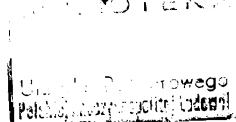


Warszawa, 17 lutego 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



CO 18 7/22



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24277.

Kl. 12 m, 7.

12 m, 7/28

Richard Stauffer
(Wiedeń, Austria).

Sposób ługowania materiałów zawierających tlenek glinu stężonym kwasem siarkawym.

Zgłoszono 8 lutego 1935 r.

Udzielono 15 grudnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 9 lutego 1934 r. (Austria).

Sposób ługowania materiałów zawierających tlenek glinu możliwie stężonym kwasem siarkawym w podwyższonej temperaturze, w celu otrzymania roztworów zawierających siarczyn glinu, a następnie — czystych związków glinu takich, jak np. tlenek lub siarczan, przez przeróbkę tych roztworów jest rzeczą znaną.

Wynalazek ma na celu zwiększenie intensywności procesu ługowania przez zachowanie szczególnych warunków pracy, jak również zwiększenie opłacalności procesu ługowania, a jednocześnie otrzymywanie szczególnie czystych roztworów związków glinu.

Jako produkt wyjściowy w sposobie według wynalazku można stosować wszel-

kiego rodzaju materiały zawierające tlenek glinu, o ile przy traktowaniu kwasem siarkawym dają one roztwory siarczynu glinu, zwykle jednak stosuje się czystsze gatunki glinki i bauksytu po uprzednim ich wyprażeniu.

Dane w literaturze dotyczące stężeń roztworów siarczynu glinu bardzo się różnią. Stężenie odpowiadające stanowi nasycenia siarczynu glinu w wodzie lub w kwasie siarkawym dotychczas nie zostało podane. W każdym razie wiadomo, że wynosi ono powyżej 100 g tlenku glinu w litrze. Te dane liczbowe nie zostały jeszcze stwierdzone z tej przyczyny, że roztwór pod koniec staje się masą półstałą, przypominającą żywicę. Z tego powodu wogó-

le praktycznie biorąc, nie może być mowy o stężeniu roztworu nasyconego.

Obserwacje tego swoistego roztworu tego materiału zawierającego tlenek glinu mają wielkie znaczenie, ponieważ ze sta- należy działaniem stężonego kwasu naj- pierw otrzymać taki roztwór nasycony, a dopiero po tym przez fizyczny proces roz- puszczania otrzymuje się z niego roztwór nadający się do użycia. Tłumaczy to nie- wielką szybkość rozpuszczania się mate- rialów zawierających tlenek glinu w kwa- sie siarkawym. Dane literatury wymienia- ją okres 20 godzin, jako czas trwania re- akcji przy otrzymywaniu 2,5% -owego roz- tworu. Z jednej strony stały, bezpostacio- wy roztwór nasycony tworzy warstwę po- wierzchniową, która utrudnia dostęp kwasu do materiału zawierającego tlenek glinu, z drugiej zaś strony roztwór ten rozpuszcza się w kwasie bardzo wolno. Szybkość ługo- wania, a tym samym jego rezultat ekono- miczny zależy wtedy w znacznej mierze od tego, czy można utrudnić powstawanie tej szkodliwej warstwy powierzchniowej, czy też przyspieszyć jej rozpuszczenie w kwa- sie.

Według wynalazku powstawaniu grubej warstwy powierzchniowej zapobiega się w

ten sposób, że powoduje się możliwie in- tensywne i ciągłe wzajemne ocieranie się ziarn podlegających ługowaniu stosując duży nadmiar materiału w porównaniu z ilością użytego kwasu, wskutek czego po- wstaje papkowata, gęsta mieszanina, w której poszczególne ziarna stykają się ze sobą bardzo ściśle i pod działaniem silne- go mieszańca energicznie ocierają się o siebie. Ta papka nie powinna być ani zbyt gęsta, ani zbyt rzadka, ponieważ w pierw- szym przypadku wskutek niedostatecznej wewnętrznej ruchliwości mieszaniny, a w drugim przypadku wskutek zbyt małego wzajemnego stykania wzajemne ocieranie się ziarn słabnie. W pewnych granicach re- guluje się to przez odpowiedni dobór szyb- kości mieszania. Poniższa tabela daje po- jęcie o charakterystycznych właściwościach zawiesiny glinki w wodzie. Dotyczy ona glinki wyprażonej o gęstości 2,6 i ciężarze właściwym w stanie sypkim 0,65 dokładnie zmielonej i zmieszanej z wodą. Każdemu składowi mieszaniny wyrażonemu w po- staci stosunku wagowych części wody do glinki odpowiada gęstość otrzymanej za- wiesiny, przy czym w krótkości zaznaczono jej właściwości.

Stosunek mieszaniny.	Gęstość.	Właściwości przy mieszaniu.
0,845	1,50	rwie się, zbiera się dookoła mieszańca
1,0	1,37	bardzo gęsta
1,30	1,25	mniej gęsta
1,78	1,20	początek stanu rzadszego
2,46	1,125	rzadka
3,24	1,10	wodnista, szybko osiada.

Z powyższej tabeli na pierwszy rzut oka można było by stwierdzić, że do nowe- go sposobu nadają się tylko zawiesiny o stosunku mieszaniny do 1,78. W praktyce jednak można jeszcze stosować z korzyścią mieszaniny o gęstości 1,2 do 1,125, co wed- ług powyższej tabeli odpowiada stosun-

kowi mieszaniny 1,78 do 2,46. Możliwość stosowania roztworów o tak małej gęsto- ści można wytłumaczyć zjawiskiem prze- mienia występującym podczas tego sposobu, które powoduje pewne zgęstnienie miesza- niny. Skoro wytwarza się zawiesinę drob- no zmielonej, prażonej glinki w wodzie i

pozostawia ją czas dłuższy w spokoju w stanie bardzo rozcieńczonym, wówczas osiada część papkowata, która po usunięciu klarownej cieczy wykazuje skład mieszaniny 1,30 — 1,0 (gęstość 1,25 — 1,37). Z tego powodu przy mieleniu przerabianego materiału cząstki drobniejsze, a więc bardziej nadające się do przeróbki, należy oddzielać przez szlamowanie od grubszych, przy czym przez pozostawienie mieszaniny do odstania się otrzymuje się jednocześnie mieszaninę odpowiednią do przeróbki.

Sposób według wynalazku dotyczy również przyspieszania procesu rozpuszczania na drodze chemicznej przez zastosowanie do rozpuszczania siarczynu glinu kwasu zawierającego już pewną ilość siarczynu glinu. Mianowicie, próby wykazały, że powstający na początku stały, nasycony roztwór siarczynu glinu szybciej rozpuszcza się w kwasie, który zawiera już pewną ilość rozpuszczonego siarczynu glinu. To katalityczne działanie rozpuszczonego siarczynu glinu należy przypisać temu, że lepkość reagującego kwasu znacznie wzrasta. Jak wiadomo, ciecz o znacznie różniącej się lepkości źle się ze sobą mieszają nawet w tym przypadku, gdy są całkowicie wzajemnie rozpuszczalne. Z tego powodu całkowite zmieszanie dwóch cieczy o niejednakowej lepkości uzyskuje się szybko przez mieszanie małych porcji cieczy ruchliwszej w cieczy bardziej lepkiej lub przez wyrównanie ich lepkości i następne zmieszanie. Chemiczne działanie zawartości siarczynu glinu w kwasie polega na zwiększeniu pęcznienia tlenku glinu pod działaniem kwasu. Wskutek obu tych działań zwiększa się wewnętrzne tarcie mieszaniny, a tym samym wzajemne tarcie poszczególnych ziarn, co również przyspiesza reakcję.

Niezależnie od wzrostu wydajności procesu ługowania zastosowanie znacznego nadmiaru stałego materiału daje jeszcze i tę korzyść, że aparat do ługowania może

pracować w ciągu długiego czasu. Jeśli aparat do ługowania jest zaopatrzony w odpowiednie pompy, do doprowadzania kwasu i tłoczenia roztworu, wówczas w celu nowego napełnienia zatrzymuje go się na czas krótki w stosunku do okresu roboczego, wskutek czego zastosowanie drugiego aparatu umożliwia pracę w sposób ciągły; oczywiście, zastosowanie kilku aparatów do ługowania daje odpowiednio lepsze wyniki. Opisany sposób umożliwia tedy jak najsprawniejsze wyzyskanie danej przestrzeni reakcyjnej w ciągu określonego czasu. Dotychczas przy wyrobie bardzo stężonych roztworów siarczynu glinu na 1 m³ przestrzeni reakcyjnej otrzymywano w ciągu godziny najwyżej 3 kg rozpuszczonego tlenku glinu, przy czym nieuniknione przerwy wskutek okresowego sposobu pracy nie zostały uwzględnione. Dzięki opisanemu postępowaniu otrzymuje się w sposób ciągły 4 kg rozpuszczonego tlenku glinu w ciągu 1 godziny na 1 m³.

Proces ługowania ma przebieg powolny. Z tej przyczyny szybkość przepływu cieczy w aparacie do ługowania jest niewielka. Skoro tedy zamiast kwasu zawierającego siarczyn glinu doprowadza się powoli czysty kwas, wówczas działanie mieszczy rozprawdzającego materiał jest jeszcze tak znaczne, że na materiał, praktycznie biorąc, działa tylko kwas zawierający siarczyn glinu, a więc wskutek dodania czystego kwasu nie następuje znaczniejsze zmniejszenie ilości działającego katalitycznie siarczynu glinu. Czystego kwasu należy jednak dodawać tylko pod jak najdokładniejszą kontrolą. Aparaty techniczne, a zwłaszcza pracujące w sposób ciągły, są przeważnie wyzyskiwane w taki sposób, aby szybkość dopływu nadawana cieczy za pomocą pomp ściśle odpowiadała szybkości reakcji. Jeżeli zamiast kwasu z dodatkiem siarczynu glinu działającym katalitycznie stosuje się kwas czysty, a mieszanie materiału nie odbywa się z

dostateczną szybkością, lub gdy z innych przyczyn w aparacie do ługowania następuje znaczniejsze gromadzenie się czystego kwasu, wówczas szybkość reakcji spada. Jeśli szybkość pracy pompy nie zostaje zmniejszona, może to spowodować co raz większe rozcieńczenie, a tym samym pozabawienie całej ciekłej masy jej wartości technicznej.

Jednym z warunków koniecznych opisanego sposobu jest zastosowanie stężonego kwasu siarkawego. Jak wiadomo, skroplony dwutlenek siarki jest cięższy od wody. Dzięki temu w każdym aparacie do ługowania o małej objętości można utrzymać fazę skroplonego dwutlenku siarki, wskutek czego utrzymuje się kwas siarkawy w odpowiednim stężeniu. Skroplony dwutlenek siarki nie bierze jednak udziału w reakcji; poza tym działa on szkodliwie, ponieważ zmniejsza użyteczną pojemność aparatu do ługowania.

Skoro w czasie pracy w aparacie nagromadziła się zbyt wielka ilość skroplonego dwutlenku siarki, to można ją zmniejszyć stopniowo przez doprowadzenie czystej wody lub rozcieńczonego kwasu, np. kwaśnych wód płuczkowych zawierających siarczyn glinu. Kwas niezbędny do reakcji można tedy w najprostszy sposób otrzymywać w samym aparacie do ługowania przez mieszanie ze sobą obydwóch składników ciekłych, przy czym jeden ze składników może być doprowadzany nieco później.

Gdy zaczyna się ługować surowiec zawierający tlenek glinu i pobiera stale próby do analizy, wówczas można stwierdzić, że rozpuszczalne w kwasie zanieczyszczenia rozpuszczają się o wiele prędzej, niż tlenek glinu, który ma być ługowany. Nawet trójtlenek żelaza, zbliżony chemicznie do tlenku glinu, można prawie całkowicie wylugować z tlenku glinu.

W sposobach dotychczas znanych, w których stosuje się kwas siarkawy w celu

wylugowania tlenku glinu z materiałów zawierających go oddzielano tlenek glinu od tlenku żelaza, zawartego w otrzymanych roztworach, dopiero pod koniec procesu przez wytrącanie tlenku glinu, który stanowi przeważnie produkt ostateczny, podczas gdy tlenek żelaza pozostawał w większej części w bezwartościowym roztworze. W przeciwieństwie do tego, według niniejszego sposobu prawie cała ilość tlenku żelaza oraz inne zanieczyszczenia, np. wapno, magnezja, przechodzą do roztworu, zanim rozpuści się znaczniejsza część całej ilości obecnego tlenku glinu. To zjawisko tłumaczy się w ten sposób, że dawniej stosowano zwykle tylko rozcieńczone roztwory kwasu siarkawego, przy czym, praktycznie biorąc, wcale nie powstawała warstwa powierzchniowa o znacznej lepkości nasyconego roztworu siarczynu glinu, wskutek czego tlenek glinu zachowywał się wobec kwasu prawie tak, jak tlenek żelaza, tak że nieco szybsze rozpuszczanie się tlenku żelaza nie mogło być wyzyskane do oddzielania żelaza od glinu.

W warunkach sposobu według wynalazku odmienne zachowanie się tlenku glinu i jego nasyconego roztworu o znacznej lepkości w przeciwieństwie do zachowywania się zanieczyszczeń takich, jak tlenek żelaza, wapno, magnezja i t. d., i ich nasyconych roztworów o dużej ruchliwości ujawnia się bardzo wyraźnie, tak iż zanieczyszczenia te rozpuszczają się szybko i prawie całkowicie w niewielkiej ilości użytej cieczy, zanim nastąpi przejście znaczniejszej ilości tlenku glinu z surowca do kwasu. Dzięki temu pierwszy ładunek kwasu może działać na świeży materiał aż do chwili, gdy jego zanieczyszczenia włącznie ze związkami żelaza w większej części rozpuszczą się w kwasie. Jeżeli większe straty tlenku glinu są dopuszczalne, a otrzymywane roztwory mają posiadać znaczny stopień czystości, wówczas można ten proces powtórzyć. Następnie, po zredukowa-

niū ciśnienia i przemyciu oraz po usunięciu pierwszego roztworu stosuje się do ponownego ługowania świeży kwas i proces prowadzi się aż do osiągnięcia stanu nasycenia, po czym roztwór usuwa się.

Jeżeli materiał wyjściowy zostaje przygotowany w powyżej opisany sposób, wówczas daje on bardzo czyste ługi, z których można bezpośrednio otrzymywać najczystsze związki tlenku glinu, co było dotychczas możliwe dopiero po ponownym rozpuszczeniu i wytrąceniu. Z drugiej strony, operacje te umożliwiają stosowanie surowców bardziej zanieczyszczonych bez obniżania opłacalności sposobu. Po opróżnieniu aparatu do ługowania i napełnieniu go nowym surowcem i przeprowadzeniu wstępnego oczyszczania aparat jest gotów do dalszej pracy. Można go wówczas użyć w powyżej opisany sposób oddzielnie lub też połączyć go z jednym lub kilkoma innymi aparatami tworząc układ o działaniu ciągłym.

Ponieważ okres roboczy aparatu do ługowania jest dłuższy od okresu przygotowawczego, więc przy użyciu dwóch aparatów zawartość tego z nich, który w danej chwili pracuje, nie zostaje jeszcze wyczerpana, gdy z drugiego można już otrzymywać roztwór gotowy do użytku. Podczas jednoczesnej pracy obydwóch aparatów aparat świeżo załadowany należy włączyć przed aparatem już wyzyskanym. Przy ciągłym sposobie pracy lepiej jest dobrać taką liczbę aparatów, żeby po wyładowaniu, ponownym załadowaniu, wstępnym potraktowaniu i włączeniu do miejsca doprowadzania kwasu jednego aparatu inny aparat był gotów do wyładowania. Dzięki temu przy stale utrzymywanym największym stężeniu kwasu na najbardziej wyzyskany materiał działa kwas o najmniejszej zawartości siarczynu glinu, przez co uzyskuje się najintensywniejszy wynik ługowania.

Do ługowania zanieczyszczeń, np. tlen-

ku żelaza, najlepiej jest stosować ciśnienie 15 — 25 atmosfer, natomiast przy ciągłej pracy, to jest wówczas, gdy w aparacie do ługowania otrzymuje się roztwory siarczynu glinu, najlepiej jest pracować w takich warunkach, żeby para kwasu siarkawego pozostawała stale w stanie nasycenia. Ciśnienie wskazywane manometrem nie podnosi się wtedy na stałe przy doprowadzaniu świeżych ilości dwutlenku siarki.

Roztwór siarczynu glinu zawarty jeszcze w już wyzyskanym aparacie można otrzymać przez wypłukanie go wodą, przy czym wody płuczkowe zawierające siarczyn glinu stosuje się (najlepiej) do przygotowywania świeżego kwasu.

Przy dalszej przeróbce roztworów znanymi metodami jest rzeczą korzystną utrzymywanie składu przerabianych roztworów pod względem zawartości siarczynu glinu, zanieczyszczeń oraz kwasu siarkawego na poziomie stałym unikając wahań. Do wyrównywania wahań stosuje się zbiornik, do którego przeprowadza się główną ilość rozpuszczonego dwutlenku siarki, a po skropleniu doprowadza się go ponownie do procesu.

Przykład. 650 kg glinki zawierającej po odpowiednim wyprażeniu 38% tlenku glinu rozpuszczalnego w kwasie siarkawym i składającej się z 54,15% SiO_2 i TiO_2 , 41,80% Al_2O_3 , 1,85% Fe_2O_3 , 0,90% CaCO_3 i MgCO_3 oraz 1,30% strat przy prażeniu umieszcza się w aparacie do ługowania odpornym na działanie kwasu i zaopatrzonym w mieszadło, które może intensywnie mieszać całkowitą zawartość użyteczną wynoszącą 1 000 litrów. Po dodaniu 650 litrów wody gorącej otrzymuje się gęstą papkę zajmującą objętość 950 litrów. Po zamknięciu aparatu pompuje się do niego skroplony dwutlenek siarki i w końcu ogrzewa parą pośrednią do 100°C uzyskując ciśnienie pary = 16 — 26 atm. W tych warunkach masę miesza się w ciąg-

gu dwóch — trzech godzin. Następnie zmniejsza się stopniowo ciśnienie odzyskując przy tym większą część kwasu siarkawego i rozpoczyna płukanie przy ciśnieniu około 2 atm. Wody płuczkowe zawierają całkowitą ilość wapna i magnezji w postaci rozpuszczalnych dwusiarczynów oraz około 80% tlenku żelaza w postaci siarczynu lub siarczamu. Podczas tego procesu traci się również 4 kg rozpuszczalnego tlenku glinu. Ponieważ 95% żelaza zawartego w surowcu zostaje w końcu rozpuszczone w kwasie siarkawym, więc w roztworach po całkowitym wyługowaniu stosunek tlenku glinu do tlenku żelaza wynosi 243 : 1,8, podczas gdy bez tego wstępnego oczyszczania stosunek ten wynosiłby 247 do 11,4. Stopień zanieczyszczenia roztworów w pierwszym przypadku wynosi 0,74%, a w drugim — 4,6%. Zawartość tlenku żelaza w roztworach zostaje tedy zmniejszona do 1/6.

Aparat do ługowania napełnia się ponownie kwasem siarkawym, po czym temperaturę reakcji podnosi się do około 100°C, a ciśnienie do 21 — 26 atm. Po 2 — 4-o godzinnym mieszanii można połączyć aparat za pomocą odpowiednich zaworów z trzema pozostałymi aparatami, które stale dają siarczyn glinu. Poprzednio jednak odłącza się czwarty aparat zawierający zużyty już materiał, częściowo zmniejsza się zawartą w nim ilość dwutlenku siarki, po czym zawarty w nim jeszcze roztwór odzyskuje się częściowo przez wyparcie go wodą. Rozcieńczone wody płuczkowe zbiera się oddzielnie; służą one do przygotowywania świeżego kwasu zawierającego 0,20 — 0,5% tlenku glinu.

Po przemyciu pozostałość po ługowaniu usuwa się i ponownie napełnia aparat.

Aparaty do wytwarzania siarczynu glinu pracują w temperaturze około 100°C i pod ciśnieniem 21 — 26 atm. Wskutek dużej zależności ciśnienia od temperatury ciśnienie np 17 lub 28 atm nie stanowi je-

szcze technicznie znaczniejszego odchylenia.

Na przykład, w ustalonym stanie na początku pracy aparat II zawiera 243 kg rozpuszczalnego tlenku glinu wstępnie potraktowanego w aparacie I, który zawierał przed traktowaniem 247 kg (Ia), po paru zaś godzinach traktowania według przykładu wyżej podanego już tylko 243 kg (Ib), aparat III — 145 kg, aparat IV — 74 kg, po ukończonym zaś ługowaniu: aparat II — 145 kg, III — 74 kg i IV — 25 kg rozpuszczalnego tlenku glinu. Te 25 kg traci się wraz z pozostałością. Wydajność wynosi tedy 90%. Okres roboczy wynosi w tym przypadku 18 godzin.

Poniższy schemat daje przegląd procesu;

Aparat	II	III	IV	Ia	Ib
0 godzin	243	145	74	247	
18 godzin	145	74	25		243

W ciągu 18 godzin do urządzenia napompowano 5 220 litrów kwaśnych wód odpadkowych zawierających 0,34% Al_2O_3 . W wodach tych oprócz tlenku glinu rozpuszcza się również 1 000 litrów skroplonego dwutlenku siarki. A więc, w ciągu 18 godzin do aparatów należy napompować co najmniej 1 000 litrów skroplonego dwutlenku siarki, aby reagujące roztwory nie stały się zbyt ubogie w dwutlenek siarki oraz by pozostawał zawsze pewien nadmiar.

Po usunięciu nadmiaru dwutlenku siarki przez przedmuchiwanie uzyskano powyżej przytoczoną ilość roztworu zawierającego 4,51% tlenku glinu. Ten roztwór można w znany sposób przerabiać dalej na czyste związki glinu.

Wydajność opisanego sposobu wynosi 4,04 kg Al_2O_3 na godzinę i 1 m³ chemicznie użytecznej pojemności.

Przez zmianę liczby pracujących aparatów od 1 do 4 i t. d. i czasu trwania re-

akcji lub ilości przerabianej cieczy przebieg pracy można dokładnie dostosować do stawianych w danym przypadku warunków.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób ługowania materiałów zawierających tlenek glinu stężonym kwasem siarkawym, znamienny tym, że do ługowania używa się kwasu zawierającego pewną ilość rozpuszczonego siarczynu glinu, przy czym stosuje się tyle materiału ługowanego, żeby wraz z kwasem tworzył gęstą papkową mieszaninę, którą miesza się stale i mocno, podczas gdy kwas stale się doprowadza, a wytwarzany roztwór — stale odprowadza.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że doprowadza się czysty kwas tak powoli, by, praktycznie biorąc, na materiał działał tylko kwas zawierający siarczyn glinu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że w każdym z użytych aparatów do ługowania oprócz fazy wodnej utrzymuje się niewielką ilość dwutlenku siarki w fazie skroplonej.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-

mienny tym, że kwas wytwarza się dopiero w aparatach do ługowania przez mieszanie wód zawierających siarczyn glinu ze skroplonym dwutlenkiem siarki lub przez niejednoczesne doprowadzanie tych składników.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że przed ługowaniem świeży materiał poddaje się działaniu kwasu pod ciśnieniem tak długo, aż większa część zanieczyszczeń włącznie ze związkami żelaza rozpuści się w kwasie, po czym zmniejsza się ciśnienie i przemywa oczyszczony surowiec.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że przy ciągłym sposobie pracy stosuje się zasadę przeciwprądu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że wahania składu otrzymanych roztworów wyrównywa się za pomocą zbiornika dodatkowego, z którego odpędza się główną ilość rozpuszczonego dwutlenku siarki i po skropleniu doprowadza ponownie do procesu.

Richard Stauffer.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.