



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.07.77 (P. 199725)

Pierwszeństwo: 23.07.76 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.78

Opis patentowy opublikowano: 05.06.1982

Int. Cl.² C01F 7/32
C04B 35/10

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Henri Mercier, Joseph Cohen, Pierre Maurel

Uprawniony z patentu: Aluminium Pechiney, Lyon (Francja)

Sposób wytwarzania aglomeratów tlenku glinu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aglomeratów tlenku glinowego o dobrej wytrzymałości mechanicznej, o regulowanym uziarnieniu przeznaczonego zwłaszcza do wytwarzania glinu z tlenku glinu przez termoelektrolizę.

Przemysł otrzymywania tlenku glinowego i jego przekształcania w glin przez termoelektrolizę napotykał od dawna na poważne trudności. Pierwszą trudność stanowiły straty tlenku glinowego przez ulatywanie; trudność ta była odczuwalna przy manipulowaniu tym materiałem i jego stosowaniu w komorach do termoelektrolizy. W związku z tym było konieczne budowanie kosztownych instalacji do wychwytywania i odpylania.

Inna trudność dotyczyła wychwytywania niektórych cząsteczek zawartych w gazach odlotowych opuszczających komory do termoelektrolizy. Zapobiec temu można przez stworzenie bardzo dobrego kontaktu pomiędzy gazami odlotowymi i tlenkiem glinu na zasilania komór.

Stwierdzono, że aby absorpcja tych cząsteczek była zadowalająca konieczne jest, aby tlenek glinowy kontaktujący się z tymi gazami posiadał odpowiednią powierzchnię właściwą BET.

Ostatnia wreszcie trudność, która okazała się poważną, dotyczyła stwierdzonych zmian w uziarnieniu tlenku glinowego. Aby praca komór do termoelektrolizy nie była zakłócana przez zmiany uziarnienia korzystnie byłoby dysponować uziarnieniem wyraźnie nie zmieniającym się w czasie.

2

Celem wynalazku było opracowanie sposobu nadawania tlenkowi glinu postaci aglomeracyjnej szczególnie dogodnej dla termoelektrolizy, tak, aby było możliwe dysponowanie produktem, którego pożądane charakterystyki byłyby odtwarzalne, tzn. trwałe w czasie.

Dla znalezienia rozwiązania tych niedogodności proponowano w literaturze fachowej liczne metody aglomeracji tlenku glinu.

Pierwsza z zaproponowanych metod polegała na mechanicznej aglomeracji pasty uzyskanej przez zmieszanie tlenku glinowego „Bayer” i odpowiedniego środka wiążącego, którym mógł być roztwór kwaśny soli glinowych takich jak na przykład, azotan glinu, czy stearynian glinu.

Po aglomeracji przez wytłaczanie, przez ubijanie lub za pomocą dowolnego sposobu mechanicznego granulki poddawano kalcynowaniu. Procesy takie były kosztowne i dawały produkty granulowane zanieczyszczone nie tylko niewielką ilością Na_2O pochodzącego z samego sposobu Bayera, lecz także środkiem wiążącym lub tym co z niego zostało po obróbce cieplnej.

W rezultacie zaproponowano ulepszony sposób opisany w francuskim opisie patentowym nr 2267982. Sposób ten polegał na wytwarzaniu aktywnego tlenku glinu aglomerowanego, z zastosowaniem jako surowca wodzianu glinu otrzymanego sposobem Bayera, przez ubijanie aż do ciężaru objętościowego 2,20 g/cm³ uwodnionego tlenku glinu po-

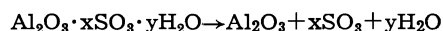
chodzącego z traktowania alkalicznego boksytu po którym następuje granulowanie a następnie rozkład termiczny. Materiał aglomerowany zawierał 34% wody konstytucyjnej.

Surowiec ten, który zawierał niewielką ilość zanieczyszczeń, zwłaszcza zanieczyszczeń sodowych, poddawano najpierw wysuszeniu dla usunięcia wody impregnacyjnej, a następnie ubijaniu, bez dodatku czynnika wiążącego przez przepuszczanie go w sposób ciągły pomiędzy dwoma cylindrami, pomiędzy którymi ustalano pożądane ciśnienie. Tak otrzymaną ciągłą taśmę rozdrabniano do pożądanych rozmiarów i rozdrobnioną poddawano typowemu termicznemu zabiegowi aktywacji.

Jednakże sposoby zaproponowane do chwili obecnej dotyczyły aglomeracji uwodnionego tlenku glinu pochodzącego zasadniczo z trawienia boksytu sposobem Bayera. Oprócz wymienionego procesu zasadowego istnieje jednakże proces kwaśny polegający na trawieniu wyjściowej rudy H_2SO_4 stanowiący ważne stadium przejściowe w otrzymywaniu czystego tlenku glinowego, polegające na przekształceniu tlenku glinowego z rudy w uwodniony siarczan glinowy o wzorze ogólnym $Al_2O_3 \cdot xSO_3 \cdot yH_2O$, w którym x i y mogą zmieniać się w szerokich granicach, lecz odpowiadają znanym siarczanom, należącym do grupy składającej się z uwodnionych siarczanów glinu kwaśnych, zasadowych i obojętnych, przy czym na ogół x ma wartość od 0,5—5, zaś wartość y wynosi 0—18.

Było więc pożądane opracowanie aglomeracji tlenku glinowego otrzymanego przez termiczny rozkład uwodnionych siarczanów glinowych. Prowadząc badania w tej dziedzinie, stwierdzono, że jest możliwe wytworzenie granulki tlenku glinowego o dobrej wytrzymałości mechanicznej, o uziarnieniu dającym się regulować, z uwodnionego siarczanu glinowego niekompletnie rozłożonego.

Ponadto okazało się możliwe uregulowanie rozkładu termicznego wymienionego uwodnionego siarczanu, zachodzącego według równania:



przez taką zmianę czasów i temperatur aby otrzymać przejściowy produkt siarczanowy, uwodniony i niecałkowicie rozłożony.

Gdy rozkład uwodnionych siarczanów glinowych jest pełny, otrzymany tlenek glinowy ma zazwyczaj postać bardzo drobnych cząstek podatnych na ulatywanie i sposób jest równocześnie obciążony licznymi niedogodnościami opisanymi wcześniej.

Według wynalazku, aglomerowany tlenek glinu otrzymuje się przez ubicie produktu przejściowego pochodzącego z niepełnego rozkładu co najmniej jednego uwodnionego siarczanu glinowego o wzorze $Al_2O_3 \cdot xSO_3 \cdot yH_2O$ zawierającego 1—15% wagowych siarki wyrażonej w SO_3 , a następnie granulowanie produktu ubitego i obróbkę cieplną produktu granulowanego do osiągnięcia ciężaru nasypowego granulowanego tlenku glinu w zakresie 0,7—14,5 kg/dcm³.

Produkt przejściowy do ubijania otrzymuje się podczas termicznego niepełnego rozkładu uwodnio-

nego siarczanu glinowego pochodzącego, na przykład, z trawienia kwasem siarkowym rudy krzemowo-glinowej w taki sposób, by zawartość siarki wyrażona w SO_3 mieściła się w zakresie pomiędzy 1%—15%, korzystniej pomiędzy 3%—12%.

Produkt przejściowy jest zazwyczaj ubijany w stanie suchym. Stwierdzono jednakże, że wprowadzenie pewnej ilości wody do produktu do ubijania, nie przekraczającego 15% wagowych wymienionego produktu, nie wpływa na charakterystyki końcowe aglomeratów tlenku glinu.

Tak zdefiniowany produkt przejściowy jest więc poddawany procesowi aglomeracji, który przykładowo zilustrowano na załączonym rysunku.

W pokazanym procesie produkt przejściowy „P.I”, zmagazynowany w A, wprowadza się przewodem 1 do mieszalnika B, który równocześnie otrzymuje przewodem 6 frakcję składającą się z produktów granulowanych o wymiarach mniejszych od pożądanych.

Następnie wprowadza się go przez 2 do urządzenia C gdzie prowadzi się ubijanie sposobem ciągłym. Urządzenie C zawiera element prasujący, którym może być, na przykład, cylindryczny ubijak typu konwencjonalnego połączony z elementem do wstępnego ubijania. Ciśnienie ubijania wynosi co najmniej 0,5 tony na centymetr liniowy na szerokość cylindrów. Od tego momentu ubity produkt ma postać ciągłej taśmy, którą rozdrabnia się z grubszą na wyjściu z ubijania i którą doprowadza się przez 3 do granulatora D gdzie prowadzi się rozdrabnianie do pożądanych wymiarów. Rozdrabnianie to prowadzi się za pomocą urządzeń znanego typu, takich jak wałki kolczaste, kruszarki szczękowe, młyny bijakowe, itp.

Granulki pochodzące z rozdrabniania D kieruje się przewodem 4 do strefy segregacji E, gdzie zachodzi ich podział na przynajmniej trzy frakcje „α”, „β” i „γ” o różnych wymiarach.

Jako frakcja „α” zgromadzone są granulki których wymiary są zawarte w przedziale miar pożądanym przez późniejszego użytkownika. Frakcję tę prowadzi się przewodem 7 do pieca F znanego typu gdzie zachodzi obróbka cieplna w temperaturze potrzebnej do otrzymania tlenku glinowego o pożądanych właściwościach.

Frakcję „β” składającą się z granulek o za małych wymiarach transportuje się przewodem 6 do mieszalnika B w celu powtórnego jej wprowadzenia do procesu.

Frakcję „γ” która stanowi granulki o za dużych wymiarach, transportuje się ją drogą 5 do granulatora D, w którym prowadzi się nowe rozdrabnianie, a następnie wprowadza ponownie drogą 4 do strefy segregacji E.

Po obróbce cieplnej w F, frakcję „α” zbiera się w G do użytkowania.

Urządzenie C do ubijania w sposób ciągły może być zastąpione przez prasę do pastylkowania, w której ciśnienie ubijania jest co najmniej równe 200 kg/cm².

Produkt pastylkowany wprowadza się następnie do granulatora, po czym prowadzi cykl przerobowy opisany poprzednio.

Po przeprowadzeniu obróbki cieplnej, aglomeraty tlenku glinowego otrzymane bez udziału jakiegokolwiek środka wiążącego posiadają charakterystyki fizyczne szczególnie interesujące, a ponadto zachowują uziarnienie regularne, dające się regulować według życzenia użytkownika zaś ogólna zawartość siarki wyrażona w SO_3 jest niższa od 1%.

Ponadto, ich powierzchnia właściwa BET, mierzona absorpcją azotu według normy francuskiej AFNOR XII-621, mieści się w granicach pomiędzy 2 m^2/g , a 150 m^2/g w zależności od warunków obróbki cieplnej.

I wreszcie, aglomeratory tlenku glinowego otrzymanego sposobem według wynalazku wykazują dobrą wytrzymałość na ścieranie, która objawia się dobrą wytrzymałością ziarn na rozkruszenie przy wstrząsach termicznych i mechanicznych.

Według wynalazku, można również otrzymać znanymi sposobami aglomeratory o kształcie ściśle określonym. Na przykład, przez mielenie pod ciśnieniem, wytłaczanie itp., co pozwala na wytworzenie, na przykład, kuleczek o różnych wymiarach, cylinderek pełnych lub wydrążonych, płytek, rowkowych kół pasowych, zwrotnych „diabolo”, itp., których późniejszą obróbkę cieplną w uzyskanej formie prowadzi się według cyklu termicznego wybranego i wyznaczonego przez późniejsze zastosowania kształtek.

Wynalazek został poniżej zilustrowany przykładami realizacji procesu.

Przykład I Przeprowadzono przy różnych ciśnieniach pastylkowanie produktów przejściowych zawierających 3,8—5,4 i 11,9% wagowych siarki wyrażonej w SO_3 i pochodzących z niepełnego rozkładu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.

Ubijanie prowadzone za pomocą prasy hydraulicznej, w której zmieniano ciśnienie od 400 kG/cm^2 do 3000 kG/cm^2 .

Pastylki miały średnicę około 24 mm i zmienną grubość od 2 mm do 6 mm, w zależności od ilości wprowadzonego produktu przejściowego.

Tak otrzymane pastylki kalcynowano następnie w temperaturze 1050°C w piecu muflowym ogrzewanym stopniowo, przy szybkości wzrostu temperatury 5°C/minutę.

Charakterystyki fizyczne pastylek po obróbce cieplnej podano w tabeli 1.

Powierzchnię BET mierzono absorpcją azotu według normy francuskiej AFNOR XII-621.

Próbę rozerwania pastylek prowadzono oznaczając spadanie kulki stalowej o średnicy 18,25 mm i wadze 24,80 g w rurze szklanej o średnicy 20 mm. Kulka uderzała w środek pastylki. Stosowano rury szklane o wysokości wzrastającej aż do momentu, gdy jedno uderzenie kulki powodowało rozbicie pastylki.

Przykład II Dla wykazania, że obecność wody nie zakłóca własności mechanicznych konfekcjonowanych pastylek, produkt przejściowy nawilżano w ilości 5%, 7% i 15% wagowych wody.

Po homogenizacji próbki, prowadzono ubijanie za pomocą takiej samej prasy hydraulicznej jak w przykładzie I.

Pastylki miały średnicę około 24 mm i grubość 3—5 mm, w zależności od ilości wprowadzonego produktu przejściowego.

Po wysuszeniu w temperaturze 110°C pastylki kalcynowano w różnych temperaturach w piecu muflowym ogrzewanym stopniowo przy szybkości wzrostu temperatury 5°C/minutę.

Charakterystyki fizyczne pastylek po obróbce cieplnej podano w tabeli 2.

Przykład III Pastylki otrzymane poprzednio przez pastylkowanie produktu przejściowego, zawierającego 5,4% siarki w przeliczeniu na SO_3 , pod ciśnieniem 3000 kG/cm^2 kalcynowano w temperaturze 1300°C w piecu muflowym ogrzewanym stopniowo przy szybkości wzrostu temperatury 5°C/minutę i utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Powierzchnia BET wyniosła wówczas 3 m^2/g . Wysokość spadania kulki powodująca rozerwanie pastylek wynosiła około 5 cm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aglomeratów tlenku glinu o dużej odporności mechanicznej i regulowanym uziarnieniu z uwodnionego siarczanu glinu o wzorze $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, w którym x oznacza liczbę 0,5—5 zaś y liczbę 0—18, przez ubijanie glinowego produktu przejściowego, granulowanie przez rozdrabnianie produktu ubitego i następną obróbkę termiczną, **znamienny tym**, że przeprowadza się niekompletny rozkład termiczny siarczanu do osiągnięcia zawartości siarki wyrażonej w SO_3 1—15%

Tabela 1

Produkt przejściowy Zawartość S wyrażona w SO_3 w % wagowych	Ciśnienie pastylkowania w kG/cm^2	Powierzchnia BET w m^2/g po obróbce cieplnej	Średni ciężar nasypowy po obróbce cieplnej	Test ścierania, wysokość spadania kulki w cm powodująca rozerwanie
11,9	3000	107	0,83	8—10
3,8	3000	104	1,17	8—10
5,4	800	95	0,88	8—10
5,4	400	100	0,7	5

Tabela 2

Produkt przejściowy Zawartość S wyrażona w SO ₃ w % wagowych	Zawartość H ₂ O wyrażona w % wagowych	Ciśnienie pastylkowania w kG/cm ²	Powierzchnia BET w m ² /g po obróbce cieplnej	Średni ciężar po obróbce cieplnej	Test ścierania. Wys. opadania kulki w cm powodująca rozerwanie
11,9	5	5000	105	1,45	8—10
3,8	7	1000	100	1,00	5
3,8	7	2000	98	1,32	8—10
3,8	7	3000	102	1,39	8—10
3,8	15	2000	95	1,33	5

wagowych, korzystnie 3—10%, następnie produkt przejściowy ubija się i wypala do osiągnięcia ciężaru nasypowego granulowanego tlenku glinu w zakresie 0,7—14,5 kg/dcm³.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ubijaniu poddaje się produkt nawilżony ilością wody nie przekraczającą 15% wagowych na produkt.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt przejściowy ubija się pod ciśnieniem wynoszącym co najmniej 200 kG/cm² w trakcie pastylkowania.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt przejściowy ubija się w sposób ciągły pomiędzy dwoma cylindrami wywierającymi pomiędzy sobą siłę nacisku co najmniej 0,5 tony/cm liniowy szerokości cylindrów.

5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że ubity produkt przejściowy granuluje się przez rozdrabnianie i segreguje do uzyskania pożądanego uziarnienia.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę cieplną prowadzi się w temperaturze co najmniej 1500°C.

