddzieleniu żelaza, ochłodzeniu żużla oraz wyługowaniu tlenku glinu znanym sposobem, pozostałość zawierającą wysokotemperaturową odmianę perowskitu $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ zadaje się kwasem siarkowym uzyskując roztwór siarczany tytanowego.