

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **215 769 A1**

3(51) C 01 F 7/58

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 F / 251 224 1

(22) 25.05.83

(44) 21.11.84

(71) VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm Pieck“, Forschungsinstitut für NE-Metalle, 9200 Freiberg, Lessingstraße 41, DD

(72) Stege, Hans, Dipl.-Ing.; Ziegenbalg, Siegfried, Prof. Dr. rer. nat., Dipl.-Chem., DD

**(54) Verfahren zur Herstellung von reinem, wasserfreiem Aluminiumchlorid**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinem, wasserfreiem Aluminiumchlorid durch Thermo-chlorierung aluminiumhaltiger Rohstoffe, insbesondere Ton und Kaolin. Ziel der Erfindung ist unter Vermeidung bisher bekannter Nachteile die wirtschaftliche Herstellung der genannten Verbindungen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumchlorid bereitzustellen, bei dem unter weitestgehender Ausnutzung des Chlors die Eisen-Aluminium-Trennung unter Minimierung von Aluminiumverlusten sowie die Aluminium-Silizium-Trennung ohne Mitchlorierung der  $\text{SiO}_2$ -Komponente erfolgt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, indem der aluminiumhaltige Rohstoff zunächst kalziniert, dann in einer ersten Stufe chloriert, der eisenfreie Rückstand der ersten Stufe einer zweiten Chlorierungsstufe zugeführt, das Chlorierungsabgas der zweiten Stufe in einem zwischen den Chlorierungsstufen angeordneten Kondensator vom  $\text{AlCl}_3$  durch partielle Desublimation befreit und im Gegenstrom als Chlorierungsmittel der ersten Stufe zugeführt, die flüchtigen Chloride der ersten Chlorierungsstufe getrennt in zwei Kondensationsstufen abgeschieden, das Kondensat der zweiten Kondensationsstufe durch Rektifikation getrennt und das  $\text{SiCl}_4$ -Gas vollständig dem Gasstrom der zweiten Chlorierungsstufe zugemischt werden.



In den Fällen, wo eine Reduktion bis zum Eisen angestrebt wird, kommt die Umsetzung schon zum Stillstand, nachdem sich eine dünne Eisenschicht auf dem Reduktionsmittel abgesetzt hat. Deshalb ist ein unverhältnismäßig großer Überschuss an Reduktionsmetall anzuwenden, um selbst geringe  $\text{FeCl}_3$ -Mengen umzusetzen.

Die Gefahr der Passivierung der Reduktionsmitteloberfläche besteht auch dann, wenn dampfförmiges Rohaluminiumchlorid unter Umgehung einer Schmelzphase unmittelbar mit den genannten Metallen in Kontakt gebracht wird.

Die durch diese Reduktionsmethoden erreichbaren Reinheitsgrade bleiben im Hinblick auf eine Weiterverarbeitung des Aluminiumchlorids in einer Schmelzflußelektrolyse unbefriedigend, da noch immer ein Wert von ca. 0,3 % Fe im raffinierten Produkt zurückbleibt.

Ausreichende Reinheiten ( $< 0,0001$  %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sind demgegenüber durch eine Gasreaktion zwischen eisenhaltigen Rohaluminiumchloriddämpfen und Wasserstoff im Temperaturbereich zwischen 700 bis 1000 °C erzielbar (AS 22 61 941). Dem Chloriddampf wird dabei etwa 40 % Wasserstoff zugesetzt, der das  $\text{FeCl}_3$  zum metallischen Eisen reduziert. Das Eisen fällt in außerordentlich feinkörniger Verteilung aus und ist nachträglich aus dem Kondensat abzutrennen. Der Gebrauch von Wasserstoff und die damit verbundenen Aufwendungen für die Reaktorsicherheit, die ökonomische Belastung durch hohe Kosten für den Wasserstoff und für eine nachzuschaltende zweite Verfahrensstufe zur Eisenabtrennung durch Magnetscheidung stehen jedoch auch diesem Vorschlag entgegen und haben eine technische Nutzung bislang verhindert.

Neben Verfahren zur nachträglichen Reinigung des Rohaluminiumchlorids sind auch Vorschläge unterbreitet worden, die eine Eisen-Aluminium-Trennung durch Vorchlorierung vorsehen. Reynolds und Williams (05 29 03 446) geben ein zweistufiges Chlorierungsverfahren für die Verarbeitung  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltiger Flugaschen an. Dabei werden zunächst die im feinkörnig anfallenden Rohstoff enthaltenen Magnetitanteile durch Magnetabscheidung abgetrennt sowie der eisenabgereicherte Feststoff unter

Zumischung von Salzsäure pelletiert und getrocknet. Die anschließende Chlorierung erfolgt in einem Chlorierungsgasgemisch bestehend aus Chlor und Sauerstoff. Dabei ist es zwar möglich, die Mitverflüchtigung des Aluminiums weitgehend zu unterdrücken, jedoch bleibt bei einem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Umsatz von 90 bis 95 % die Eisenanreicherung auch in diesem Fall zu gering, um eine aufwendige Nachreinigung des in einer zweiten Chlorierungsstufe gebildeten Aluminiumchlorids zu vermeiden. Nachteilig ist weiterhin die Anwendung von teurem Sauerstoff in einer Menge von ca. 50 % des Chlorierungsgases sowie eine Arbeitsweise bei relativ hohen Temperaturen von mehr als 950 °C.

Bekannt ist weiterhin ein zwei- oder mehrstufiges Chlorierungsverfahren für aluminiumhaltige Rohstoffe mit weniger als 8 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach Weston (USP 4 277 446; OS 30 33 771 A1) bei dem zur Enteisung des Rohstoffes in der ersten Chlorierungsstufe ein Chlorierungsmittel verwendet wird, das überwiegend gasförmiges Aluminiumchlorid enthält. Vorzugsweise wird das hierfür erforderliche Aluminiumchlorid in einer zweiten Chlorierungsstufe gebildet, in der der vorchlorierte Feststoff mit Chlor oder Phosgen in Gegenwart eines Reduktionsmittels zur Reaktion gebracht wird.

Der Gebrauch von  $\text{AlCl}_3$  als Chlorierungsmittel für die im Rohstoff enthaltene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Komponente führt zu Aluminiumverlusten bei unvollständiger  $\text{AlCl}_3$ -Umsetzung. Dementsprechend sieht das Verfahren eine  $\text{AlCl}_3$ -Rückgewinnung aus dem  $\text{FeCl}_3$ - $\text{AlCl}_3$ -Kondensat und die Rückführung des  $\text{AlCl}_3$  in den Chlorierungsprozeß vor. Die Eisen-Aluminium-Trennung erfolgt durch mehrstufige Sublimation und Kondensation unvollständig. Neben der direkten Verarbeitung der eisenhaltigen Aluminiumrohstoffe durch Chlorierung wird in einer bevorzugten Arbeitsweise des Verfahrens die magnetische Vorabtrennung des Eisens vorgeschlagen. Dazu wird der Rohstoff naß aufgemahlen und anschließend einer Magnetscheidung unterworfen. Die magnetische Fraktion wird verworfen und der nichtmagnetische Rückstand getrocknet, granuliert, kalziniert und danach chloriert. Diese mehrstufige Rohstoffvorbehandlung kompliziert einerseits das Gesamtverfahren und führt darüber hinaus durch

die Einfügung einer naßmechanischen Prozeßstufe zu einem höheren Energieverbrauch.

Trotz magnetischer Vorabtrennung gelingt es nach dem vorgeschlagenen Verfahren nicht, den Eisengehalt so weit abzusenken, daß ausreichend reines Aluminiumchlorid in der zweiten Stufe der Chlorierung erzeugt werden kann. Die erreichbaren Endgehalte von 0,3 bis 0,8 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nach der Vorchlorierung charakterisieren deutlich die mangelnde Wirksamkeit des Verfahrens, dessen dargestellten Nachteile einer technischen Realisierung bisher entgegenstehen.

Ein weiteres Selektivitätsproblem bei der Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus silikatischen Aluminiumrohstoffen und Zwischenprodukten betrifft die Trennung von Aluminium und Silizium. Zwar gelingt hier im Gegensatz zum Eisen eine nachträgliche Trennung der Chloride auf Grund ausreichend unterschiedlicher Dampfdrücke auf relativ unkomplizierte Weise und genügend selektiv, doch wird bei der Chlorierung der Rohstoffe die  $\text{SiO}_2$ -Komponente in einem solchen Umfang mitverflüchtigt, daß nur durch eine komplizierte Chlorrückgewinnung aus dem  $\text{SiCl}_4$  und Rückführung in den Chlorierungsprozeß der Verbrauch von Chlor in Grenzen zu halten ist. Ausgehend davon zielen die diesbezüglichen Verfahren auf die Unterdrückung der  $\text{SiO}_2$ -Mitchlorierung, d. h. auf eine Erhöhung der Al-Si-Selektivität in der Chlorierungsstufe selbst. Dabei werden prinzipiell zwei Wege beschrritten: einmal die Aktivierung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Chlorierung und andererseits die Hemmung der  $\text{SiO}_2$ -Mitverflüchtigung durch entsprechende Zusätze oder eine spezielle Vorbehandlung der Rohstoffe.

Es ist bekannt, daß durch eine Rohstoffvorbehandlung mit Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure oder durch ein azeotropes Gemisch derselben Reagenzien eine beträchtliche Beschleunigung bei der Chlorierung des kalzinierten Feststoffes erzielt wird (WP 153 358), so daß die Chlorierung bei verminderter Temperatur vorgenommen werden kann. Darüber hinaus erhöht sich die Selektivität der Aluminiumchlorierung gegenüber einer Arbeitsweise ohne Säurevorbehandlung. Im verflüchtigten Produkt soll ein Molverhältnis  $N_{\text{AlCl}_3} : N_{\text{SiCl}_4}$  von ca. 9,5 erreicht

werden. Eine vollständige Unterdrückung der  $\text{SiO}_2$ -Chlorierung gelingt jedoch nicht. Zum anderen ist nachteilig, daß mit der naßchemischen Rohstoffvorbehandlung zusätzliche Verfahrensstufen notwendig werden und die Weiterverarbeitung des feuchten Rohstoffes erhöhte Wärmeaufwendungen erforderlich macht.

Es ist weiterhin bekannt, daß die Al-Si-Selektivität bei der Chlorierung der genannten Rohstoffe und Abprodukte durch Zusätze von Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere deren Chloride, Sulfate, Sulfite, Carbonate und Phosphate in unterschiedlichem Maße verbessert werden kann (OS 26 51 072; Z. chim. prom. 10(1934), S. 62-64; Metals and Materials an Metallurg. Rev 5(1971)5, S. 84-89; Metallurgical Transactions 8 B(1977)3, S. 435-441). In den meisten Fällen gelingt es, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Umsetzung zu beschleunigen und die  $\text{SiO}_2$ -Mischchlorierung zu drosseln. Es ist jedoch allein durch o. g. Zusätze nicht möglich, die  $\text{SiO}_2$ -Mischchlorierung völlig zu verhindern. Die Menge an Zusätzen findet darüber hinaus dann eine Grenze, wenn durch Bildung niedrig schmelzender Alkaliverbindungen schmelzflüssige Phasen entstehen, die den weiteren Chlorierungsfortschritt hemmen.

In einer Reihe weiterer Arbeiten werden Zusätze von Kohlenstoff in verschiedener Form (aschearme Kohle, Koks, Holzkohle, Braunkohle) vorgeschlagen (OS 24 44 156; OS 20 29 103; USP 4 086 320). Dabei konnte nachgewiesen werden, daß der Zusatz eines Kohlenstoffträgers die Chlorierungsgeschwindigkeit deutlich erhöht und unter bestimmten Bedingungen auch die Al-Si-Selektivität im Vergleich zu kohlenstofffreien Systemen verbessert. Die Wirkung des Kohlenstoffes ist dabei in starkem Maße vom Grad der Vermischung zwischen Kohlenstoff und Rohstoff abhängig, so daß entsprechende Misch-, Pelletier- und Brikettierstufen der eigentlichen Chlorierung vorzuschalten sind. Die experimentellen Ergebnisse zeigen aber, daß allein durch Kohlenstoffzusätze auch unter optimalen Bedingungen eine technisch ausreichende Selektivität nicht erreichbar ist.

Es ist weiterhin bekannt, daß die  $\text{SiO}_2$ -Chlorierung durch Zusatz von  $\text{SiCl}_4$  zum Chlorierungsmittel unterdrückt werden kann

(USP 18 66 731), und es wird vorgeschlagen, die hierfür benötigte  $\text{SiCl}_4$ -Menge im Kreislauf zu führen. Zwar gelingt es auf diese Weise, die  $\text{SiO}_2$ -Mitschlorierung völlig zurückzudrängen, doch zeigt es sich, daß der Zusatz von Siliziumtetrachlorid zum  $\text{Cl}_2$ -Strom sowohl die Chlorierungsgeschwindigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch den Grad der Umwandlung merklich herabsetzt (Metalurg. Transactions 6 B(1976)9). Dieser vor allem technisch-ökonomische Nachteil kann nach Martin und Wohlleber (OS 28 06 719) beseitigt werden, wenn Siliziumtetrachlorid gemeinsam mit aktivierenden Feststoffzusätzen, vorzugsweise Alkalichloriden ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) eingesetzt wird. Es gelingt bei dieser Arbeitsweise, die Chlorierungsgeschwindigkeit des Aluminiums deutlich zu erhöhen, ohne daß bei einem  $\text{SiCl}_4$ -Zusatz von 9 bis 14 % eine Mitschlorierung die  $\text{SiO}_2$ -Komponente in Kauf genommen werden muß. Als Chlorierungsmittel werden gasförmige Chlor-Kohlenstoff-Verbindungen ( $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ) verwendet. Der Nachteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß als Chlorierungsmittel Chlorverbindungen zum Einsatz kommen, die die Nutzung des Chlors aus der  $\text{AlCl}_3$ -Schmelzflußelektrolyse erst über eine zwischengeschaltete Synthesestufe oder durch vorherige Umsetzung mit  $\text{CO}$  ermöglichen.

#### Ziel der Erfindung

Ziel dieser Erfindung ist unter Vermeidung der bisher bekannten Nachteile die wirtschaftliche Herstellung von reinem, wasserfreiem Aluminiumchlorid durch Thermochlorierung aluminiumhaltiger silikatischer Rohstoffe, insbesondere Ton und Kaolin, wobei eine Abtrennung der übrigen Wertmetallinhalte und die Erzeugung wirtschaftlich verwertbarer Abprodukte durch ein stofflich und energetisch optimiertes Gesamtverfahren in wenigen Verfahrensschritten erreicht wird, deren Arbeitsweise durch hohe Raum-Zeit-Ausbeute, den Einsatz kostengünstiger und verfügbarer Zuschläge und Energieträger gekennzeichnet ist.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Ausgehend von den technischen Ursachen der Mängel der bekannten Lösungen liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid bereitzustellen, bei dem unter weitestgehender Ausnutzung des Chlors

- die Eisen-Aluminium-Trennung unter Minimierung von Aluminiumverlusten bis zur Erzeugung eines praktisch eisenfreien Rohstoffs und
- die Aluminium-Silizium-Trennung aus dem eisenfreien Zwischenprodukt ohne Mitchlorierung der  $\text{SiO}_2$ -Komponente vorgenommen wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe wie folgt gelöst:

1. Der Rohstoff wird im grubenfeuchten Zustand einer mechanischen und thermischen Vorbehandlung unterworfen, um das aluminiumhaltige Material physikalisch und chemisch für die nachfolgenden Chlorierungsprozesse vorzubereiten.
2. Der mechanisch und thermisch aufbereitete Rohstoff wird in einer ersten Chlorierungsstufe zum Zwecke der vollständigen Verflüchtigung des Eisens mit dem Abgas der zweiten Chlorierungsstufe zur Reaktion gebracht, wobei zum Zwecke der Eisen-Aluminium-Trennung zuvor das im Chlorierungsgasgemisch enthaltene gasförmige Aluminiumchlorid durch Desublimation ausgeschieden und abgetrennt wird.
3. Der eisenfreie Chlorierungsrückstand der ersten Stufe wird in einer zweiten Chlorierungsstufe unter reduzierenden Bedingungen mit Chlor behandelt, um den Aluminiuminhalt weitestgehend zu verflüchtigen, ohne daß es dabei zu einer nennenswerten Mitchlorierung des  $\text{SiO}_2$  kommt.
4. Aus dem Chlorierungsabgas der ersten Chlorierungsstufe werden die in ihm enthaltenen Chloride in zwei Kondensationsstufen getrennt abgeschieden. Die Si-Ti-Trennung erfolgt durch Rektifikation.

Das Fließbild des Verfahrens ist in Figur 1 wiedergegeben.

Die mechanische und thermische Vorbehandlung des Rohstoffes erfolgt in bekannter Weise, indem eine Zerkleinerung, Trocknung und Dehydroxylation bzw. bei Einsatz von Ton und Kaolin die Umwandlung des Kaolinites in die reaktive Metakaolinitphase vorgenommen wird. Vorzugsweise können die vorbereitenden Prozesse in zwei miteinander gekoppelten Apparaturen - einem Pralltrockner und einem Wirbelschichtkalzinator - durchgeführt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß neben der Kalzinationstemperatur auch die Gasatmosphäre bei der Kalzination Einfluß auf die nachfolgende Chlorierung hat. In sauerstofffreier Kalzinatmosphäre geblühte Proben weisen eine höhere Chlorierungsreaktivität auf. Das ist darauf zurückzuführen, daß der im Ton enthaltene und außerordentlich fein verteilte Kohlenstoff bei der Kalzination in sauerstoffhaltiger Atmosphäre herausgebrannt wird und als reagierender bzw. aktivierender Partner bei der Chlorierung nicht mehr zur Wirkung kommen kann. Darüber hinaus wurde gefunden, daß der im Ton enthaltene Kohlenstoff bzw. Kohlenzusätze bei der Kalzination zumindest einen Teil des Hämatits zum Magnetit reduzieren. Damit gelingt es bei der Kalzination, das Eisen in eine Oxidationsstufe zu überführen, die in bezug auf eine Abtrennung durch Vorchlorierung günstig ist.

Die Beheizung des vorzugsweise bei der Kalzination angewendeten Wirbelschichtreaktors wird durch Verbrennung von Kohle bei 700 bis 850 °C in der Wirbelschicht vorgenommen. Zur Erzielung einer reduzierenden Reaktoratmosphäre ist der feste Brennstoff im Überschuß zur Luft zuzugeben. Dabei wird die Brennstoffmenge so bemessen, daß der im Kalzinat verbleibende unverbrannte Kohlenstoff ausreicht, um den Bedarf der Chlorierung abzudecken.

Dabei wurde gefunden, daß vorzugsweise Rohbraunkohlenzusätze die Chlorierungsreaktionen begünstigen und daß diese in der Wirbelschicht im Gegensatz zu bisherigen Erkenntnissen nicht unbedingt im Rohstoff einzubinden sind. Vielmehr zeigen unsere Untersuchungen, daß selbst Gemenge aus dem Rohstoff und der Rohbraunkohle die Chlorierungsreaktionen zu fördern vermögen.

Damit kann auf eine aufwendige Vorvermischung zwischen dem aluminiumhaltigen Rohstoff und der Kohle verzichtet werden. Brennstoffzufuhr, reduzierende Kalzinationsbedingungen und die Bereitstellung eines ausreichenden Kohlenstoffangebotes für die nachgeschalteten Chlorierungsstufen erfolgen dementsprechend durch Zugabe von Rohbraunkohle in die Kalzinatorwirbelschicht. Die Zugabe der insgesamt im Prozeß notwendigen Kohlemenge ist notwendigerweise in der Kalzinationsstufe vorzunehmen, da selbst die getrocknete Rohbraunkohle noch eine Feuchte von annähernd 20 % aufweist und die daraus resultierende Wassermenge unerwünschte Nebenreaktionen bei der Chlorierung auslöst.

Bettüberlauf des Kalzinierreaktors und Zyklonflugstaub bilden nach dieser Technologie ein Rohstoff-Kohle-Gemisch, das insgesamt der ersten Chlorierungsstufe zugeführt wird. Ziel der Vorchlorierung ist eine vollständige Entfernung des Eisens durch Verflüchtigung unter Bedingungen, bei denen die Mitchlorierung des Aluminiums und damit die Aluminiumverluste gering bleiben.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine vollständige Eisenentfernung in einem Wirbelschichtreaktor schon nach kurzer Chlorierungsdauer möglich ist, wenn der kalzinierte Rohstoff im Gemisch mit Braunkohle in einem verdünnten Chlor-Kohlenmonoxid-Gas-Gemisch ( $x_{\text{Cl}_2} = x_{\text{CO}} = 0,25$ ) chloriert wird. Figur 2 veranschaulicht die Ergebnisse der erfindungsgemäßen Verfahrensweise. Danach erfolgt die vollständige Verflüchtigung des Eisens aus kalziniertem Ton bei einer Chlorierungstemperatur von beispielsweise 800 °C bis auf Restgehalte  $< 0,05$  % in außerordentlich kurzer Zeit, wenn dem Rohstoff Braunkohle zugemischt wird. Die Mitchlorierung des Aluminiums wird, ohne die Geschwindigkeit der Enteisung zu beeinträchtigen, durch  $\text{SiCl}_4$ -Zusatz zum verdünnten  $\text{Cl}_2$ -CO-Gemisch gehemmt. Dadurch gelingt darüber hinaus eine vollständige Unterdrückung der  $\text{SiO}_2$ -Chlorierung. Die erfindungsgemäßen Arbeitsbedingungen in der Stufe der Vorchlorierung

- der Einsatz eines Rohstoff-Kohle-Gemenges,
  - die Chlorierung im verdünnten Chlor-Kohlenmonoxid-Gas-Gemisch und
  - der Zusatz von  $\text{SiCl}_4$  zum Chlorierungsgas
- ermöglichen somit zusammenfassend die praktisch vollständige Enteisung des Rohstoffes, wobei die Eisen-Aluminium-Trennung mit technisch akzeptabler Selektivität gelingt.

Die wesentlichen Vorteile der erfindungsgemäßen Eisen-Aluminium-Trennung durch Vorchlorierung des kalzinierten Rohstoffes in einem verdünnten Chlorierungsgemisch bestehen gegenüber den bekannten technischen Lösungen darin, daß für die Trennung beider Elemente nur eine Verfahrensstufe notwendig ist und ein Chlorierungsgasgemisch verwendet wird, das als Abgas der Hauptchlorierungsstufe in den erforderlichen Konzentrationen anfällt bzw. eingestellt werden kann. Im Gegensatz zu bekannten technischen Lösungen wird das  $\text{AlCl}_3$  aus dem Abgas der Hauptchlorierung in einer zwischengeschalteten Kondensationsstufe abgeschieden, bevor das verbleibende Gasgemisch in den Vorchlorierungsreaktor eintritt. Damit wird die Enteisung in der Vorchlorierungsstufe durch ein Chlorierungsgasgemisch vorgenommen, das im wesentlichen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{SiCl}_4$  enthält.

Die Gegenstromführung von Feststoff und Chlorierungsmittel nutzt darüber hinaus die leichtere Chlorierbarkeit des Eisenoxids für die Umsetzung des Chlors im Bereich verminderter Chlorkonzentrationen aus, so daß durch die Kopplung beider Chlorierungsstufen besonders günstige Bedingungen für die Chlorumsetzung vorliegen und zur Erzielung einer hohen Chlorausnutzung im Gesamtverfahren keine extrem gesteigerten  $\text{Cl}_2$ -Umsatzgrade in den Einzelstufen notwendig sind.

Der eisenfreie Rückstand der ersten Chlorierungsstufe wird der zweiten Stufe ohne weitere Zwischenbehandlung zugeführt. Wesentliche Aufgabe der weiteren Feststoffbehandlung ist die maximale Verflüchtigung des Aluminiums und die Trennung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ .

Dabei wurde gefunden, daß auch im Falle der Aluminiumverflüchtigung die Anwesenheit von Braunkohle im Gemenge mit dem Rohstoff in einer Wirbelschicht die Geschwindigkeit der Chlorierung wesentlich erhöht und eine aufwendige Vorvermischung von Rohstoff und Kohle entfallen kann. Die Selektivität der Aluminium-Silizium-Trennung wird jedoch allein durch die Beteiligung der Braunkohle an der Chlorierung nicht ausreichend verbessert.

Die Mitchlorierung der  $\text{SiO}_2$ -Komponente kann aber bekanntermaßen durch  $\text{SiCl}_4$ -Zusätze zum Chlorierungsgas verhindert werden. Wie die Ergebnisse in Figur 3 (Beispiel 2) im Vergleich zu Beispiel 1 zeigen, gelingt dies jedoch nur auf Kosten einer stark verminderten Umsetzungsgeschwindigkeit.

Die Beseitigung dieses Nachteils ist durch Zugabe von aktivierenden Zusätzen möglich. Bekannt ist die beschleunigende Wirkung von Alkali- und Erdalkali-Zusätzen bei Verwendung eines Chlorierungsmittels aus der Gruppe der Chlor-Kohlenstoff-Verbindungen ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{COCl}_2$ ) (OS 28 06 719). Hier gelingt es, die Umsatzgeschwindigkeit zu erhöhen, ohne daß dabei eine Mitchlorierung der  $\text{SiO}_2$ -Komponente in Kauf genommen werden muß. Wird jedoch Chlor als Chlorierungsmittel gemeinsam mit  $\text{SiCl}_4$ -Zusätzen (5...20 %) und (5 %) KCl als Katalystor verwendet, sowie als Reduktionsmittel Kohlenstoff (10...14 %) in den zu chlorierenden Feststoff eingebunden (USP 4 086 320), dann erfolgt zwar eine Beschleunigung der durch  $\text{SiCl}_4$  gehemmten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Chlorierung, aber es wird die  $\text{SiO}_2$ -Mitverflüchtigung nicht völlig unterdrückt.

Überraschenderweise zeigen die eigenen Untersuchungsergebnisse einen Weg, bei dem durch den Einsatz des technisch besonders naheliegenden Chlors als Chlorierungsmittel sowohl praktikable Umsatzgeschwindigkeiten erzielt werden als auch die  $\text{SiO}_2$ -Mitchlorierung völlig unterdrückt werden kann. Sie bestimmen die erfindungsgemäße Arbeitsweise der zweiten Chlorierungsstufe und werden nachfolgend näher beschrieben.

Die Chlorierung des Aluminiums und die Trennung vom  $\text{SiO}_2$  des Rohstoffes erfolgt bei ca.  $800^\circ\text{C}$  aus einem praktisch eisenfreien Rohstoff-Kohlen-Gemenge, das als Chlorierungsrückstand

wird ein Gasgemisch aus gleichen Teilen Chlor und Kohlenmonoxid verwendet, dem 5 bis 8 % Siliziumtetrachlorid zur Unterdrückung der  $\text{SiO}_2$ -Mitchlorierung beigemischt wird. Zur Beschleunigung der durch die Wirkung des  $\text{SiCl}_4$  gehemmten Umsatzgeschwindigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komponente wird als aktivierender Chlorierungszusatz 1,5 bis 3 % Kaliumchlorid, bezogen auf die vorlaufende Tonmenge der zweiten Chlorierungsstufe, zugemischt. Wesentlich dabei ist, daß sowohl der Kohlenstoff als auch der Alkalizusatz nicht mit dem Rohstoff vermischt und als Pellet vorformiert in den Chlorierungsreaktor eingegeben, sondern beide als loses Gemenge in der Wirbelschicht der Hauptchlorierungsstufe zur Wirkung gebracht werden.

Figur 3 zeigt in den Kurven für den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Umsatz der erfindungsgemäßen Arbeitsweise (Beispiel 3) die besonderen Vorzüge des vorgeschlagenen Verfahrens.

Im Vergleich zu den bisherigen technischen Lösungen sind es zusammenfassend die folgenden Unterschiede, die in ihrer Gesamtheit die erfindungsgemäße Wirkung hervorrufen:

1. Die thermische Vorbehandlung der silikatischen Aluminiumrohstoffe mit Schichtgitterstruktur (Ton, Kaolin) erfolgt unter reduzierenden Bedingungen durch Zusatz von Braunkohle im Überschuß zur Verbrennungsluft in einem Wirbelschichtreaktor. Im Ergebnis dessen werden der Ton dehydroxyliert, die Eisenoxide z. T. reduziert und ein Rohstoff-Kohle-Gemisch erzeugt, das ca. 8 bis 10 % Kohlenstoff enthält.
2. Die Chlorierung des Rohstoff-Kohle-Gemisches wird in einem zweistufigen Gegenstromverfahren vorgenommen, bei dem ein Chlorierungsgas aus gleichen Anteilen Chlor und Kohlenmonoxid im Gemisch mit Kreislauf- $\text{SiCl}_4$  dem Feststoff entgegengeführt wird, ungeachtet dessen, daß damit insgesamt ein Überschuß an Reduktionsmittel vorliegt.
3. Gegenstromführung der Reaktanden und die zwischen den Chlorierungsstufen angeordnete  $\text{AlCl}_3$ -Desublimation ermöglichen eine stufenweise Trennung der Rohstoffbestandteile, bei der

- die Eisen-Aluminium-Trennung durch ein niedrig konzentriertes  $\text{Cl}_2$ -CO- $\text{SiCl}_4$ -Gemisch ohne  $\text{AlCl}_3$ -Anteile in der Vorchlorierungsstufe und
  - die Aluminium-Silizium-Trennung beim Vorlauf von eisenfreiem Rückstand der ersten Stufe durch ein hoch konzentriertes  $\text{Cl}_2$ -CO- $\text{SiCl}_4$ -Gemisch in der Hauptchlorierungsstufe vorgenommen wird.
4. Die die Chlorierung aktivierenden Feststoffzusätze Braunkohle und Kaliumchlorid bzw. Kalirohsalz werden nicht in den aluminiumhaltigen Rohstoff eingebunden. Beide Zuschläge kommen als loses Gemenge mit dem zu chlorierenden Rohstoff in der Wirbelschicht zur Wirkung.

Die Kondensation der Verflüchtigungsprodukte erfolgt auf bekannte Weise unter Verwendung z. T. technisch erprobter Wirkprinzipien.

Die Abtrennung des Aluminiumchlorids wird aus dem praktisch  $\text{FeCl}_3$ -freien Abgas der Hauptchlorierungsstufe vorzugsweise durch Kondensation bei 50 bis 100 °C in einer aus  $\text{AlCl}_3$ -Teilchen gebildeten Wirbelschicht vorgenommen.

Die Abscheidung des Eisen- und Aluminiumchlorids aus dem Abgas der Vorchlorierungsstufe erfolgt ebenso vorzugsweise in einer Wirbelschicht aus arteigenen Teilchen bei 50 bis 100 °C. Das dabei erhaltene Mischchlorid stellt ein Abprodukt des Verfahrens dar, das als Koagulationsmittel in der Wasserwirtschaft Verwendung findet.

Titan- und Siliziumtetrachlorid werden bei ca. - 30 °C in bekannter Weise gemeinsam kondensiert und durch Rektifikation getrennt. Dabei fällt  $\text{TiCl}_4$  in flüssiger Form als Nebenprodukt des Verfahrens für eine Weiterverarbeitung in der Titanmetallurgie oder als  $\text{TiO}_2$  in der Farbenindustrie an. Das gasförmige  $\text{SiCl}_4$  wird quantitativ in die Chlorierung zurückgeführt.

Im Ergebnis der erfindungsgemäßen Verfahrensweise wird ein Chlorierungsrückstand erhalten, der im wesentlichen aus  $\text{SiO}_2$  besteht und frei von Eisen und Titanium ist. Dieses Abprodukt

des Verfahrens stellt einen geeigneten Rohstoff für die Erzeugung hochwertiger Gläser dar.

Das dargestellte Gesamtverfahren ist weiterhin durch den Verzicht auf naßchemische bzw. naßmechanische Prozeßstufen gekennzeichnet. Die durchgängig thermischen Verfahrensstufen sind so miteinander gekoppelt, daß die im Abgas und Feststoff enthaltene Wärme überwiegend zurückgewonnen und im Verfahren selbst genutzt wird.

### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert:

#### 1. Mechanische und thermische Rohstoffvorbehandlung

Der grubenfeuchte Ton wurde in einem Pralltrockner mit einem Verbrennungsabgas getrocknet und dabei zerkleinert. Die Eintrittstemperatur des Trocknungsgases betrug ca. 800 °C, und es wurde ein solcher Feststoffdurchsatz gewählt, daß im Inneren des Trockners sich eine Temperatur von 100 bis 120 °C einstellt. Bei dieser Temperatur wurde der Ton bis auf eine Restfeuchte < 2 % getrocknet und zerkleinert. Der getrocknete Ton fiel dabei sowohl als Bodenausstrag und als pneumatisch mit dem Abgas ausgeblasene Feinkornfraktion an. Die Abscheidung der feinkörnigen pneumatisch ausgeblasenen Anteile erfolgte in einem nachgeschalteten Zyklon.

Beide Tonfraktionen stellen ein rieselfähiges Material dar, das für eine Weiterverarbeitung in einem Wirbelschichtreaktor geeignet ist.

Die anschließende Kalzination des prallgetrockneten Tones erfolgte in einem halbtechnischen Wirbelschichtreaktor mit einem Durchmesser im Bereich der Wirbelschicht von 0,5 m bei 750 bis 800 °C unter Zugabe von Rohbraunkohle zur Gewährleistung reduzierender Kalzinationsbedingungen und zur Mischung von Ton und Kohlenstoff für die nachfolgende Chlorierung. Die reduzierenden Kalzinationsbedingungen sind durch Luftüberschußzahlen von  $\lambda = 0,8$  bis  $0,9$  charakterisiert.

Im Ergebnis der kontinuierlichen Kalzination bei einer Feststoffverweilzeit von ca. 1 h für die Grobkornfraktion, die als Bettüberlauf ausgetragen wird, und für die Feinkornfraktionen  $< 0,4$  mm, die als Flugstaub nur eine Verweilzeit im Minutenbereich hatten, wurde das folgende Gemisch aus kalziniertem Ton und Kohlenstoff erhalten:

- Ton kalziniert: 88,5 %
- Kohlenstoff : 11,5 %

Der kalzinierte Ton besitzt die folgende chemische Zusammensetzung:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	=	35,8	%
$\text{SiO}_2$	=	53,6	%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	=	3,14	%
$\text{TiO}_2$	=	3,19	%
$\text{K}_2\text{O}$	=	1,55	%
$\text{CaO}$	=	0,34	%

Die Phasenanalyse ergab:

Metakaolinit	60...75	%
Spinell	1	%
Mullit	-	
thermisch deformiertes Dreischichtsilikat	20	%
Quarz	10...12	%
Anatas	3,2	%
Hämatit	1	%

und zeigt, daß die Kalzination des Rohstoffes vollständig erfolgte und ein "Überbrennen" des Materials vermieden wurde.

## 2. Vorchlorierungsstufe

Von dem im Kalzinierreaktor erzeugten Gemisch aus kalziniertem Ton und Kohlenstoff wurde eine Probe im Korngrößenbereich von 0,2 bis 0,5 mm abgetrennt und in einen elektrisch beheizten Laborwirbelschichtreaktor ( $\varnothing = 7$  cm) zum Zwecke der Eisenabreicherung unter folgenden Bedingungen chloriert:

- Temperatur	800	°C
- Chlorierungsgemisch		%
Cl <sub>2</sub>	22,5	
CO	22,5	
SiCl <sub>4</sub>	10	
N <sub>2</sub>	45	
- Gesamtvolumenstrom	222	li.N./h
- Feststoffverweilzeit	0,5	h
- Feststoffvorlauf	235,5	g kalz. Ton
	30,6	g Kohlenstoff

Im Ergebnis der halbstündigen Chlorierung wurde als Chlorierungsrückstand ein eisenfreies Ton-Kohlenstoff-Gemisch in folgender Menge erhalten:

- Ton (Fe-frei)	217,8	g
- Kohlenstoff	29,6	g

Die Rückstandsanalyse ergibt eine Zusammensetzung von:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,9 %
SiO <sub>2</sub>	64,8 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,05 %
TiO <sub>2</sub>	2,33 %
K <sub>2</sub> O	1,56 %
CaO	0,33 %

Von den interessierenden Hauptkomponenten des Tones wurde umgesetzt und als Chlorid verflüchtigt:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈ 100 %
TiO <sub>2</sub>	32,4 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,4 %
SiO <sub>2</sub>	- 11,8 %

Die Ergebnisse des Versuchs zeigen, daß eine praktisch vollständige Eisenverflüchtigung und -abtrennung unter den erfindungsgemäßen Bedingungen der Vorchlorierung in einem verdünnten, SiCl<sub>4</sub>-haltigen Chlorierungsgasgemisch bei außerordentlich geringen Verweilzeiten von 0,5 h möglich ist und dabei die Mit-

chlorierung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in vertretbaren Grenzen gehalten wird. Titanium wird unter diesen Bedingungen zu etwa einem Drittel umgesetzt und verflüchtigt.

Die negativen  $\text{SiO}_2$ -Umsätze bedeuten, daß das  $\text{SiCl}_4$  z. T. als Chlorierungsmittel zur Wirkung kommt und sich wahrscheinlich vor allem mit dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{SiO}_2$  umsetzt.



### 3. Hauptchlorierungsstufe

Der Chlorierungsrückstand der Vorchlorierungsstufe wurde ohne weitere Zwischenbehandlung im gleichen Wirbelschichtlaborreaktor ( $\varnothing = 7$  cm) der Hauptchlorierung zum Zwecke der Aluminiumverflüchtigung und Abtrennung vom  $\text{SiO}_2$  unter folgenden Bedingungen chloriert:

- Temperatur	800	$^{\circ}\text{C}$
- Chlorierungsgasgemisch		%
$\text{Cl}_2$	47,7	
CO	47,7	
$\text{SiCl}_4$	4,6	
- Gesamtvolumenstrom	210	li.N./h
- Feststoffvorlauf	217,8	g Ton (Fe-frei)
	29,6	g Kohlenstoff
- KCl-Zusatz	6,5	g
- Feststoffverweilzeit	3	h

Im Ergebnis der Hauptchlorierung wurde ein praktisch kohlenstofffreier Rückstand in einer Menge von 169,8 g erhalten, der sich wie folgt zusammensetzt:

$\text{SiO}_2$	93,2	%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,7	%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	< 0,05	%
$\text{TiO}_2$	< 0,05	%
$\text{K}_2\text{O}$	0,58	%
CaO	0,52	%

Bezogen auf den Vorlauf der Hauptchlorierung setzten sich die Tonhauptkomponenten folgendermaßen um:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	86,9	%
$\text{TiO}_2$	$\approx 100$	%
$\text{SiO}_2$	- 12,1	%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	

Der Versuch zeigt überzeugend, daß unter den erfindungsgemäßen Chlorierungsbedingungen in der zweiten Stufe aus praktisch eisenfreiem Ton eine weitgehende Verflüchtigung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Inhalts ohne gleichzeitige  $\text{SiO}_2$ -Umsetzung bei verfahrenstechnisch akzeptablen Verweilzeiten möglich ist. Bezogen auf den gesamten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Vorlauf im eingesetzten Rohstoff wird bei einer Chlorierungsdauer von 3 h ein Anteil von ca. 75 % des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Hauptchlorierungsstufe zu wasserfreiem Aluminiumchlorid umgesetzt und kann in der nachgeschalteten Kondensationsstufe als Verfahrensendprodukt ausgebracht werden.

Die bei der Vorchlorierung nicht umgesetzten  $\text{TiO}_2$ -Anteile werden vollständig verflüchtigt und somit durch das Gesamtverfahren gewinnbar.

Auch in der Hauptchlorierungsstufe reagiert das dem Chlorierungsgas zugemischte  $\text{SiCl}_4$  unter Bildung von  $\text{SiO}_2$  und wird z. T. verbraucht. Das bedeutet, daß im Verlauf der kontinuierlichen, zweistufigen Chlorierung die  $\text{SiCl}_4$ -Konzentration im Chlorierungsgas abnehmen muß. Das kann soweit gehen, daß eine  $\text{SiO}_2$ -Chlorierung aus dem Rohstoff eintritt und erneut  $\text{SiCl}_4$  gebildet wird. Da der  $\text{SiCl}_4$ -Kreislauf geschlossen ist, liegt ein selbstregelndes System vor, in dem sich über längere Zeiträume gesehen  $\text{SiCl}_4$ -Bedarf und  $\text{SiCl}_4$ -Neubildung ausbalancieren und insgesamt die  $\text{SiO}_2$ -Mischchlorierung aus dem Rohstoff verhindert wird.

### Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von reinem, wasserfreiem Aluminiumchlorid aus aluminiumhaltigen, silikatischen Rohstoffen, insbesondere Ton und Kaolin sowie zur Abtrennung der übrigen in den Rohstoffen enthaltenen Wertkomponenten und zur Erzeugung wirtschaftlich verwertbarer Abprodukte, gekennzeichnet dadurch, daß
  - der aluminiumhaltige Rohstoff getrocknet und unter Zusatz von Rohbraunkohle im Überschuß bei reduzierenden Bedingungen kalziniert wird,
  - der so thermisch vorbehandelte Rohstoff in einer ersten Chlorierungsstufe mit einem Chlor und Kohlenmonoxid enthaltenden Gasstrom unter Beteiligung von Kohlenstoff chloriert wird, um das in ihm enthaltene Eisenoxid quantitativ abzutrennen und einen eisenfreien Rückstand zu erzeugen,
  - der eisenfreie Chlorierungsrückstand in einer zweiten Chlorierungsstufe unter Verwendung eines unverdünnten Gemisches aus Chlor und Kohlenmonoxid sowie in Gegenwart von Kohlenstoff,  $KCl$  und  $SiCl_4$  bis zur weitgehenden Verflüchtigung des Aluminium- und Titaniumgehaltes selektiv chloriert wird und ein Rückstand erhalten wird, der im wesentlichen aus  $SiO_2$  besteht,
  - das Chlorierungsabgas der zweiten Chlorierungsstufe in einem zwischen den Chlorierungsstufen angeordneten Kondensator vom  $AlCl_3$  durch Desublimation befreit und das Chlor, Kohlenmonoxid und weitere gasförmige Chloride enthaltende Abgas im Gegenstrom zum Rohstoff als Chlorierungsmittel der ersten Chlorierungsstufe bis zur vollständigen Ausnutzung des Chlors verwendet wird,
  - die flüchtigen Chloride der ersten Chlorierungsstufe in zwei Kondensationsstufen getrennt abgeschieden werden, wobei in der ersten Kondensationsstufe das gesamte Eisen als Eisen-Aluminium-Mischchlorid gewonnen wird und in der zweiten Kondensationsstufe das Titanium- und Siliziumtetrachlorid gemeinsam kondensiert wird,
  - das Kondensat der zweiten Kondensationsstufe durch Rektifikation getrennt, das flüssige  $TiCl_4$  als Nebenprodukt

des Verfahrens in reiner Form gewonnen und das  $\text{SiCl}_4$ -Gas vollständig dem Chlorierungsgasstrom der zweiten Chlorierungsstufe zugemischt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kalzination des aluminiumhaltigen Rohstoffes bei 700 bis 850 °C vorzugsweise in einem Wirbelschichtreaktor vorgenommen wird, und dort dem Rohstoff Rohbraunkohle in einem solchen Überschuß zur vorgewärmten Verbrennungsluft zugeführt wird, daß während der Kalzination reduzierende Bedingungen herrschen und die überschüssige Kohle in einem Anteil von wenigstens 10 bis 12 % C im Gemisch mit dem kalzinierten Rohstoff ausgetragen wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Vorchlorierung zur Eisenabtrennung in einem Wirbelschichtreaktor bei Temperaturen von 750 bis 800 °C vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Chlorierungsgas der Vorchlorierungsstufe einen Chlorgehalt von 10 bis 25 %, vorzugsweise 15 bis 25 % aufweist und praktisch frei von  $\text{AlCl}_3$  ist.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der bei der Kalzination zugesetzte Kohlenstoffanteil in der Vorchlorierungsstufe und Hauptchlorierungsstufe als loses Gemenge mit dem zu chlorierenden Rohstoff in der Wirbelschicht vorliegt.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Verflüchtigung des Aluminiums in der zweiten Chlorierungsstufe bei Temperaturen von 750 bis 800 °C in einem Wirbelschichtreaktor aus dem eisenfreien, kohlenstoffhaltigen Rückstand der ersten Chlorierungsstufe vorgenommen wird.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Chlorierung in der zweiten Stufe mit einem Chlorierungsgasgemisch vorgenommen wird, das sich aus 45 bis 47 % Chlor, 45 bis 47 % Kohlenmonoxid und 6 bis 10 % Siliziumtetrachlorid zusammensetzt.

8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in die Wirbelschicht der zweiten Chlorierungsstufe Kaliumchlorid oder ein Rohkalisalz als Katalysator in einer Menge von 2 bis 3 % des zu chlorierenden Rohstoffs zugesetzt wird und als loses Gemenge in der Wirbelschicht vorliegt.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

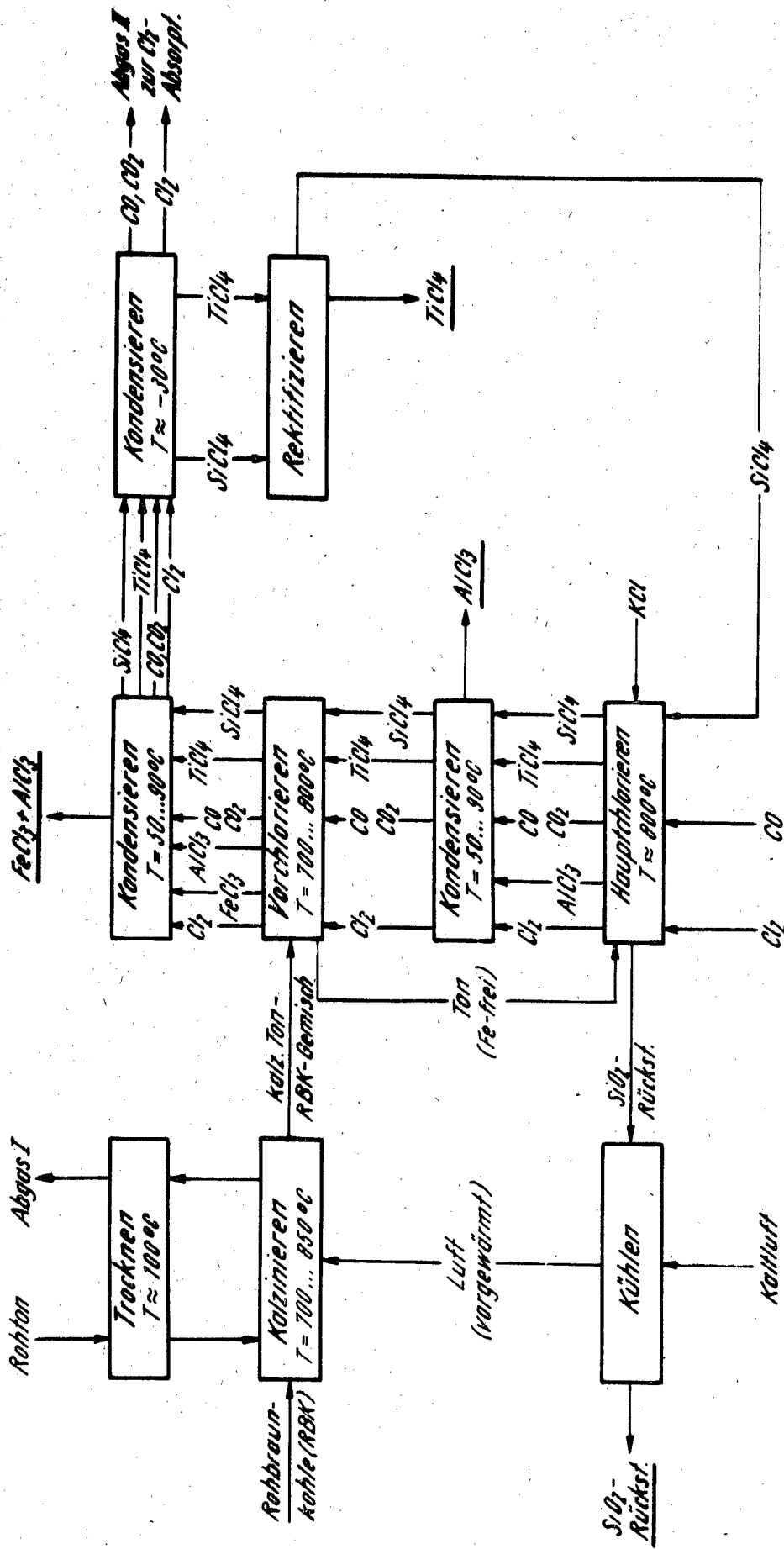


Fig. 1

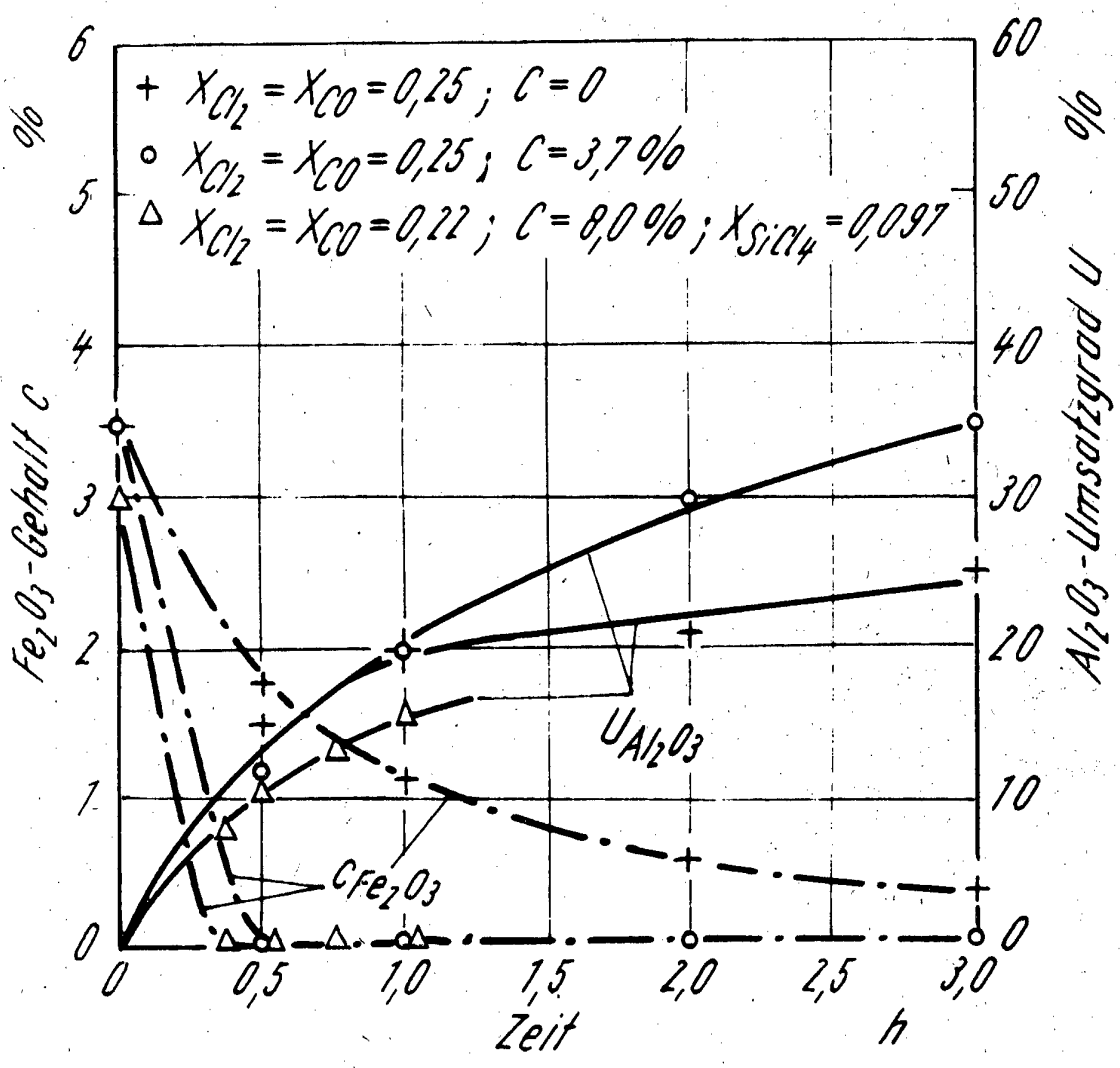


Fig. 2

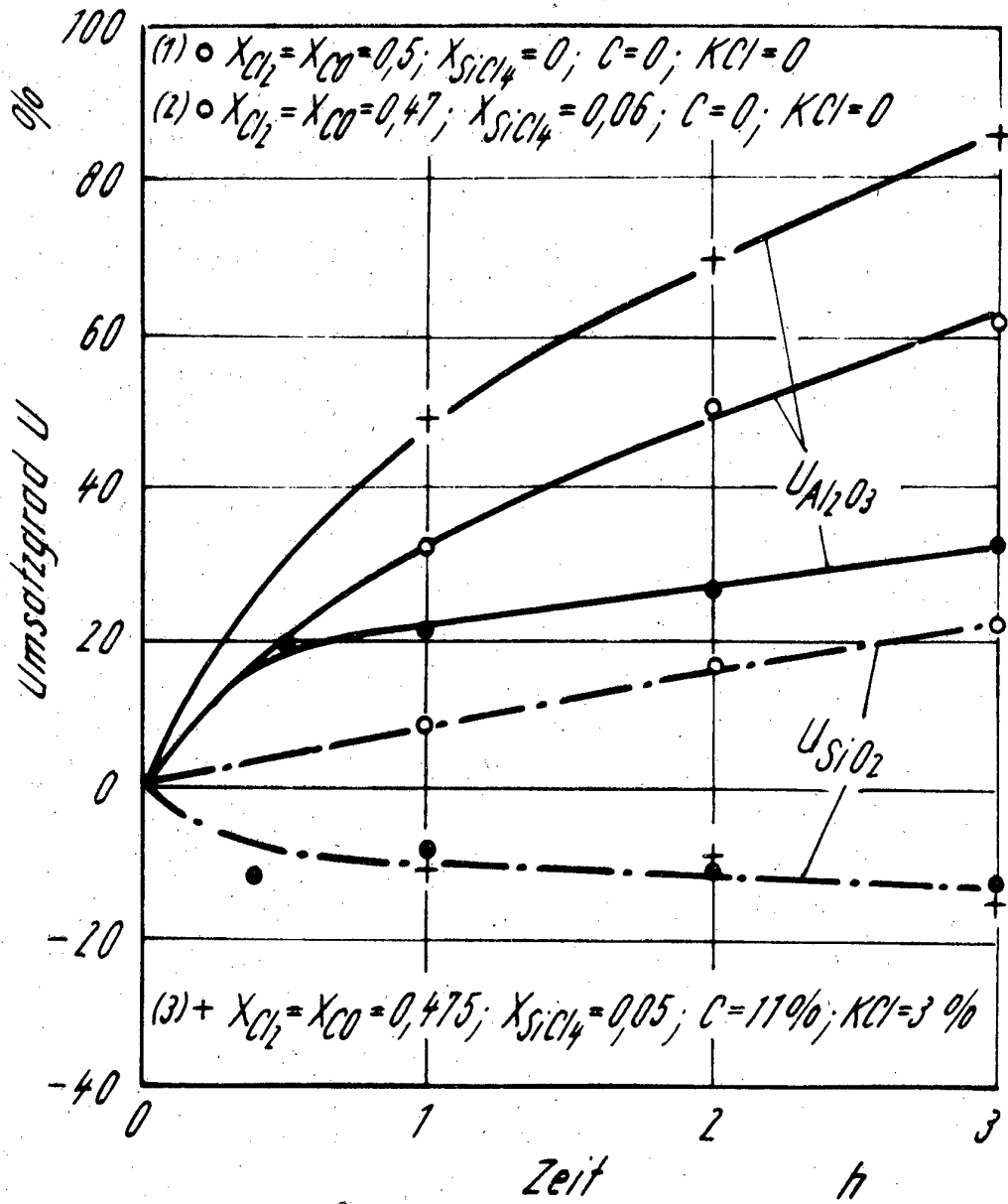


Fig. 3