

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 103422

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatkowy

do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 13.05.77 (P. 198121)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Int. Cl.<sup>2</sup> C01F 7/34

Int. Cl.<sup>3</sup> C01F 7/34

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.78

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Twórcy wynalazku: Andrzej Noworyta, Elżbieta Kosacka, Grażyna Mozol

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

## Sposób ciągłego odkrzemowywania roztworów glinianowych

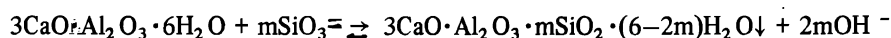
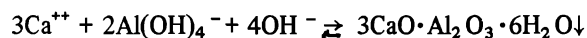
**Dziedzina techniki.** Przedmiotem wynalazku jest sposób głębokiego ciągłego odkrzemowywania roztworów glinianowych znajdujący zastosowanie przy otrzymywaniu wodorotlenku glinu.

**Stan techniki.** Roztwory glinianowe, szczególnie uzyskiwane na drodze ekstrakcji spieków, charakteryzują się zawartością krzemu. Udział oraz typ połączeń krzemowych zawartych w tych roztworach zależy od zawartości jonów glinianowych oraz od modułu kaustycznego roztworu. W przypadku, gdy glin wydzielany jest z roztworu w postaci osadu wodorotlenku, konieczne jest uzyskanie roztworu glinianowego o wysokim module krzemowym, to znaczy stosunku tlenu glinowego do tlenu krzemowego rzędu setek. Otrzymywane roztwory glinianowe mają zazwyczaj niższą wartość modułu krzemowego, co zmusza do stosowania procesu odkrzemowywania, najczęściej poprzez wiązanie krzemu w trudno rozpuszczalne związki.

Znane są sposoby odkrzemowywania roztworów glinianowych bez dodatku lub z dodatkiem substancji wiążącej krzem.

Pierwszy sposób stosowany jest dla roztworów o dużym stężeniu glinu. Usunięcie krzemu z roztworu przeprowadza się przez podwyższenie temperatury w celu wytrącenia osadu uwodnionego glinokrzemianu sodowego, którego rozpuszczalność maleje ze wzrostem temperatury. Proces prowadzi się w autoklawach w temperaturze od 150° do 250°C. Sposób ten charakteryzuje się małymi stratami glinu, jednakże w przypadku odkrzemowywania roztworów o średnich i niskich stężeniach glinu, nie zapewnia uzyskania odpowiednio wysokiego modułu krzemowego. Ponadto sposób ten wymaga stosowania ciśnień rzędu dziesiątek atmosfer, co wprowadza komplikacje ze względu na konieczność doboru stosowanej aparatury.

Drugi znany sposób polega na dodawaniu do roztworu zawiesiny wodorotlenku wapniowego, co prowadzi do następujących reakcji:



Przy dodawaniu do roztworu glinianowego uwodnionego glinianu trójwapniowego — nie zachodzi reakcja opisana w pierwszym równaniu. Sposób odkrzemowywania roztworów glinianowych poprzez wytrącanie

glinokrzemianów wymienionych związkami wapnia daje bardzo wysokie, rzędu setek i tysięcy wartości modułu krzemowego. Wielkość m wysycenia hydrogranatów krzemem zależy od składu roztworu, temperatury i czasu trwania procesu. Maksymalny stopień wysycenia nie przekracza 20%. Z wartością tą są bezpośrednio związane straty glinu koniecznego do wytworzenia hydrogranatu. Znany jest sposób realizacji tego procesu prowadzony w aparatach zbiornikowych z mieszadłami, do których okresowo doprowadza się roztwór poddawany odkrzemowywaniu oraz stosowaną do jego masy masę jednego z wymienionych związków wapnia. Po zakończeniu reakcji trwających z reguły nie krócej niż jedną godzinę, przerywa się mieszanie, a układ pozostawia do rozdziału faz na kilka godzin, po czym poszczególne fazy wypompowuje się z aparatu. Sposób ten ma charakter cykliczny. Wymaga budowy aparatów o bardzo dużych gabarytach, co utrudnia realizację procesu w skali wielkoprzemysłowej. Okresowy charakter pracy nie pozwala na utrzymanie jednakowych parametrów roztworu odkrzemowanego, co komplikuje dalszą jego przeróbkę.

W książce: Z.Orman: Produkcja tlenu glinowego, 1963., str. 198, przedstawiony jest sposób ciągłego odkrzemowania roztworów glinianowych w kaskadzie kilkunastu autoklawów połączonych szeregowo, przez które przepuszcza się zawieszinę odkrzemowywanego roztworu z dodatkiem mleka wapiennego przez czas około 3 godzin. Mieszanie roztworu zachodzi częściowo bezprzeponowo parą a częściowo wskutek stałego przepływu roztworu przez autoklawy.

**Istota wynalazku.** Przemiotem wynalazku jest sposób głębokiego ciągłego odkrzemowywania roztworów glinianowych poprzez wydzielanie glinokrzemianów wapniowych związkami wapnia w postaci wodorotlenku wapniowego lub uwodnionego glinianu trójwapniowego, w przepływie przy ciągłym mieszaniu i ciągłym rozdziale faz. Istota wynalazku polega na tym, że roztwór przeznaczony do odkrzemowywania przepuszcza się przez kaskadę stopni reakcyjnych, do których doprowadza się w sposób ciągły jeden z wymienionych związków wapnia. Ze znajdującego się na wyjściu z kaskady węzła rozdziału faz zawraca się strumień szlamu do pierwszego stopnia reakcyjnego kaskady, natomiast zawieszinę z tego stopnia rozdziela się najkorzystniej w hydrocyklonie, kierując przelew do drugiego stopnia reakcyjnego i odprowadzając szlam w sposób ciągły. Jest korzystne, gdy stożenie nadawy do hydrocyklonu utrzymuje się w granicach od 20 do 100 kg/m<sup>3</sup>, a temperaturę roztworów utrzymuje powyżej 90°C.

W celu maksymalnego zmniejszenia strat glinu celowe jest wprowadzenie do układu nie więcej niż 20 kg związków wapnia, w przeliczeniu na aktywny tlenek wapniowy na jeden kilogram krzemu, w przeliczeniu na dwutlenek krzemowy, zawartego w roztworze poddawany odkrzemowywaniu.

Sposób według wynalazku przebiega według przedstawionych w opisie stanu techniki równań chemicznych. Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że odebrany w urządzeniu do rozdziału faz szlam, zawracany do pierwszego zbiornikowego aparatu kaskady, w którym panuje najwyższe stężenie krzemu, wysyca się pełniej, przez co zmniejszają się straty glinu konieczne do wytworzenia uwodnionego glinianu trójwapniowego. Ponadto sposób zapewnia prowadzenie odkrzemowywania roztworów glinianowych w sposób ciągły, co prowadzi do uzyskiwania większej stabilności parametrów roztworu odkrzemowywanego oraz zmniejszenia gabarytów stosowanej aparatury, w porównaniu do znanej metody okresowej. Dzięki temu nadaje się on szczególnie dla instalacji wielkoprzemysłowych.

**Objaśnienie rysunku.** Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w dwóch przykładach wykonania zilustrowanych rysunkiem, przedstawiającym schemat technologiczny realizacji sposobu.

#### Przykłady realizacji.

**Przykład I.** Sposób opisany w pierwszym przykładowym rozwiązaniu dotyczy odkrzemowywania realizowanego za pomocą zawiesziny wodorotlenku wapniowego. Przeznaczony do odkrzemowywania roztwór 1 o składzie:

|                    |                           |
|--------------------|---------------------------|
| tlenek glinowy     | – 32,0 kg/m <sup>3</sup>  |
| wodorotlenek       | – 12,2 kg/m <sup>3</sup>  |
| węglan sodowy      | – 1,4 kg/m <sup>3</sup>   |
| dwutlenek krzemowy | – 0,308 kg/m <sup>3</sup> |

oraz temperaturze 95°C poddawany jest procesowi odkrzemowywania w kaskadzie utworzonej z trzech przepływowych zbiornikowych aparatów, pierwszego aparatu 2, drugiego aparatu 3 i trzeciego aparatu 4, wyposażonych w mieszadła 5. Do pierwszego aparatu 2 podawany jest w sposób ciągły roztwór 1, ciągły strumień 6 szlamu z odстойnika 7 znajdującego się na wyjściu z kaskady, zawierający 62 kg szlamu na jeden metr sześcienny odkrzemowywanego roztworu 1 oraz zawieszina 8 wodorotlenku wapnia zawierająca 2 kg aktywnego tlenu wapniowego na jeden metr sześcienny roztworu 1.

Zawieszina 9 odbierana z pierwszego aparatu 2 kierowana jest do hydrocyklonu 10 poprzez pompę 11.

Przelew 12 z hydrocyklonu 10 podawany jest do drugiego aparatu 3, do którego kierowana jest zawiesina 13 wodorotlenku wapniowego zawierająca 3,5 kg aktywnego tlenu wapniowego na jeden metr sześcienny roztworu 1. Wylew 14 z hydrocyklonu 10 zawierający 17 kg osadu na jeden metr sześcienny roztworu 1 wyprowadzany jest na zewnątrz instalacji.

Zawiesina 15 z drugiego aparatu 3 kierowana jest przez pompę 11 do trzeciego aparatu 4, do którego doprowadzana jest zawiesina 16 wodorotlenku wapniowego zawierająca 2 kg aktywnego tlenu wapniowego na jeden metr sześcienny roztworu 1. Zawiesina 17 z trzeciego aparatu 4 doprowadzana jest pompą 11 do odстойnika 7, na wyjściu z którego uzyskuje się sklarowany roztwór 18 o następującym składzie:

|                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| tlenek glinowy      | – 27,4 kg/m <sup>3</sup>  |
| wodorotlenek sodowy | – 22,9 kg/m <sup>3</sup>  |
| węglan sodowy       | – 1,4 kg/m <sup>3</sup>   |
| dwutlenek krzemowy  | – 0,016 kg/m <sup>3</sup> |

Stopień nasycenia m roztworu 17 wynosi 0,109, natomiast straty glinu 14,4%.

Przykład II. Sposób opisany w drugim przykładowym rozwiązaniu dotyczy odkrzemowywania realizowanego za pomocą zawiesiny uwodnionego glinianu trójwapniowego, w układzie analogicznym jak w pierwszym przykładzie. Przeznaczony do odkrzemowywania roztwór 1 ma identyczny skład jak w pierwszym przykładzie oraz tę samą temperaturę 95°C. Dane pozostałych czynników są następujące:

strumień 6 zawiera 62 kg szlamu na 1 m<sup>3</sup> roztworu 1

zawiesina 8 zawiera 4,5 kg uwodnionego glinianu trójwapniowego na 1 m<sup>3</sup> roztworu 1

zawiesina 13 zawiera 6,7 kg uwodnionego glinianu trójwapniowego na 1 m<sup>3</sup> roztworu 1

wylew 14 zawiera 17 kg osadu na 1 m<sup>3</sup> roztworu 1

zawiesina 16 zawiera 4,5 kg uwodnionego glinianu trójwapniowego na 1 m<sup>3</sup> roztworu 1.

Uzyskany na wyjściu z odстойnika 7 sklarowany roztwór 18 ma skład:

|                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| tlenek glinowy      | – 32,0 kg/m <sup>3</sup>  |
| wodorotlenek sodowy | – 12,2 kg/m <sup>3</sup>  |
| węglan sodowy       | – 1,4 kg/m <sup>3</sup>   |
| dwutlenek krzemowy  | – 0,016 kg/m <sup>3</sup> |

Stopień wysycenia m roztworu 17 wynosi 0,109 przy identycznych stratach glinu, niezbędnego do utworzenia wprowadzonej ilości uwodnionego glinianu trójwapniowego.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłego odkrzemowywania roztworów glinianowych poprzez wydzielanie glinokrzemianów wapniowych związkami wapnia w postaci wodorotlenku wapniowego lub uwodnionego glinianu trójwapniowego, w przepływie przy ciągłym mieszaniu i ciągłym rozdziale faz, przy czym roztwór przeznaczony do odkrzemowywania przepuszcza się przez kaskadę stopni reakcyjnych, do których doprowadza się w sposób ciągły jeden z wymienionych związków wapnia, z n a m i e n n y t y m, że ze znajdującego się na wyjściu z kaskady, węzła rozdziału faz zwraca się strumień szlamu do pierwszego stopnia reakcyjnego kaskady, natomiast zawiesinę z tego stopnia rozdziela się, najkorzystniej w hydrocyklonie, kierując przelew do drugiego stopnia reakcyjnego i odprowadzając szlam w sposób ciągły.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stężenie zawiesiny na wyjściu z pierwszego stopnia reakcyjnego utrzymuje się w granicach od 20 kg/m<sup>3</sup> do 100 kg/m<sup>3</sup>.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że temperaturę roztworów utrzymuje się powyżej 90°C.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do układu wprowadza się maksimum 20 kg związków wapnia, w przeliczeniu na aktywny tlenek wapniowy, na jeden kilogram krzemu, w przeliczeniu na dwutlenek krzemowy, zawartego w roztworze poddawany odkrzemowaniu.

