

Warszawa, 21 grudnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



CO 1 f 7/20

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22314.

Kl. 12-m, 6-

12 m, 7/20

Vereinigte Aluminium-Werke Aktiengesellschaft
(Lausitz, Niemcy)
i Th. Goldschmidt A.-G.
(Essen-Ruhr, Niemcy).

Sposób wytwarzania czystego wodorotlenku glinu.

Zgłoszono 8 czerwca 1934 r.

Udzielono 26 października 1935 r.

Pierwszeństwo: 8 czerwca 1933 r. dla zastrz. 1—4; 20 września 1933 r. dla zastrz. 5—6 (Niemcy).

Przy przeróbce gliny i podobnych minerałów na tlenek glinu przy pomocy kwasów zapomniano dotychczas naogół, iż gliny zawierają szereg drobnych zanieczyszczeń, które przez kwasy zostają mniej lub więcej rozpuszczone. Głównie chodzi tu o tlenki chromu, wanadu, tytanu i fosforu. Jeśli nie zastosuje się specjalnych środków ostrożności, powyższe substancje wydzielają się łatwo wraz z tlenkiem glinu. Przy przeróbce tlenku glinu na glin zanieczyszczenia przechodzą do metalu, wskutek czego metal do pewnych celów staje się mniej przy-

datny, gdyż powyższe zanieczyszczenia np. zmniejszają znacznie elektryczne przewodnictwo glinu.

W myśl wynalazku niniejszego czysty wodorotlenek glinu z gliny i podobnych minerałów, zawierających krzemionkę, jak kaolinu, leucytu i innych, można otrzymać w ten sposób, że minerały w stanie wyprażonym rozkłada się znanym sposobem rozcieńczonym kwasem siarkawym, poczem z klarownego roztworu, oddzielnego od nierozpuszczalnej krzemionki, otrzymuje się surowy tlenek glinu, który

znany sposób rozpływa się w ługu potasowcowym, a następnie roztwór po oddzieleniu od zanieczyszczeń przerabia się na czysty wodorotlenek glinu. Surowy tlenek glinu otrzymuje się najlepiej w taki sposób, iż roztwór siarczynu glinu rozkłada się przez ogrzewanie lub przepuszczanie pary, przyczem otrzymuje się surowy wodorotlenek glinu, zawierający SO_2 . Uchodzący kwas siarkawy można odzyskać i ponownie zastosować do niniejszego procesu. Surowy wodorotlenek glinu, zawierający SO_2 , zostaje odsiarczony przez prażenie lub gotowanie z roztworami soli i w ten sposób otrzymany surowy tlenek glinu rozpływa się przez traktowanie ługiem sodowym, przyczem po wydzieleniu czystego wodorotlenku glinu pozostały glinian może być bez wyparowania użyty ponownie do procesu. Kwas siarkawy, uchodzący przy prażeniu, również może być użyty ponownie w procesie. Pozostałe ewentualnie jeszcze w surowym wodorotlenku glinu resztki związków siarki mogą być usunięte środkami zasadowymi. W celu unieszkodliwienia związków żelaza, zawartych jeszcze ewentualnie w surowym wodorotlenku glinu, w myśl wynalazku surowy wodorotlenek glinu rozpływa się w ługu potasowcowym przy dostępie powietrza, aby związki żelaza uległy utlenieniu. Dzięki opisanemu procesowi, do wyrobu tlenku glinu można stosować najtańszy surowiec, t. j. glinę, najtańszy środek rozkładający w postaci SO_2 i pomimo tego otrzymywać produkt o najwyższej czystości, podobny do tlenku glinu Bayera.

Jest rzeczą znaną rozkładanie wypalanej gliny rozcieńczonym kwasem siarkawym pod ciśnieniem lub bez ciśnienia. Po usunięciu pozostałej krzemionki otrzymuje się klarowny roztwór siarczynu glinu. Pewną trudność przedstawia wytworzenie z tego roztworu siarczynu glinu surowego tlenku glinu, zawierającego możliwie najmniej SO_2 .

Do tego celu zastosować można, jak wspomniano powyżej, dwa sposoby:

1. Roztwór siarczynu glinu rozkłada się parą wodną, stosując rozcieńczony roztwór siarczynu i nadmiar pary, dzięki czemu otrzymuje się od razu uwodniony surowy tlenek glinu, zawierający mało siarki. Przez dłuższe gotowanie tego roztworu można jeszcze obniżyć zawartość siarki. Dobre rezultaty daje postępowanie, według którego wodorotlenkowi glinu pozwala się osiąść, usuwa roztwór nad osadem i następnie surowy wodorotlenek gotuje się ze stężonym roztworem soli, np. z chlorkiem sodu lub wapnia. Przez podwyższanie punktu wrzenia roztworu przyspiesza się znacznie usunięcie kwasu siarkawego z osadu. Nieznaczne ilości kwasu siarkawego, pozostałe w surowym wodorotlenku glinu, można usunąć przy pomocy ługu żrącego, sody lub amonjaku. Amonjak z roztworu można odzyskać znanym sposobem przez destylację. Następnie, tlenek glinu rozpływa się w ługu sodowym lub w roztworze glinianu, podobnie jak bauksyt w procesie Bayera, i z roztworu otrzymuje się znanym sposobem najczystszy tlenek glinu.

2. Roztwór siarczynu glinu rozkłada się znanym sposobem w temperaturze ponad $65^{\circ}C$, najlepiej między 75° i $95^{\circ}C$. Powstały dzięki temu surowy wodorotlenek glinu, zawierający SO_2 , w szczególności jednoczasowy siarczyn glinu, sący się i praży w temperaturze poniżej $900^{\circ}C$, najlepiej w 450° — $550^{\circ}C$. Okazało się przytem, iż obecność gazów obojętnych albo redukujących wpływa bardzo korzystnie, ponieważ zapobiega utlenianiu się kwasu siarkawego i ewentualnie redukuje już utworzony siarczyn. Powyższy sposób ma tę zaletę, iż otrzymuje się tlenek glinu, który w ługu sodowym rozpływa się łatwiej niż wszelkie dotychczas znane techniczne tlenki glinu, można go bowiem rozpływać w ługach, utrzymując temperaturę w granicach 20° — 60° i nie stosując ciśnienia, jak to

ma miejsce w procesie Bayera. Dzięki temu, roztworu glinianu nie potrzeba zagęszczać, jak w procesie Bayera; ponadto ługów nie potrzeba ogrzewać do wyższych temperatur, jak przy użyciu autoklawu.

Przed rozpuszczeniem surowego tlenku glinu w ługu sodowym resztki związków siarkowych można usunąć środkami alkalicznymi.

Dla bliższego wyjaśnienia podaje się dwa przykłady wykonania:

Przykład I. Z klarownego roztworu wypalanej gliny w rozcieńczonym kwasie siarkawym, zawierającego 30 g Al_2O_3 i 120 g SO_2 w 1 litrze, wytrącono przez hydrolizę, np. przegrzaną parę wodną, surowy uwodniony tlenek glinu, zawierający na 100 części wagowych tlenku glinu 28 części wagowych SO_2 , który po odpędzeniu głównej ilości SO_2 przez gotowanie wykazywał skład następujący:

22.62% Al_2O_3 , 0.51% SO_2 , 0.04% Fe_2O_3 ,
0.01% TiO_2 , 0.006% Cr_2O_3 , 0.005% V_2O_5 ,
0.08% SiO_2 .

Powyższy surowy tlenek glinu rozpuszcza się następnie znanym sposobem w roztworze glinianu z procesu Bayera w 20 — 60°C, podobnie jak przy przeróbce bauksytu.

Przykład II. Z roztworu siarczynu glinu o składzie: 33,5 g Al_2O_3 i 250 g SO_2 w 1 litrze wody, zawierającego jako zanieczyszczenia na 100 części Al_2O_3 7.5 części Fe_2O_3 , 0.54 części SiO_2 , 0.19 części P_2O_5 , 1.0 część SO_3 , 0.057 części TiO_2 , 0.023 części Cr_2O_3 , 0.043 części V_2O_5 , otrzymano przez hydrolizę surowy uwodniony tlenek glinu, zawierający 25,5% Al_2O_3 i 30.6% SO_2 . Produkt powyższy na 100 części Al_2O_3 zawierał 0.16 części Fe_2O_3 , 0.024 części SiO_2 , 0.20 części P_2O_5 , 1.4 części SO_3 , 0.050 części TiO_2 , 0.024 części Cr_2O_3 , 0.046 części V_2O_5 . Powyższy produkt przez ogrzewanie do 550°C pozbawiono w znacz-

nym stopniu wody i SO_2 , przyczem otrzymano pozostałość o następującym składzie: 88.8% Al_2O_3 , 2.7% SO_3 , 0.3% SO_2 , ponadto zanieczyszczenia: TiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , jak w pierwotnym uwodnionym produkcie, oraz nieco wody.

Przez odwadnianie w 550°C z przepuszczaniem wodoru otrzymano następujący produkt: 90.4% Al_2O_3 , 0.93% SO_3 , 0.35% SO_2 . Odwodniony produkt rozpuszczono w ługu sodowym, przyczem zanieczyszczenia, jak żelazo, tytan i chrom, pozostały nierozpuszczone. Po przesączeniu otrzymano z roztworu glinianu czysty uwodniony tlenek glinu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania czystego wodorotlenku glinu, wolnego głównie od żelaza, krzemu, tytanu, chromu, wanadu i t. d., przez rozpuszczanie gliny i podobnych minerałów krzemionkowych, zawierających tlenek glinu, w kwasie i następne traktowanie wytworzonego surowego tlenku glinu ługiem sodowym, znamienny tem, że otrzymany przez rozpuszczenie w kwasie siarkawym roztwór odsączony rozkłada się przez ogrzewanie, odsącza surowy wodorotlenek glinu, zawierający SO_2 , i poddaje procesowi odsiarczania, poczem surowy tlenek glinu rozpuszcza się przez traktowanie go ługiem sodowym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że rozkład otrzymanego roztworu odsączonego przeprowadza się w temperaturach powyżej 65°C, przeważnie pomiędzy temperaturami 75° i 95°C, a powstały surowy wodorotlenek glinu, zawierający SO_2 , w szczególności jednozasadowy siarczyn glinowy odsiarcza się w temperaturach poniżej 900°C, przeważnie pomiędzy 450° — 550°C.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że roztwór rozkłada się przez przepuszczenie pary.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że odsiarczanie surowego wodorotlenku glinowego przeprowadza się przez ogrzanie go w roztworach soli.

5. Sposób według zastrz. 1 do 4, znamienny tem, że surowy tlenek glinu zapomocą środków zasadowych uwalnia się od pozostałych związków siarkowych.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że rozpuszczenie surowego odsiarczonego tlenku glinu w rozwodnio-

nym ługu sodowym przeprowadza się w niskich temperaturach, przeważnie między 20° — 60°C , przy zwykłym ciśnieniu jak również przy dostępie tlenu.

Vereinigte
Aluminium - Werke
Aktiengesellschaft.
Th. Goldschmidt A. - G.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.