



# PATENTSCHRIFT 143 595

**Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>3</sup>

(11)	143 595	(44)	03.09.80	3(51)	C 01 F 7/20
(21)	AP C 01 F / 212 965	(22)	17.05.79		
(31)	78 15369	(32)	18.05.78	(33)	FR

---

(71) siehe (73)

(72) Cohen, Joseph; Adjemian, Alain, FR

(73) Aluminium Pechiney, Lyon, FR

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

---

(54) Verfahren zur Gewinnung von reinem Aluminiumoxid

---

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Gewinnung von sehr reinem Aluminiumoxid aus Verunreinigungen enthaltenden Aluminiumerzmitteln eines sauren Aufschlusses. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt den salzsauren Aufschluß des Erzes in der Wärme, die Trennung des Aufschlußrückstandes und der Aufschlußflüssigkeit, Waschen des Aufschlußrückstandes, Konzentration der Aufschlußflüssigkeit zur Ausfällung von  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Kalzination dieses Chlorids und die Rückführung der benutzten Flüssigkeiten in einem Kreislauf.

Verfahren zur Gewinnung von reinem Aluminiumoxid

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Gewinnung reinen Aluminiumoxids, das in neuer Kombination den salzsauren Aufschluß von Verunreinigungen enthaltenden Aluminiumerzen mit nachfolgender Konzentrationsbehandlung der sich beim Aufschluß ergebenden Flüssigkeit, die Ausfällung des größeren Teils von Aluminiumchloridhexahydrat und seine Abtrennung von einer ersten salzsauren Mutterlauge, die Pyrohydrolyse des Niederschlags zum Erhalten des angestrebten reinen Aluminiumoxids mit Rückführung der Salzsäure zum Aufschluß, die Ausfällung des in der ersten Mutterlauge verbleibenden Aluminiumchloridanteils durch Einblasen von gasförmigem HCl und dessen Abtrennung von einer zweiten salzsauren Mutterlauge und schließlich die Entfernung der in dieser letzten Flüssigkeit vorhandenen Verunreinigungen durch eine Sulfatausfällung umfaßt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Man hat bereits, und dies seit langem, den salzsauren Aufschluß von Aluminiumerzen vorgeschlagen, um daraus das Aluminiumoxid zu extrahieren. Wenn diese Verfahren auch untereinander den gleichen Zug des salzsauren Aufschlusses aufweisen, so erscheinen sie doch sehr unterschiedlich hinsichtlich der zur Beseitigung der aus dem Erz stammenden Verunreinigungen eingesetzten Mittel. So schlug die GB-PS 982 098 den Aufschluß eines kalzinierten tonartigen Erzes durch eine 20 %ige Salzsäurelösung und dann, nach Abtrennung des unlöslichen, aus Siliziumdioxid bestehenden Gangartanteils, die Extraktion der im wesentlichen aus Eisen bestehenden, in der abgetrennten Flüssigkeit vor-

26.9.1979

55 227/11/32

handenen Verunreinigungen durch Ionenaustausch entweder an einem festen Harz oder durch ein organisches Lösungsmittel vor. Die Ausfällung des Aluminiumchloridhexahydrats wurde dann durch Verdampfen der gereinigten Flüssigkeit erhalten. Dieses Verfahren, obwohl interessant, wies trotz allem den Nachteil auf, eine Regenerierung des Harzes oder des Lösungsmittels zu erfordern, bei der sehr große Flüssigkeitsvolumina benötigt werden, die man anschließend vor ihrem Verwerfen noch behandeln mußte, so daß eine große Energiemenge verbraucht wurde.

Eine andere, jüngere Druckschrift, die GB-PS 1 104 088 beschrieb ebenfalls den salzsauren Aufschluß von Aluminiumerzen und die Kristallisation des Aluminiumchloridhexahydrats, wobei diese Kristallisation in mehreren Stufen erfolgt, von denen die erste z. B. das reine Aluminiumchloridhexahydrat ergibt, während die anderen das unreine Aluminiumchloridhydrat liefern.

Die Beseitigung der im Ausgangserz enthaltenen Verunreinigungen, die man in Lösung in der Flüssigkeit nach dem Aufschluß wiederfand, erfolgte an einer Entnahmemenge der von der letzten Kristallisation des Aluminiumchloridhexahydrats stammenden Mutterlauge durch Verdampfen und Kristallisation.

Trotz aller Vorteile, die ein solches Verfahren dem Fachmann bieten konnte, ergaben sich bei seiner Anwendung Nachteile, von denen zwei tatsächlich erhebliche sind:

Die Entnahmemenge der von der letzten Kristallisation des Aluminiumchlorids stammenden Mutterlauge bedeutete ein entsprechendes Volumen und damit eine erhebliche Energie-

26.9.1979

55 227/11/32

menge zur Bewirkung der Kristallisation der Verunreinigungen durch Verdampfen des Wassers;

außerdem war diese nach der letzten Kristallisation entnommene Flüssigkeit reich an Aluminium mit einem Gehalt über 13 %, was unannehmbare Verluste an diesem Stoff mit sich brachte.

Schließlich wurde in noch jüngerer Zeit ein Verfahren in der FR-PS 1 541 467 vorgeschlagen und beschrieben. Nach einem salzsauren Aufschluß des Aluminiumerzes und nachfolgender Kristallisation des Aluminiumchloridhexahydrats durch Wasserverdampfung in wenigstens zwei Stufen wurde das Kalzium in Lösung in der nach der ersten Kristallisation des Aluminiumchloridhexahydrats erhaltenen Mutterlauge durch Zusatz einer stöchiometrischen Schwefelsäuremenge in Form von Kalziumsulfat ausgefällt und von dieser Flüssigkeit abgetrennt, während das Eisen mit Hilfe eines selektiven organischen Lösungsmittels oder eines Komplexbildners extrahiert wurde. Dieses Verfahren wies ebenfalls solche Nachteile, wie z. B. einen Lösungsmittelverlust mit den wässrigen Flüssigkeiten sowie die Notwendigkeit auf, die nicht durch das Lösungsmittel beseitigten Verunreinigungen zu reinigen, was zu einem Verlust an Aluminiumchloridhydrat führte.

Obwohl diese Kreislaufverfahren zahlreiche Vorteile bieten, muß festgestellt werden, daß ihre Anwendung sowohl wegen des erheblichen dabei erforderlichen Energieverbrauchs als auch wegen des Einleitens von Abwässern in die natürlichen Kanäle, das mehr und mehr verboten ist, in der gegenwärtigen wirtschaftlichen Konjunktur nicht allgemein durchführbar ist.

26.9.1979

55 227/11/32

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren vorzuschlagen, das die Nachteile der bekannten Verfahren, wie hohen Energieverbrauch und Umweltbelastung durch große Mengen von Industrieabwässern bzw. hohe Kosten bei der Reinigung dieser Abwässer vermeidet.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zum salzsauren Aufschluß von Aluminiumerzen zu entwickeln, das mit einer wirksamen Reinigung der nach der Ausfällung und der Abtrennung des größeren Teil des Aluminiumchlorid-hexahydrats erhaltenen Mutterlauge kombiniert ist, wobei die Reinigung mit der Gesamtheit der so erfaßten Flüssigkeit vorgenommen wird.

Das Verfahren gemäß der Erfindung, das das Erhalten eines sehr reinen Aluminiumoxids aus einem kalzinierten oder unkalzinierten, Verunreinigungen enthaltenden Aluminiumerz ermöglicht, umfaßt einen salzsauren Aufschluß des Erzes in der Wärme, die Trennung des Aufschlußrückstands und der Aufschlußflüssigkeit, das Waschen des Aufschlußrückstands, die Konzentration der Aufschlußflüssigkeit zur Hervorrufung der Ausfällung von  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , die Kalziniierung dieses Chlorids und die Rückführung der Ausflüsse und ist dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe die Konzentration der vom Aufschluß stammenden Flüssigkeit bis zum Erhalten von höchstens 75 % des in der Flüssigkeit vorhandenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Form von Aluminiumchlorid-hexahydrat getrieben wird, daß in einer zweiten Stufe der noch in Lösung in der die Verunreinigungen enthaltenden und durch Abtrennen der  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle der ersten

26.9.1979

55 227/11/32

Stufe erhaltenen Flüssigkeit befindliche Aluminiumoxidanteil durch Einführen von gasförmigem HCl ausgefällt, von der an Aluminiumoxid armen, jedoch die Verunreinigungen enthaltenden salzsauren Flüssigkeit getrennt und in die vom Aufschluß stammende Flüssigkeit rückgeführt wird, während die salzsaure, an Aluminiumoxid arme und an Verunreinigungen reiche Flüssigkeit mit einer schwefelsauren Rückführflüssigkeit vermischt wird, wonach das Gemisch durch Erhitzen zur Erfassung von HCl-Gas entgast wird, das (zur Ausfällung) in der zweiten Fraktion (des Aluminiumoxids) dient, und daß, ggf. rückgeführtes, Kalium in die schwefelsaure Verunreinigungsflüssigkeit eingeführt wird, um durch Konzentration dieser Flüssigkeit das Ferrikaliumsulfat und die anderen Verunreinigungssulfate entsprechend der aus dem Erz stammenden Menge der Verunreinigungen auszufällen und die von den Verunreinigungen befreite schwefelsaure Mutterlauge zur salzsauren Mutterlauge der zweiten Stufe rückzuführen.

In seinen wesentlichen Merkmalen umfaßt das Verfahren gemäß der Erfindung die folgenden Phasen:

Den Aufschluß eines je nach seiner Art kalzinierten oder unkalzinierten, ebenfalls andere Bestandteile, wie z. B. Eisen, Kalzium, usw. ... enthaltenden Aluminiumerzes durch eine rückgeführte, wässrige, salzsaure, etwa 20 Gew. % freien HCl und zwischen 1 und 3 % Chloride von Aluminium und verschiedenen, die Verunreinigungen bildenden, noch in dieser Flüssigkeit vorhandenen Metallen enthaltende Lösung, welcher Aufschluß zum Erhalten einer an gelöstem Aluminiumchlorid reichen, eine Konzentration von 8-9 Gew.-%  $Al_2O_3$  erreichen könnenden Lösung nach dem Aufschluß führen kann;

26.9.1979

55 227/11/32

die Trennung eines imprägnierten Aufschlußrückstands und einer salzsauren Flüssigkeit;

die Behandlung dieses Aufschlußrückstands zur Extraktion der Imprägnierflüssigkeit mittels einer angemessenen Waschwassermenge zum Erhalten der unlöslichen Gangart, die abgetrennt wird, und einer zum Aufschluß rückgeführten wässrigen Lösung;

die Konzentration der das Aluminiumoxid und die löslichen Verunreinigungen enthaltenden salzsauren Flüssigkeit bis zur Ausfällung von höchstens 75 % des vorhandenen Aluminiumoxids in Form von Aluminiumchloridhydrat entsprechend der Formel  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;

die Trennung dieser ersten kristallisierten, mit Mutterlauge imprägnierten Aluminiumchloridhydratfraktion und einer ersten salzsauren, den Rest des Aluminiumoxids und fast die Gesamtheit der Verunreinigungen in Lösung enthaltenden Mutterlauge;

das Waschen dieser Aluminiumchloridhydratkristalle mit einer salzsauren Flüssigkeit;

die Rückführung der vom Waschen des Aluminiumchloridhydrats stammenden salzsauren Flüssigkeit zum Aufschluß des Erzes;

die thermische Zersetzung des Aluminiumchloridhydrats unter Erhalten des reinen Aluminiumoxids und die Absorption der gasförmigen Chlorwasserstoffabströme zur Bildung der genannten Waschflüssigkeit;

die Chlorierung der ersten, an Verunreinigungen reichen salzsauren Mutterlauge durch gasförmigen HCl zwecks Er-

26.9.1979

55 227/11/32

fassung des darin enthaltenen Aluminiumoxids;

die Trennung der zweiten kristallisierten Aluminiumchloridhydratfraktion und der zweiten salzsauren, an aufgelösten Verunreinigungen reichen Mutterlauge und die Rückführung der festen Fraktion in die Flüssigkeit nach dem Aufschluß, jedoch vor der Konzentration;

die Einführung einer rückgeführten schwefelsauren Flüssigkeit in die zweite, an Verunreinigungen reiche salzsaure Mutterlauge;

die Entgasung der so erhaltenen schwefelsalzsaurer Mutterlauge mit Rückführung des gasförmigen HCl zur genannten Chlorierung;

die Einführung von Kalium in geeigneter, Sulfat-, Chlorid- oder Alaun-, ggf. rückgeführter Form;

die Konzentration der schwefelsauren Mutterlauge mit Abgang der letzten Spuren von HCl bis zur Ausfällung der Verunreinigungssulfate entsprechend den vom Aufschluß des Erzes stammenden Verunreinigungsmengen und der eingeführten Kaliumsulfatmenge;

schließlich die Trennung der Verunreinigungssulfatkristalle und der schwefelsauren Flüssigkeit, die in die an Verunreinigungen reiche, salzsaure Mutterlauge vor der Entgasung dieser Flüssigkeit rückgeführt wird.

Die Aufschlußlösung der Aluminiumerze besteht aus wässrigen, rückgeführten, Salzsäure enthaltenden Lösungen, deren Gehalt an Salzsäure durch einen Zusatz neuer Salzsäure an irgend einem Punkt des Kreislaufs zum Ausgleich

26.9.1979

55 227/11/32

der Verluste sowie einen Wasserzusatz, der aus dem Wasser zum Waschen der unlöslichen Stoffe bestehen kann, justiert werden kann, um eine 20 %ige Aufschlußflüssigkeit zu erhalten.

Der Aufschluß des Aluminiumerzes erfolgt in der Wärme bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkt, allgemein beim atmosphärischen Druck und während einer Zeitdauer, die zwischen 1/2 h und 5 h variieren kann.

Nach dem salzsauren Aufschluß des Erzes wird das Produkt des Aufschlusses, das eine aus der unlöslichen Gangart bestehende feste Phase und eine flüssige Phase aufweist, in der das Aluminiumchlorid und die löslichen Verunreinigungen gelöst sind, einer Trennung unterworfen.

Der die feste Phase bildende Aufschlußrückstand wird dann mit einer angemessenen Wassermenge gewaschen, und die Flüssigkeit nach dem Spülen der unlöslichen Gangart wird zum Aufschluß des Minerals rückgeführt.

Die beim salzsauren Aufschluß des Aluminiumerzes erhaltene Flüssigkeit wird einer Konzentration durch Verdampfen bis zur Ausfällung von höchstens 75 % des vorhandenen Aluminiumoxids in Form von Aluminiumchloridhexahydrat unterworfen, das man von seiner die Verunreinigungen enthaltenden salzsauren Mutterlauge abtrennt.

Die so erhaltenen, mit einer salzsauren Flüssigkeit gewaschenen Aluminiumchloridhydratkristalle sind von großer Reinheit. Sie werden anschließend nach einem bekannten Verfahren kalziniert und ergeben das gewünschte reine Aluminiumoxid und gasförmigen HCl, der nach Absorption in

26.9.1979

55 227/11/32

Wasser die an HCl reiche, zum Waschen dieses Niederschlags bestimmte Flüssigkeit darstellt.

Die salzsaure Flüssigkeit nimmt durch Waschen des Aluminiumchloridhexahydrats die im Niederschlag vorhandenen Verunreinigungen mit und löst gleichzeitig einen geringen Anteil an Aluminiumoxid auf, der in der Größenordnung von 2 % liegt. Diese Flüssigkeit wird nach dem Waschen zum Beginn des Verfahrens rückgeführt, um die Aufschlußflüssigkeit des Aluminiumerzes darzustellen.

Die erste salzsaure Mutterlauge, die von den Aluminiumchloridhexahydratkristallen abgetrennt ist und das Wesentliche der aus Eisen, Titan, Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium usw. ... gebildeten Verunreinigungen sowie einen nicht vernachlässigbaren Anteil an Aluminiumoxid enthält, wird dann durch Einführen von gasförmiger Rückführsalzsäure an HCl gesättigt, wodurch die Ausfällung des restlichen Aluminiumchloridhexahydrats hervorgerufen wird.

Nach der Abtrennung wird das ziemlich mit Verunreinigungen beladene Aluminiumchloridhydrat in die vom Aufschluß stammende Flüssigkeit rückgeführt, um aufgelöst zu werden und nachher, wie bereits ausgeführt wurde, die Konzentration durch Wasserverdampfung und die Ausfällung des zur Kalzinierung bestimmten Aluminiumchloridhexahydrats durchzumachen.

Nach der Entfernung des noch in der ersten Verunreinigungsmutterlauge vorhandenen Aluminiumoxids wird eine zweite, mit diesen Verunreinigungen beladene salzsaure Mutterlauge mit einer rückgeführten, zwischen 45 und 65 % freier Schwefelsäure enthaltenden schwefelsauren Flüssigkeit

26.9.1979

55 227/11/32

vermischt, wodurch sich eine die Verunreinigungen enthaltende schwefelsalzsaure Flüssigkeit ergibt. Diese schwefelsalzsaure Flüssigkeit wird dann durch Erhitzen entgast, was die Erfassung der gasförmigen Salzsäure ermöglicht, die zur Chlorierung der ersten, mit Verunreinigungen beladenen salzsauren Mutterlauge bestimmt ist, um die Ausfällung des vorhandenen Aluminiumoxids zu bewirken, wie bereits erwähnt wurde.

Die schwefelsaure Flüssigkeit, der man rückgeführtes Kalium zusetzen kann, wird dann einer Konzentration durch Verdampfung bis zur Ausfällung der vom Aufschluß des Erzes stammenden Verunreinigungen in Form von Sulfaten unterworfen. Die ausgefällten Salze bestehen im wesentlichen aus Ferrikalium- und Titankaliumsulfaten, Kalzium-, Phosphor-, Magnesium- und Natriumsulfat und haben die übrigen Verunreinigungen mitgerissen.

Nach der Abtrennung wird die schwefelsaure Flüssigkeit, die von einer Verunreinigungsmenge befreit wurde, die gleich der ist, die in den Behandlungszyklus beim Aufschluß eingeführt wurde, rückgeführt, während der feste Rückstand auf verschiedene Weise zur Erfassung, z. B. des Kaliums und/oder anderer Bestandteile behandelt werden kann und evtl. zur Verwertung des  $\text{SO}_2$  durch seine Umwandlung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und deren Wiedereinführung in den Kreislauf kalziniert wird.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist ein Kreislaufverfahren, das die Isolierung eines reinen Aluminiumoxids und eines Gemisches von Verunreinigungssalzen ermöglicht, die die Form von einfachen und/oder doppelten Sulfaten aufweisen.

26.9.1979

55 227/11/32

Der Verbrauch an Reagenzien ist gering und betrifft nur den Ersatz der Verluste an Salzsäure und Schwefelsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf die Behandlung der natürlichen oder künstlichen, Verunreinigungen enthaltenden aluminiumhaltigen Materialien anwendbar; unter diesen Materialien seien die Siliko-Aluminiumerze, wie die Kaoline, die siliziumhaltigen Bauxite, die kaolinischen Tone, die ölhaltigen oder nichtölhaltigen Schiefer oder auch aus anderen Verfahren stammende unreine Aluminiumoxidmaterialien genannt.

Die Erfindung wird anhand des als Beispiel dienenden beigefügten Zeichnungsschemas besser verständlich.

Gemäß der Figur wird das aluminiumhaltige Roherz in A angeordnet, wo es eine Kalzinierung durchmacht.

Dann werden das kalzinierte Erz und die rückgeführte salzsaure Aufschlußflüssigkeit  $L_7$  in den Aufschlußreaktionsbehälter B eingeführt. Der nach dem Aufschluß erhaltene Schlamm wird von B nach C geleitet, wo die Trennung eines Aufschlußrückstands  $S_1$  und einer salzsauren Flüssigkeit  $L_1$  erfolgt, die das Aluminiumoxid und die aufgelösten Verunreinigungen enthält. Die Imprägniermutterlauge des Kuchens  $S_1$  werden danach in D mittels einer angemessenen Wassermenge extrahiert, und die dabei erhaltene Flüssigkeit I wird weitergeleitet und mit der Flüssigkeit  $L_7$  vor ihrer Einführung zum Aufschluß vermischt.

Der Kuchen  $S_2$  wird dann isoliert: Er besteht im wesentlichen aus Siliziumdioxid und den beim Aufschluß nicht aufgelösten Oxiden.

26.9.1979

55 227/11/32

Die nach dem Aufschluß des Erzes und der Abtrennung der unlöslichen Gangart erhaltene Flüssigkeit  $L_1$  wird dann in E eingeführt, wo die Auflösung der festen Fraktion  $S_9$  erfolgt, die aus dem ziemlich mit Verunreinigungen beladenen, wenigstens 25 % des in dem dem Aufschluß unterworfenen Erz enthaltenen Aluminiumoxids darstellenden Aluminiumchloridhexahydrat besteht.

Nach Auflösung dieser Fraktion wird die von E kommende Flüssigkeit  $L_3$  nach F geleitet, wo eine Konzentration durch Verdampfung bis zur Ausfällung von höchstens 75 % des anfangs im Erz vorliegenden Aluminiumoxids in Form von Aluminiumchloridhexahydrat entsprechend der Formel  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  erfolgt.

Die von der Verdampfung in F stammende Fraktion  $L_4$  ist tatsächlich ein Schlamm, der aus einer festen Phase und einer flüssigen Phase gebildet wird, deren Trennung man in G in eine feste Fraktion  $S_5$  von Aluminiumchloridhydrat und eine Flüssigkeit  $L_5$  vornimmt, die das Wesentliche der aus Eisen, Titan, Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium, usw. ... gebildeten Verunreinigungen und des nicht ausgefällten, wenigstens 25 % des anfangs im Erz vorhandenen Aluminiumoxids darstellenden Aluminiumoxidanteils enthält.

Die Aluminiumchloridhydratkristalle  $S_5$  werden anschließend in H eingeführt, wo ein Spülen mit einer salzsauren Rückführflüssigkeit  $L_{14}$  erfolgt. Man erhält so reine, von der salzsauren Mutterlauge befreite  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ -Kristalle  $S_6$ , während die genannte salzsaure Mutterlauge  $L_{14}$  dann eine neue salzsaure Flüssigkeit  $L_6$  bildet, die nur eine sehr geringe Verunreinigungsmenge enthält und später mit der vom Waschen der unlöslichen Gangart kommenden Flüssigkeit  $L_2$  zur Bildung der Aufschlußflüssigkeit  $L_7$  vereinigt

26.9.1979

55 227/11/32

wird.

Die mit der Spülflüssigkeit imprägnierten reinen Kristalle  $S_6$  werden anschließend thermisch in O zersetzt, wobei sie ein reines Aluminiumoxid und ein gasförmiges Gemisch  $G_3$  ergeben, das Salzsäuregas und Wasserdampf enthält, die in P absorbiert werden.

Wie bereits erwähnt wurde, enthält die von der Trennung stammende Flüssigkeit  $L_5$  in Lösung das Wesentliche der Verunreinigungen und wenigstens 25 % des anfangs im Erz vorliegenden Aluminiumoxids.

Diese Flüssigkeit  $L_5$  wird danach in I eingeführt, wo sie durch Einführen der gasförmigen Rückführ-HCl-Fraktion an HCl gesättigt wird, was zur Ausfällung von Aluminiumchloridhexahydrat führt.

Die von I austretende Fraktion  $L_8$  ist ein Schlamm, der aus einer Suspension von Aluminiumchloridhydrat in einer salzsauren Flüssigkeit besteht.

Dieser Schlamm  $L_8$  wird in J eingeführt, wo er eine Phasentrennung unter Erhalten der durch die Gegenwart der Imprägnierflüssigkeit ziemlich mit Verunreinigungen beladenen Aluminiumchloridhydratkristalle  $S_9$ , die in die Auflösungszone E rückgeführt werden, und einer mit den anfangs im Erz enthaltenen Verunreinigungen beladenen salzsauren Flüssigkeit  $L_9$  durchmacht.

Die salzsaure Flüssigkeit  $L_9$  wird mit einer schwefelsauren Rückführflüssigkeit  $L_{13}$  und ggf. mit Zusätzen von  $H_2SO_4$  und HCl zum Ausgleich der aufeinanderfolgenden Verluste in

26.9.1979

55 227/11/32

den verschiedenen Stufen des Verfahrens behandelt. Die Mischung dieser verschiedenen Flüssigkeiten bildet die schwefelsalzsaure Flüssigkeit  $L_{10}$ , die in K eingeführt wird, wo eine Entgasung erfolgt, die zu einer praktisch schwefelsauren Flüssigkeit  $L_{11}$ , die die Verunreinigungen enthält, und zum gasförmigen HCl G führt, der zu I rückgeführt wird.

Man führt Kalium in die Flüssigkeit  $L_{11}$  in Form eines Salzes, wie z. B. Sulfats oder Chlorids, ein, und dann wird die erhaltene Flüssigkeit nach M geleitet, wo eine Konzentration durch Abdampfen von Wasser und eine Beseitigung der letzten Spuren des die gasförmige Fraktion  $G_2$  bildenden HCl erfolgen, die nach Kondensation zur Absorption P geleitet wird.

Die von M austretende Fraktion  $L_{12}$  weist die Form eines Schlammes auf, der eine feste, aus den komplexen Sulfaten der zu beseitigenden Verunreinigungen bestehende Phase, die bei der Verdampfung in M ausgefällt wurden, und eine flüssige Phase enthält, die eine schwefelsaure Flüssigkeit ist.

Die beiden Phasen werden dann in N in einen Kuchen  $S_{13}$ , ein Gemisch von Komplexsulfaten von Eisen, Titan usw. ...., das später kalziniert werden kann, und eine Flüssigkeit  $L_{13}$  getrennt, die zwischen die Trennung J und die Entgasung K rückgeführt wird, um mit der salzsauren Verunreinigungsflüssigkeit  $L_9$  vereinigt zu werden.

26.9.1979

55 227/11/32

Beispiel:

Man behandelte nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einen kalzinierten Kaolin mit der folgenden Zusammensetzung:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	42,08 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,37 %
$\text{TiO}_2$	2,37 %
$\text{Na}_2\text{O}$	0,08 %
$\text{K}_2\text{O}$	0,15 %
$\text{MgO}$	0,23 %
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,08 %
$\text{CaO}$	1,07 %
$\text{SiO}_2$ und Diverses	52,58 %

2619 kg dieses in A kalzinierten Erzes wurden in B in 12 407 kg einer salzsauren Flüssigkeit  $L_7$  gegeben, die in Gew. % enthielt:

21,19 %	HCl gesamt
1,36 %	$\text{Al}_2\text{O}_3$
0,05 %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
0,04 %	$\text{CaO}$
77,34 %	Wasser

Das Aufschlußmedium befand sich auf einer Temperatur von  $108^\circ\text{C}$ , die auf dieser Höhe während 2 h gehalten wurde.

Der nach dem Aufschluß erhaltene Schlamm wurde in C umgeschüttet, wo die Trennung der festen Phase  $S_1$  und der flüssigen Phase  $L_1$  erfolgte, welche letztere das aufgelöste Aluminiumoxid und einen großen Teil der anfangs im Erz vorhandenen Verunreinigungen enthielt.

26.9.1979

55 227/11/32

Der Kuchen  $S_1$  wurde anschließend in D mit einer Menge Wasser gespült, die die Extraktion der Imprägniermutterlaugen der ungelösten Gangartstoffe sicherte, wobei man einen inerten Rückstand  $S_2$  und eine Restflüssigkeit  $L_2$  mit einer Masse von 4711 kg erhielt, die mit der Flüssigkeit  $L_6$  zur Bildung der genannten Aufschlußflüssigkeit  $L_7$  vereinigt wurde.

Der Rückstand  $S_2$  hatte im trockenen Zustand eine Masse von 1626 kg und die folgende in Gew.-% ausgedrückte Zusammensetzung:

$Al_2O_3$	4,74 %
$Fe_2O_3$	0,31 %
$TiO_2$	3,75 %
$K_2O$	0,06 %
$CaO$	0,12 %
Kristall- $H_2O$	7,13 %
$SiO_2$ und Diverses	83,89 %

Die nach dem Aufschluß des Erzes und der Abtrennung der inerten Stoffe erhaltene Flüssigkeit  $L_1$  hatte eine Masse von 12607 kg und die folgende in Gew.-% ausgedrückte Zusammensetzung:

$Al_2O_3$	8,9 %
$Fe_2O_3$	0,28 %
$Na_2O$	0,01 %
$K_2O$	0,02 %
$MgO$	0,05 %
$P_2O_5$	0,01 %
$CaO$	0,23 %
HCl	19,62 %

26.9.1979

55 227/11/32

H<sub>2</sub>O 70,84 %

Diese Flüssigkeit L<sub>1</sub> wurde nach E geleitet, wo die Auflösung eines von der Trennung J stammenden rückgeführten Kuchens S<sub>9</sub> erfolgte.

Der Kuchen S<sub>9</sub>, der im wesentlichen aus dem unreinen und mit Imprägniermutterlaugen beladenen Aluminiumchloridhexahydrat bestand, wies eine Masse von 2439 kg auf und hatte folgende in Gew. % ausgedrückte Zusammensetzung:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,12 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25 %
K <sub>2</sub> O	0,04 %
MgO	0,04 %
CaO	0,21 %
HCl	43,54 %
H <sub>2</sub> O	37,68 %

Nach Auflösung in E wurde eine Flüssigkeit L<sub>3</sub> mit einer Masse von 15046 kg in F eingeführt, wo sie eine Konzentration durch Verdampfen unter Verlust von 6000 kg Wasser durchmachte und so 9046 kg einer Suspension L<sub>4</sub> von Aluminiumchloridhexahydrat in einer salzsauren, noch Aluminiumoxid und Verunreinigungen enthaltenden Lösung ergab. Diese Suspension L<sub>4</sub> wurde in G umgegossen, wo die Trennung eines noch nicht gewaschenen Kuchens S<sub>5</sub> mit einer Masse von 5433 kg und einer Mutterlauge L<sub>5</sub> erfolgte, die in Lösung den nicht ausgefällten Teil des Aluminiumoxids und die Verunreinigungen, wie z. B. Eisen, Titan, usw. ... unter Bildung einer Masse von 3616 kg enthielt.

Die S<sub>5</sub>-Kristalle wurden in H mit 7763 kg einer Rückführ-

26.9.1979

55 227/11/32

salzsäureflüssigkeit  $L_{14}$  gespült, die eine Konzentration von 32 % aufwies, wodurch 5500 kg von imprägnierten  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ -Kristallen und 7696 kg einer Flüssigkeit  $L_6$  erhalten wurden.

Nach dem Spülen wurden die reinen Aluminiumchloridhexahydratkristalle anschließend thermisch in 0 zersetzt, wodurch sie 1000 kg reines Aluminiumoxid und aus HCl und Wasserdampf bestehende Gase ergaben, die durch Wasser in P gewaschen und absorbiert wurden, um mit der kondensierten Gasfraktion  $G_2$  die Flüssigkeit  $L_{14}$  zum Spülen des Aluminiumchloridhexahydrats zu bilden.

Bei diesem Vorgang stellt man mechanische Verluste an HCl und Aluminiumoxid fest.

Die genannte, zur Rückführung zum Aufschluß bestimmte Flüssigkeit  $L_6$  hatte die folgende in Gew.-% ausgedrückte Zusammensetzung:

$Al_2O_3$	1,39 %
$Fe_2O_3$	0,05 %
MgO	0,01 %
CaO	0,04 %
HCl	32,37 %
$H_2O$	66,13 %

Das Gemisch der Flüssigkeiten  $L_2$  und  $L_6$  stellte die Aufschlußflüssigkeit dar, die eine Masse von 12407 kg und die folgende in Gew.-% ausgedrückte Zusammensetzung hatte:

$Al_2O_3$	1,36 %
$Fe_2O_3$	0,05 %
CaO	0,04 %

26.9.1979

55 227/11/32

HCl	21,19 %
H <sub>2</sub> O	77,34 %

Wie bereits zum Ausdruck kam, hatte die von der Trennung G kommende und in Lösung den nicht ausgefällten Teil des Aluminiumoxids und gelöste Verunreinigungen enthaltende salzsaure Mutterlauge L<sub>5</sub> eine Masse von 3613 kg. Diese Flüssigkeit L<sub>5</sub> hatte die folgende in Gew.% ausgedrückte Zusammensetzung:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,43 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02 %
TiO <sub>2</sub>	0,03 %
Na <sub>2</sub> O	0,06 %
K <sub>2</sub> O	0,11 %
MgO	0,19 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06 %
CaO	0,88 %
HCl	31,28 %
H <sub>2</sub> O	53,89 %

Nach Umgießen in I machte diese Flüssigkeit eine Chlorierung durch Einführen von 522 kg gasförmigem, von der Entgasung K kommenden HCl durch.

Das Produkt der Chlorierung wurde in J gegeben, wo die Trennung der eine Masse von 1696 kg aufweisenden salzsauren Flüssigkeit L<sub>9</sub> und der unreinen Aluminiumchloridhexahydratkristalle S<sub>9</sub> erfolgte, deren Menge und Zusammensetzung bereits angegeben wurden.

Die von der Trennung J kommende Flüssigkeit L<sub>9</sub> hatte die folgende in Gew. % ausgedrückte Zusammensetzung:

21 2 9 65

- 20 -

26.9.1979

55 227/11/32

$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,41 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,83 %
$\text{TiO}_2$	0,06 %
$\text{Na}_2\text{O}$	0,12 %
$\text{K}_2\text{O}$	0,18 %
$\text{MgO}$	0,35 %
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,12 %
$\text{CaO}$	1,53 %
$\text{HCl}$	34,79 %
$\text{H}_2\text{O}$	60,61 %

Mit dieser salzsauren Flüssigkeit  $L_9$  wurde die schwefelsaure, von der Trennung N kommende Flüssigkeit  $L_{13}$  vereinigt, die eine Masse von 8000 kg aufwies und die folgende in Gew.-% ausgedrückte Zusammensetzung hatte:

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,28 %
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,28 %
	$\text{K}_2\text{O}$	0,28 %
freie	$\text{H}_2\text{SO}_4$	55,65 %
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ gesamt	57,23 %
	$\text{H}_2\text{O}$	34,69 %

Das Gemisch der Flüssigkeiten  $L_9$  und  $L_{13}$  wies eine Masse von 10321 kg auf, der noch 313 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 115 kg  $\text{HCl}$  mit 33 % zugesetzt wurden, um die im Kreislauf entstandenen Verluste zu kompensieren. Die so erhaltene Masse, d. h. 10749 kg, bildete die Flüssigkeit  $L_{10}$  mit der folgenden in Gew.-% ausgedrückten Zusammensetzung:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,32 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,57 %
$\text{TiO}_2$	0,01 %

26.9.1979

55 227/11/32

Na <sub>2</sub> O	0,02 %
K <sub>2</sub> O	0,44 %
MgO	0,06 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 %
CaO	0,27 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gesamt	54,61 %
HCl	1,10 %
H <sub>2</sub> O	42,58 %

Die Flüssigkeit L<sub>10</sub> wurde dann in K eingeführt, wo eine Entgasung durch Erhitzung bei Erhalten von 522 kg von gasförmigem HCl, der entsprechend G<sub>1</sub> nach I geleitet wurde, und 10227 kg einer praktisch schwefelsauren Flüssigkeit erfolgte, die noch die Verunreinigungen enthielt und mit der eine Masse von 15 kg K<sub>2</sub>O in Sulfatform zur Bildung der Flüssigkeit L<sub>11</sub> vereinigt wurde.

Diese Flüssigkeit L<sub>11</sub> wurde nach M geleitet, wo eine Konzentration durch Verdampfung von 1088 kg Wasser und die Beseitigung der letzten Spuren von HCl erfolgten, wobei Wasserdampf und gasförmiger HCl nach P geleitet wurden, wo die Absorption von HCl erfolgte.

Die von M kommende Fraktion L<sub>12</sub> wies eine Masse von 8542 kg auf, die aus einer festen Phase in Suspension in der flüssigen Phase gebildet wurde. Nach Einführung in N ergab diese Fraktion L<sub>12</sub> 542 kg eines Kuchens S<sub>13</sub> und 8000 kg einer schwefelsauren Flüssigkeit L<sub>13</sub>.

Der Kuchen S<sub>13</sub> war aus doppelten Sulfaten von zu beseitigenden Verunreinigungen gebildet, die beim Verdampfungsvorgang in M ausgefällt waren, und hatte die folgende in Gew.-% ausgedrückte Zusammensetzung:

26.9.1979

55 227/11/32

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,29 %
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,72 %
	$\text{TiO}_2$	0,18 %
	$\text{Na}_2\text{O}$	0,37 %
	$\text{K}_2\text{O}$	3,32 %
	$\text{MgO}$	1,11 %
	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,38 %
	$\text{CaO}$	4,80 %
freie	$\text{H}_2\text{SO}_4$	30,07 %
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ gesamt	59,59 %
	$\text{H}_2\text{O}$	23,25 %

Die schwefelsaure Flüssigkeit  $L_{13}$  wurde nach stromab der Trennung J rückgeführt, um mit der Flüssigkeit  $L_9$  vereinigt zu werden.

Das erhaltene Aluminiumoxid war äußerst rein, und seine Analyse zeigte, daß die spärlichen vorhandenen Verunreinigungen in in ppm ausgedrückt geringeren Mengen als den allgemein in den durch die großen industriellen Verfahren erhaltenen Aluminiumoxiden gemessenen vorhanden waren:

Fe	< 200 ppm
Si	< 40 ppm
Ti	< 8 ppm
K	< 90 ppm
Na	< 20 ppm
Ca	< 200 ppm
Mg	< 100 ppm
P	< 10 ppm

26.9.1979

55 227/11/32

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung eines sehr reinen Aluminiumoxids aus einem kalzinierten oder unkalzinierten, Verunreinigungen enthaltenden Aluminiumerz, das einen salzsauren Aufschluß des Erzes in der Wärme, die Trennung des Aufschlußrückstands und der Aufschlußflüssigkeit, das Waschen des Aufschlußrückstands, die Konzentration der Aufschlußflüssigkeit zur Hervorrufung der Ausfällung von  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bis zum Erhalten von höchstens 75 % des in der vom Aufschluß stammenden Flüssigkeit vorhandenen Aluminiumoxids, die Kalzination dieses Chlorids und die Rückführung der Ausflüsse umfaßt, gekennzeichnet dadurch, daß nach Abtrennung einer ersten, aus den höchstens 75 % des in der vom Aufschluß stammenden Flüssigkeit vorhandenen Aluminiumoxids betragenden  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen bestehenden Fraktion die zweite Fraktion des noch in Lösung in der genannten Flüssigkeit befindlichen Aluminiumoxids durch Einführen von gasförmigem HCl in Form von  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ausgefällt, dann von der an Aluminiumoxid armen, jedoch die Verunreinigungen enthaltenden salzsauren Flüssigkeit abgetrennt und in die vom Aufschluß stammende Flüssigkeit rückgeführt wird, während die salzsaure, an Aluminiumoxid arme und an Verunreinigungen reiche, durch Trennung von der zweiten Fraktion des Aluminiumoxids erhaltene Flüssigkeit mit einer schwefelsauren Rückführflüssigkeit vermischt wird, wonach das Gemisch durch Erhitzen zur Erfassung von HCl-Gas entgast wird, das zur Ausfällung der zweiten Fraktion des Aluminiumoxids dient, und daß, ggf. rückgeführtes, Kalium in die schwefelsaure Verunreinigungslösung eingeführt wird,

26.9.1979

55 227/11/32

um durch Konzentration dieser Flüssigkeit das Ferrikaliumsulfat und die anderen Verunreinigungssulfate entsprechend der aus dem Erz stammenden Menge der Verunreinigungen auszufällen und die von den Verunreinigungen befreite schwefelsaure Mutterlauge zu der von der Ausfällung der zweiten Fraktion des Aluminiumoxids stammenden salzsauren Mutterlauge zurückzuführen.

2. Verfahren zur Gewinnung eines sehr reinen Aluminiumoxids nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Aufschluß des Erzes in der Wärme bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkt erfolgt.
3. Verfahren zur Gewinnung eines sehr reinen Aluminiumoxids nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Ferrikalium- und Verunreinigungssulfate zur Ausnutzung des  $\text{SO}_2$  durch seine Umwandlung zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und deren Wiedereinführung in den Kreislauf des Verfahrens kalziniert werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

