



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198370

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 22 B 21/06

(22) Přihlášeno 06 03 75

(21) (PV 1501-75)

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 30 03 82

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK MILAN ing., KAFKA RICHARD ing., ZORKÓCZY MARIAN ing. a
DRUGA TIBOR ing., ŽIAR NAD HRONOM

(54) Způsob zpracování stěrů stáhnutých z roztaveného hliníku a jeho slitin

Vynález se týká způsobu zpracování stěrů stáhnutých z roztaveného hliníku a jeho slitin, to znamená komplexního zužitkování materiálu, který se vznáší na povrchu roztaveného hliníku a jeho slitin, nebo se usazuje na stěnách pecí, kde se taví hliník, anebo se sbírá v tekutém stavu a připravuje se na odlévání.

Před odléváním hliníku nebo i jinou manipulací s ním, stahuje se z povrchu tekutého kovu šedý pórovitý aglomerát — stěr, který obsahuje mimo hliník ještě různé chemické látky. Tyto chemické látky obsahují především kysličník hlinitý, fluorové soli, karbidy a nitridy hliníku a proměnlivé množství jiných chemických látek, jejichž kvalitativní a kvantitativní zastoupení závisí na složení zpracovávaného kovu, způsobu rafinace, popřípadě na druhu použitých vycuzovacích solí a podobně.

Ze stěrů se dnes převážně získává pouze část kovového hliníku, a to tak, že se stěry rozdrobí, popřípadě chladí a zároveň rozdružují, dále se mechanicky dělí na frakce, z nichž hrubozrnné obsahují převážně kovový hliník s různým obsahem původních che-

mických látek a jemnozrnné, obsahující převážně výše uvedené látky s menším množstvím jemnozrnného kovového hliníku. Jemnozrnné frakce stěrů se většinou nezužítkovávají, nebo se zužítkovávají v malé míře a neefektivně, například na desoxidaci ocelí, na výrobu exotermických směsí, dále se používají jako plnidla do některých barev a jiných materiálů a podobně. Pokusy s přímým přidáváním zmíněných chemických látek do elektrolytu Heroult-Hallova hliníkového elektrolyzérů, který je v podstatě taveninou kryolitu a kysličníku hlinitého, nebyly úspěšné, a to proto, že karbidy a nitridy obsažené ve stěrech jsou považovány za škodlivé příměsi, tvořící usazeniny na dně katód hliníkových elektrolyzérů a také zhoršují kvalitu vyráběného hliníku a dále proto, že jemný reaktivní hliník při přímém dávkování stěrů do elektrolytu hoří na jeho povrchu, což zvyšuje ztráty na solích obsahujících fluor. Uvedené škodlivé příměsi je většinou možné odstranit ze stěrů i dlouhodobým působením suché vodní páry. Při dávkování takto upravených stěrů do elektrolytů Heroult-Hallových elektrolyzérů dochází ke zvýšeným ztrátám fluoru, který uniká ve

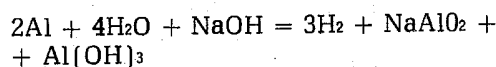
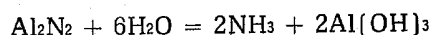
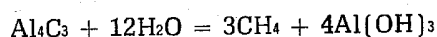
formě fluorovodíku následkem vzájemných chemických reakcí mezi hydráty, obsaženými ve stěrech a fluorovými složkami elektrolytu, jakož i následkem hoření jemnozrného hliníku na povrchu elektrolytu. Odstranění chemicky vázané vody ze stěrů si vyžaduje vysokou kalcinační teplotu a je spojeno s únikem fluoru ze stěrů.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob zpracování stěrů stáhnutých z roztaveného hliníku a jeho slitin, a to jemnozrného podílu po oddělení hrubozrného podílu podle vynálezu, jehož podstatou je, že se jemnozrný podíl podrobí dvoustupňovému zpracování, a to nejprve působení horké vody o teplotě 60 až 95 °C po dobu 10 až 24 hodin až se pH ustálí mezi 9 až 13 a únik vznikajících plynů se podstatně sníží a poté se přidá zředěná kyselina fluorovodíková 1 až 20 procentní s výhodou získaná zachycováním plyných exhalátů vznikajících při elektrolytické výrobě hliníku, přičemž se teplota směsi opět udržuje při teplotě nejvýše 95 °C po dobu 2 až 24 hodin a po skončení reakce se nadbytek kyseliny fluorovodíkové zneutralizuje na pH 6,5 až 7,5 a zahuštěný rmut se suší při teplotě 200 až 300 °C.

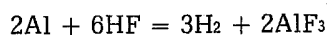
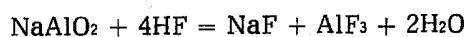
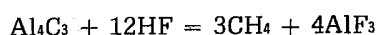
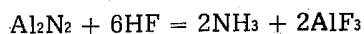
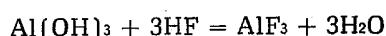
Další podstatou vynálezu je, že nadbytek kyseliny fluorovodíkové se neutralizuje alkalickým roztokem, který se vytvořil v první stupni při působení horké vody.

Výhodou řešení podle vynálezu je možnost použití výsledného produktu znovu v procesu primární výroby hliníku jako směsného produktu kysličníku hlinitého se solemi obsahujícími fluor.

Při působení horké vody na jemnozrné podíly stěrů začnou probíhat následující reakce:



Průběh těchto reakcí je charakteristický z rmutu unikajícími plyny, jejichž množství se s časem zmenšuje. Když únik plynů je již jen málo intenzivní, stáhne se zásaditý roztok a přidá se zředěná kyselina fluorovodíková v mírném přebytku, jejíž množství závisí na složení stěrů a jejich množství. Přitom ve rmutu probíhají při teplotě nejvýše do 95 °C tyto reakce:



Také v tomto případě je ukončení reakcí indikováno zmenšujícím se množstvím z reakční směsi unikajících plynů. Průběh uvedených reakcí je ve skutečnosti o něco složitější a vzniká při nich celá škála fluorohlinitanů. Přebytek kyseliny fluorovodíkové, jak již bylo řečeno, může se neutralizovat alkalickým roztokem, vznikajícím při reakci stěrů s horkou vodou nebo jinou vhodnou alkálií. Rozsah koncentrace kyseliny fluorovodíkové v rozmezí 1 až 20 % je volen tak, aby přílišné zředění neprodlužovalo dobu rozkladu a horní hranice v konkrétním případě závisí na zvládnutí kinetického průběhu reakcí. Jejich průběh je totiž spojený s uvolňováním tepla, a proto je možné pracovat tak, že po začátečním zahřátí rmutu, nejlépe parou, se obsah pogumované reakční nádrže, v níž rozklad probíhá, samovolně zahřívá, avšak pouze do té míry, aby její teplota nepřekročila 95 °C, protože by došlo k prudkému a nekontrolovatelnému průběhu uvedených reakcí, provázenému značným únikem plynů z reakční směsi a tím k jejímu kypění. Rozklad se také musí provádět tak, aby se zamezilo vytváření výbušné směsi hromaděním unikajících plynů v uzavřeném prostoru. Rmut se dále zahustí například filtrací nebo jiným vhodným způsobem a suší se při teplotě 200 až 300 °C, čímž se získá produkt, který je v podstatě směsí kysličníku hlinitého, fluoridů a fluorohlinitanů, určitého množství méně reaktivního kovového hliníku a jiných solí a je vhodný k dávkování do Heroult-Hallových hliníkových elektrolyzérů, protože je prakticky zbaven uvedených škodlivých příměsí, zejména karbidů a nitridů. Část nejreaktivnějšího hliníku se rozloží v alkalickém prostředí i při působení kyseliny fluorovodíkové a vzniknou z něj fluorosoli.

Příkladné provedení postupu podle vynálezu je následující.

Ke zpracování byly vzaty stěry, v nichž byl kovový hliník do velikosti zrna 10 mm oddělen na mechanickém mlecím a třídícím zařízení. Chemické složení frakce pod síty bylo 41 % hmotnostních kovového hliníku, 36 % hmotnostních kysličníku hlinitého, 7 % hmotnostních fluoru, 5 % hmotnostních sodíku, 5 % hmotnostních karbidů a nitridů a 6 % hmotnostních připadalo na zbylé příměsininy. Působením vody se snížil podíl sodíku o 1 % hmotnostní a podíl zbylých příměsinin o 2 % hmotnostní přechodem ve vodě rozpustných solí zejména chloridů do roztoku a hydroseparací se původní stěr rozdělil na dvě frakce, a to na hrubozrnou s velikostí zrn nad 1,2 mm s převládajícím obsahem hliníku, asi 80 % celkového množství kovu v původních stěrech, a na jemnozrnou frakci pod 1,2 mm, která se usazovala v sedimentačně reagenční kónické pogumované nádrži o obsahu 120 m³, přičemž se vo-

da znovu vracela do hydroseparačního procesu. Podíl frakce nad 1,2 mm v této jemnozrnné frakci byl pouze 4 % hmotnostní. Jemnozrnný materiál v nádrži se dále podrobil působení horké vody po dobu 24 hodin při průměrné teplotě 70 °C a pak působení tříprocentní kyseliny fluorovodíkové opět po dobu 24 hodin při téže průměrné teplotě 70 °C. Na 1 tunu stěrů bylo přidáno 30 m³ kyseliny fluorovodíkové zmíněné koncentrace, která byla získána absorpcí fluorových exhalátů z elektrolytické výroby hliníku. Po 24 hodinách, když vývoj plynů byl již nepatrný, zneutralizovala se reakční směs roztokem z prvního stupně po působení horké vody, a to na pH = 7. Zahřátí rmutu na potřebné teploty bylo prováděno párou, kterou se

materiál též míchal. Další míchání po dosažení potřebné teploty se provádělo stlačeným vzduchem. Po neutralizaci se materiál odfiltraval na vakuovém filtru a vysušil v rotační peci při teplotě materiálu na výstupu 250 °C. Celkový obsah karbidů a nitridů ve vysušeném produktu nepřekročil 0,1 % hmotnostních. Zařízení technologické linky, mimo reagenčních pogumovaných nádrží, nepřichází do styku s kyselinou fluorovodíkovou, a proto nevyžaduje zvláštní povrchovou ochranu.

Postup podle vynálezu lze s výhodou použít všude tam, kde stěry neobsahují prvky, které negativně ovlivňují životnost hliníkových elektrolyzérů a čistotu vyráběného kovu, jako je například draslík a měď.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování stěrů stáhnutých z roztaveného hliníku a jeho slitin, a to jemnozrnného podílu po oddělení hrubozrnného podílu, vyznačující se tím, že se jemnozrnný podíl podrobí dvoustupňovému zpracování, a to nejprve působením horké vody o teplotě 60 až 95 °C po dobu 10 až 24 hodin až se pH ustálí mezi 9 až 13 a únik vznikajících plynů se podstatně sníží a poté se přidá zředěná kyselina fluorovodíková 1 až 20procentní, získaná například zachycováním plyných

exhalátů vznikajících při elektrolytické výrobě hliníku, přičemž směs se opět udržuje při teplotě nejvýše do 95 °C po dobu 2 až 24 hodin a po skončení reakce se nadbytek kyseliny fluorovodíkové zneutralizuje na pH 6,5 až 7,5 a zahuštěný rmut se suší při teplotě 200 až 300 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že nadbytek kyseliny fluorovodíkové se neutralizuje alkalickým roztokem, který se vytvořil v prvním stupni působením horké vody.