



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 185

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

(11)	147 185	(45)	25.03.81	Int. Cl. ³	3(51) C 01 F 7/20
(21)	WP C 01 F / 204 962	(22)	24.04.78		

-
- (71) VEB Mansfeld Kombinat Wilhelm Pieck, Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg, DD
- (72) Ziegenbalg, Siegfried, Prof. Dr.rer.nat.; Haake, Gerhard, Dr.-Ing.; Siebert, Rudolf, Dipl.-Ing.; Fischer, Gerhard, Dr.-Ing., DD
- (73) siehe (72)
- (74) Dr.rer.nat. Hans-Jürgen Creutz, VEB Mansfeld Kombinat Wilhelm Pieck, Forschungsinstitut für NE-Metalle, 9200 Freiberg, Lessingstraße 41
-

(54) Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum salzsauren Aufschluß von Tonen oder tonerdehaltigen Mineralien zur Erzeugung von Aluminiumoxid. Hauptziel der Erfindung ist es, den technisch, energetisch und ökonomisch hohen Aufwand der bisher bekannten Verfahrensvorschläge zu verringern und einen technologisch einfachen, ökonomisch günstigen Prozeß zu gestalten, der die Verarbeitung von leicht zugänglichen, aber ungünstig zusammengesetzten Rohstoffen erlaubt. Der mechanisch oder thermisch aktivierte Rohstoff wird mit verdünnter Salzsäure aufgeschlossen. Nach Abtrennung des unlöslichen Rückstandes wird das Eisen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion entfernt. Aus der Lösung wird Aluminiumchloridhexahydrat auskristallisiert und anschließend thermisch zersetzt. Die dabei entstehenden HCl-haltigen Abgase werden zu einer Kreislaufsäure umgesetzt. Die Erfindung wird angewendet zur Erzeugung von reinem Aluminiumoxid für die Gewinnung von Aluminium auf schmelzflußelektrolytischem Weg. — Fig.1 —

Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum salzsauren Aufschluß von Tonen oder tonerdehaltigen Mineralien zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von Tonerde aus Ton durch mechanische und thermische Tonvorbehandlung, salzsauren Aufschluß, Abtrennen des kieselsäurereichen Rückstandes, Kristallisation von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ thermische Zersetzung der Kristalle zu Rohtonerde, Rückgewinnung von Aufschlußsäure aus den Zersetzungsgasen, Herstellung einer Natriumaluminatlösung durch Aufschluß der Rohtonerde mittels Natronlauge, Ausfällen von Aluminiumoxidhydrat aus der Aluminatlösung durch Impfen und Ausrühren, Kalzinieren des Aluminiumoxidhydrates zu Tonerde bekannt (DT-OS 1100011). Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist die Vielzahl der Prozeßstufen, um eine für die Aluminiumgewinnung ausreichend saubere Tonerde zu erreichen. Die Reinigung der Tonerde erfolgt nicht im Entstehungsprozeß durch salzsauren Aufschluß, sondern durch eine nachgeschaltete alkalische Reinigungsstufe. Dadurch wird der Prozeß in apparativer und energetischer Hinsicht stark belastet, so daß bei der Realisierung dieses bekannten Vorschlages ein unvertretbar hoher Kostenaufwand entsteht.

Bekannt ist auch ein Verfahrensvorschlag zur Gewinnung von Tonerde, bei dem die Fällung von reinem $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus der beim salzsauren Aufschluß anfallenden unreinen Aluminiumchloridlösung durch Einleiten von reinem HCl-Gas bei niedriger Temperatur bewirkt wird. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß große Wärmemengen bei niedrigen Temperaturen abgeführt werden müssen, um eine genügende Absorption des HCl-Gases zu erreichen. Außerdem ist die Rückgewinnung von hochprozentigem HCl-Gas aus den Endlösungen und/oder aus den bei der thermischen Zersetzung anfallenden Spaltgasen sehr energie-, apparate- und somit kostenaufwendig.

Es ist außerdem bekannt (DR-PS 414128), daß man einen Teil der salzsauren Aufschlußlösung bis zum Ausscheiden von Aluminiumchlorid-Kristallbrei eingedampft und den anderen Teil der Aufschlußlösung zum Absorbieren der verhältnismäßig verdünnten, Abgase und Wasserdampf enthaltenden Salzsäuregase der z. B. im Drehrohrofen durchgeführten thermischen Zersetzung benutzt. Diese so gewonnene, ca. 20 %ige Salzsäure, mit der man den Kristallbrei zwecks Trennung der Eisen- und Aluminiumchloride auswäscht, löst jedoch beim Waschprozeß eine beträchtliche Menge an Aluminium mit auf, da die Löslichkeit des Aluminiumchlorides mit abnehmender Salzsäurekonzentration zunimmt. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens liegt darin begründet, daß zum Schluß nur eisenfreie Salzsäure als Waschlösung verwendet werden darf, deren Herstellung das Verfahren zusätzlich belastet. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrensvorschlages ergibt sich aus der Tatsache, daß sich bei Anwesenheit von Eisen-III-Ionen mit Aluminiumchlorid Mischkristalle bilden, aus denen das Eisen durch Waschen nicht entfernt werden kann. Hierdurch wird der Eisengehalt in der Aufschlußlösung begrenzt und die vorgesehene Verwendung eisenhaltiger Waschsäuren zur Tonlaugung stark eingeschränkt.

Es ist auch nach Weiterentwicklung letztgenannten Verfahrens bekannt (DR-PS 438745), die mit Salzsäure angereicherte Lösung

nicht nur zum Waschen des Aluminiumchloridkristallbreies, sondern auch zum Aufschließen neuen Tones zu verwenden und zwar in der Art, daß man die Anreicherung der Lösung mit Salzsäure und den Aufschluß des Tones nicht getrennt durchführt, sondern so zusammenfaßt, daß die Lösung mit den zu absorbierenden salzsäurehaltigen Gasen und dem tonerdehaltigen Rohstoff dauernd in einem Arbeitsgang in Berührung gebracht wird. So wird erreicht, daß die aufgenommene Salzsäure unmittelbar zum Aufschließen verbraucht wird und die Aufnahmefähigkeit der Lösung für weitere Salzsäure erhalten bleibt. Dadurch wird eine konzentriertere Lösung aus dem Ton gewonnen, ohne daß vorher eine konzentriertere Salzsäure hergestellt werden muß. Auch dieses Verfahren löst nicht das Verunreinigungsproblem. Ein weiterer Nachteil ist der hohe apparative Aufwand, da mehrere Absorptionsanlagen im Gegenstromprinzip gefahren werden müssen, um die geschilderten Wirkungen zu erzielen.

Es ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Tonerde aus Ton bekannt (DR-PS 562498), das die Eisenabtrennung aus salzsäuren eingedampften Tonaufschlußlösungen nach der thermischen Zersetzung durch chlorierende Verflüchtigung beinhaltet. Zur Verflüchtigung selbst ist ein möglichst hochkonzentrierter Chlorwasserstoffstrom erforderlich, der zusätzlich erzeugt werden muß und das Verfahren in apparativer und energetischer Hinsicht stark belastet.

Ein weiterer entscheidender Nachteil dieses bekannten Verfahrensvorschlages ist das zusätzliche Einbringen von Chloriden der Alkalien, des Kalziums oder Magnesiums, da zur Verflüchtigung des Eisens ein bestimmtes Verhältnis von Fe_2O_3 : Al_2O_3 : Alkali-, MgCl_2 , CaCl_2 eingestellt werden muß.

Nach der Entfernung des Eisens wird das Endprodukt durch Waschen mit eisenfreiem Wasser von dem noch in der Tonerde verbliebenen Salzgehalt befreit, das heißt die vorher eingebrachten Chloride müssen durch zusätzliches Waschen wieder entfernt werden.

Um die Zusätze in vertretbaren Grenzen zu halten, dürfen bei diesem Verfahrensvorschlag nur Tone mit geringem Eisengehalt eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Aluminiumchlorid (OS 1592064, OS 1592070), aus dem für die Aluminiumgewinnung geeignetes Aluminiumoxid hergestellt werden soll, sind auch Verfahrensvorschläge bekannt, bei denen die Kristallisation des Aluminiumchlorides derart geführt wird, daß bereits dieses Produkt vor seiner thermischen Zersetzung eine für Aluminiumoxid ausreichende Reinheit aufweist. Dies wird durch einen mehrstufigen fraktionierten Kristallisationsprozeß erreicht. Durch unvollständige Kristallisation wird in der ersten Stufe ein ausreichend reines Kristallinat erzeugt. Die mit Verunreinigungen angereicherte Restlösung läuft nach Abtrennung suspendierter Kristalle einer zweiten Stufe vor. Das hier entstehende Kristallinat wird zur ersten Stufe rückgeführt und die mit Verunreinigungen angereicherte Restlösung der zweiten Stufe läuft nun der dritten vor.

Dieser fraktionierte Kristallisationsprozeß kann nur unter erheblichen apparativen Aufwand realisiert werden. Die Kristallisationsapparatur zur Kristallrückführung in vorhergehende Kristallisationsstufen nach der Fest-Flüssig-Trennung und dem Wiederanmischen besteht nach der erforderlichen Stufenzahl aus entsprechend vielen Kristallisatoren, Zentrifugen, Wärmetauschern, Lösegefäße, Pumpen und dergleichen.

Ein weiterer Nachteil jenes bekannten Verfahrensvorschlages (OS 1592070) besteht darin, daß die Menge der abzustoßenden Endlösung nur dann in vertretbaren Grenzen gehalten werden kann, wenn die Ausgangslösung nur gering verunreinigt ist, das heißt, es sind nur relativ reine Tone oder tonerdehaltige Mineralien verwendbar. Auftretende Verunreinigungen wie beispielsweise Titansalze sind nur sehr schwer durch Fällung mittels Schwefelsäure bei Anwesenheit von Ca-Ionen zu entfernen.

Bekannt ist auch ein Verfahrensvorschlag zur Abtrennung von Eisen(III)-Chlorid aus Aluminiumchlorid und Eisen(III)-Chlorid enthaltenden wäßrigen Lösungen, bei dem ein selektiv wirkendes, wasserunlösliches organisches Reagenz zum Entfernen des Eisens verwendet wird (OS 1592065).

Diese Eisenentfernung ist zwar eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung zur Erzeugung von Aluminiumoxid, daß als Speisematerial für elektrolytische Zellen zur Aluminiumgewinnung verwendet werden soll. Dieses Verfahren erlaubt zwar die Herstellung eines weitestgehend eisenfreien Aluminiumchlorides, läßt aber andere Verunreinigungen wie beispielsweise Natrium, Magnesium oder Calcium unberücksichtigt, deren Entfernung aber zur Erzeugung einer allen Qualitätsansprüchen gerecht werdenden Tonerde unbedingt erforderlich ist.

Ein weiteres bekanntes Verfahren (H. O. Poppleton, D. L. Sawyer, Hydrochloric Acid Leaching of Calcined Kaolin to Produce Alumina TMS-paper selection, Paper NO A 77-66) beinhaltet die Herstellung von Tonerde über den salzsauren Aufschluß von kalziniertem Rohton mit den nachfolgenden Stufen Fest-Flüssig-Trennung, Eisenentfernung, Kristallisation und thermische Zersetzung, wobei die Herstellung von ausreichend reinem $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallinat durch Grobkornkristallisation nach dem Fließbettverfahren und Waschen mit konzentrierter Salzsäure auf der Zentrifuge erfolgt. Die Grobkornkristallisation von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird durch ein schmales metastabiles Gebiet und eine hohe Keimbildungsgeschwindigkeit erschwert. Außerdem ist die Endfallgeschwindigkeit der Kristalle in der Lösung wegen hoher Lösungsviskosität und geringem Dichteunterschied zwischen Kristall und Lösung sehr klein. Beim Fließbettverfahren führt das zu geringen Strömungsgeschwindigkeiten der übersättigten Lösung in der Kristallwirbelschicht, zu kleinen Kristallmengen je m^3 übersättigter Lösung und zu niedrigen spezifischen Kristallisationsleistungen. Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren ist die Notwendigkeit der Rückgewinnung konzentrierter Salzsäure aus der verunreinigten Waschlösung. Die erforderlichen Salzsäure-

mengen sind wegen der geringen Verunreinigungslöslichkeit erheblich.

F. A. Peters

D. W. Johnson

R. C. Kirby Forschungsbericht 6133, Bureau of mines
beschreiben ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Tonerde mittels Salzsäureaufschluß von Rohton.

Letztgenanntes Verfahren, wie auch alle anderen bekannten Verfahrensvorschläge zum salzsauren Aufschluß von Tonen oder tonerdehaltigen Mineralien zur Gewinnung von Tonerde beschreiben jedoch nur eine Aufeinanderfolge einzelner Prozeßstufen ohne ausreichende Berücksichtigung abproduktearmer, geschlossener Stoffkreisläufe. Sie sind weiter charakterisiert durch mangelhafte Berücksichtigung von Verunreinigungsschleusen und Verwertungsmöglichkeiten anfallender Nebenprodukte. Auch die Anforderungen des Umweltschutzes werden somit nur unzureichend erfüllt.

Die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Tonerde werden ebenfalls nicht angegeben, so daß deren Eignung für die Aluminiumgewinnung zumindest offen bleibt.

Die vielfältigen Nachteile technischer, energetischer und somit ökonomischer Art der aufgeführten Verfahren sind die Ursache dafür, daß bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt ihre Realisierung in der Praxis unter großtechnischen Bedingungen nicht erfolgte.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein verfahrenstechnisch und apparativ günstiges Verfahren für die Erzeugung von reinem Aluminiumoxid aus Tonen oder tonerdehaltigen Materialien über den salzsauren Aufschluß zu gestalten, das erstmals unter großtechnischen Bedingungen technologisch einfach und ökonomisch günstig realisiert werden kann.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur komplexen Rohstoffnutzung von leicht zugänglichen, aber ungünstig

zusammengesetzten Rohstoffen mit geschlossenem Kreislauf, möglichst wenig Nebenprodukten und optimal aufeinander abgestimmten Teilstufen zu schaffen, das den Anforderungen des Umweltschutzes entspricht.

Es ist außerdem Ziel der Erfindung ein Verfahren zur möglichst vollständigen Abtrennung von Verunreinigungen zu realisieren, das die Gewinnung eines Aluminiumoxides entsprechend den Reinheitsanforderungen der Aluminiumindustrie gestattet.

Es ist auch ein Ziel der Erfindung, daß die hergestellte Tonerde die für einen Einsatz in der Aluminiumindustrie erforderlichen physikalischen Parameter besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid bereitzustellen.

Erfindungsgemäß besteht das Verfahren aus folgenden Arbeitsstufen:

Grubenfeuchter Rohton wird zunächst in geeigneten Formgebungsapparaturen beispielsweise durch Strangpressen oder scherende Beanspruchung und nachfolgende Trocknung bei 130 °C - 250 °C in Formkörper mit Korngrößen von 2 - 15 mm oder in Mahltrocknungsanlagen zu einem Gut mit Korngrößen von vorzugsweise 0 - 1 mm und einem Restfeuchtegehalt von nicht mehr als 3 % umgewandelt. Daran schließt sich eine mechanische oder thermische Aktivierung mit dem Ziel der Umwandlung des säureunlöslichen Kaolinit in löslichen Metakaolinit an.

Die thermische Aktivierung des Tones bzw. der tonerdehaltigen Mineralien erfolgt ein- oder mehrstufig bei 600 °C - 800 °C.

Von entscheidender Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Tatsache, daß es durch geeignete Prozeßführung möglich ist, eine so vollständige Oxydation organischer Substanzen und des Eisens zu erreichen, daß eine oxydative Nachbehandlung der Aufschlußlösung weitestgehend entfallen kann.

Durch entsprechende Wahl der Arbeitsbedingungen beim thermischen Aktivieren kann der Eisen-II-Gehalt der Aufschlußlösung auf Werte < 10 mg/l abgesenkt werden.

Das mechanische oder thermische aktivierte Gut läuft nun einer nachfolgenden salzsauren Laugungsstufe vor, wobei die Bedingung gilt, bei möglichst vollständigem Aufschluß des laugbaren Tonanteiles eine nur geringe Mitauflösung der Verunreinigungen zu erzielen. Erfindungsgemäß wird die Laugung mit Salzsäure je nach der Korngröße des vorlaufenden Tones entweder in Form einer Sickerlaugung als sogenannte Umlauflaugung für grobkörnigen Ton 2 - 20 mm Korngröße oder in Form einer Suspensionslaugung für feinkörnigen Ton mit 0 - 2 mm Korngröße durchgeführt.

Die Arbeitsbedingungen und die Ergebnisse dieser Umlauflaugung sind folgende:

Korngröße des Tones	2 - 20 mm
HCl-Konzentration	15 - 25 %
stöchiometrischer HCl-Einsatz (bezogen auf Al_2O_3)	80 - 120 %
Aufschlußtemperatur	105 - 110 °C
Aufschlußdauer	6 - 12 h
Al_2O_3 -Ausbringen	80 - 90 %
Fe-Löslichkeit	50 - 60 %

Für die Suspensionslaugung treffen die oben aufgeführten Angaben bis auf eine Verkürzung der Laugungsdauer je nach Korngröße des eingesetzten Tones auf 30 - 120 min in analoger Weise gleichfalls zu. Die sich bei Anwendung dieses Laugungsprinzips anschließende Fest-Flüssig-Trennung kann in bekannter Weise über Eindicker, Drehzellenfilter o. a. geeignete Apparate erfolgen, wobei die Anwendung von Flockungsmitteln auf der Basis von Polyacrylamiden eine wesentliche Verbesserung der Sedimentations- und Filtrationseigenschaften bringt.

Bei Anwendung stöchiometrischer bzw. unterstöchiometrischer Säuremengen, bezogen auf den Tonvorlauf, wird gelöstes Titan hydrolytisch gefällt und vom Laugerückstand absorbiert.

Dadurch ist eine weitgehende Titanentfernung aus der Lösung möglich, so daß die CaSO_4 -Fällung bei der Kristallisation entfallen kann. Der Titangehalt wird dabei auf Werte $< 5 \text{ mg/l}$ entfernt.

Der SiO_2 -reiche Löserückstand, der einem mehrstufigen Waschprozeß unterworfen wird, ist wegen seiner hydraulischen Eigenschaften, der guten Eigenfestigkeit und geringen Schüttdichte sowie wegen des hohen Gehaltes an amorpher Kieselsäure ein wertvoller Ausgangs- oder Zuschlagstoff in der Baustoff- und Glasindustrie. Außerdem bestehen in zahlreichen anderen Industriezweigen Einsatzmöglichkeiten als Füllstoff.

Die nach der Laugung anfallende Lösung weist folgende Zusammensetzung auf:

Al_2O_3	80	-	100	g/l
Fe_2O_3	4	-	8	g/l
HCl_{frei}	5	-	50	g/l
Na_2O	0,1	-	0,3	g/l
K_2O	2	-	3	g/l
TiO_2				$< 5 \text{ mg/l}$
V_2O_5	30	-	60	mg/l
SiO_2	50	-	100	mg/l

Erfindungsgemäß erfolgt nun die Eisenabtrennung aus der Aluminiumchloridlösung mit den vorgenannten Gehalten an Eisen (III)-chlorid, freier Salzsäure und etwa 190 - 280 g/l Chlorid durch Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Die praktisch wasserunlösliche organische Extraktionslösung auf der Basis eines höheren Paraffinkohlenwasserstoffs, vorzugsweise im Siedebereich von 145°C - 200°C , enthält 5 - 15 % sekundäres aliphatisches Amin mit 6 - 12 Kohlenstoffatomen und zur Vermeidung der Bildung einer dritten Phase Zusätze eines höheren aliphatischen Alkohols mit 6 - 12 Kohlenstoffatomen in Konzentrationen von 20 - 40 Masse-%.

Nach der Trennung der Phasen wird das Eisen in der organischen Phase in einer zweiten Extraktionsstufe mit Wasser bzw. verdünnter Salzsäure mit Gehalten von 10 - 40 g/l freier Säure rückextrahiert. Die so erhaltene eisenfreie organische Phase kann erneut zur 1. Extraktion verwendet werden.

Das Volumenverhältnis der organischen zur wäßrigen Phase sollte bei der Extraktion 1 : 1 bis 1 : 5 und bei der Rückextraktion 3 : 1 bis 7 : 1 betragen. Die günstigsten Temperaturen für die Austauschprozesse liegen zwischen 25 °C und 40 °C. Von besonderer Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Tatsache, daß die Fe_2O_3 -Gehalte in der extrahierten Lösung bei vollständiger Oxydation der organischen Bestandteile während der Kalzination auf weniger als 10 mg Fe_2O_3 /l abgesenkt werden können.

Anstelle des Extraktionsmittels auf Basis sekundärer aliphatischer Amine kann auch eine Lösung von Tributylphosphat verwendet werden, deren Verhältnis zur wäßrigen Phase vorzugsweise 1 : 2 beträgt. Die Rückextraktion des Eisens erfolgt bei einem Phasenverhältnis von 4 : 1 bis 6 : 1.

Die in der Extraktionsstufe anfallende Eisenchloridlösung kann nach bekannten Sprühzersetzungsverfahren unter Rückgewinnung der Salzsäure auf hochwertige Eisenoxide verarbeitet werden.

Zur Gewinnung weiterer Wertkomponenten wird beispielsweise Gallium aus den stark eisenhaltigen Reextrakten durch eine erneute Flüssig-Flüssig-Extraktion auf der Basis höherer, in Wasser unlöslicher aliphatischer Alkohole im Gemisch mit Benzin oder Kerosin, langkettiger aliphatischer Amine oder n-Tributylphosphat erhalten.

Erfindungsgemäß wird die extrahierte Aluminiumchloridlösung mit ca. 20 Masse-% auf ca. 30 Masse-% ein- oder mehrstufig eingedampft.

Die ca. 30 %ige Aluminiumchloridlösung läuft anschließend einer Kristallisationsanlage vor. Es wurde gefunden, daß sich auf Grund der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Lösung und Kristall hierfür besonders das Suspensionsumlaufprinzip eignet, das heißt durch die Zirkulation der Suspension wird eine große Anzahl an Kristallen in die Siedezone gebracht und damit ein effektiver Abbau der Übersättigung gesichert.

Dieses Kristallisationsverfahren erzeugt ein rieselfähiges Kristallinat mit geringer Restfeuchte. Durch Waschen mit Frischlösung auf der Zentrifuge gelingt es, die Verunreinigungen bis auf $2 \cdot 10^{-1}\%$ K, $3 \cdot 10^{-2}\%$ Ca, $4 \cdot 10^{-4}\%$ Ti, $2 \cdot 10^{-3}\%$ V und $6 \cdot 10^{-5}\%$ SiO_2 zu verringern. Bei mittleren Kristallinat Korngrößen von mindest 0,25 mm und einer Restfeuchte von 1 - 7 % ist ein Mutterlaugenabstoß von nur 1 - 7 % der zugeführten Frischlösungsmenge erforderlich. Aus dieser Mutterlauge kann durch thermische Zersetzung Rohtonerde hergestellt und für andere Zwecke weiterverarbeitet werden.

Das erhaltene Kristallinat mit 52 - 54 % AlCl_3 läuft einer zweistufigen thermischen Zersetzung vor.

In der Niedertemperaturstufe erfolgt bei 150 °C - 200 °C eine Teilzersetzung mit Hilfe der heißen Abgase aus der Hochtemperaturstufe. Die Zusammensetzung des Zwischenproduktes wird so eingestellt, daß die Zersetzungsgase in der Hochtemperaturstufe mindestens 3 Vol.% HCl enthalten. Dadurch wird bei 1200 °C - 1300 °C ohne zusätzliche Zuführung von HCl-Gas oder anderer Chlorierungsmittel eine weitgehende chlorierende Verflüchtigung von Verunreinigungen, besonders der Alkali- und Erdalkalimetalle, erreicht.

Der Al -Anteil der Tonerde entspricht den Anforderungen der Schmelzflußelektrolyse.

Die Abgase, die bei der thermischen Zersetzung des Aluminiumchlorids entstehen, laufen in bekannter Weise einer adiabatischen oder isothermen HCl-Absorption zur Rückgewinnung einer 15 - 25 % Aufschlußsäure vor.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber den bisher bekannten Lösungen eine Reihe bedeutender Unterschiede auf:

Durch Anwendung des Prinzips der Wirbelschicht bei der thermischen Aktivierung ergeben sich gute Wärmeübergangsbedingungen und demzufolge hohe spezifische Leistungen mit guten Raum-Zeit-Ausbeuten. Das Wirbelschichtprinzip ermöglicht außerdem sehr konstante Temperaturen, so daß eine Überhitzung des Kalzinates und eine damit verbundene Löslichkeitsminderung des Tonerdegehaltes verhindert wird.

Als besonders vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren erweist sich die Alternative zwischen Umlauf- und Suspensionslaugung. Dadurch wird die Verarbeitung eines breiten Kornspektrums des vorlaufenden Tones ermöglicht.

Die Laugung von Tonformkörpern nach dem Prinzip der Umlauflaugung hat gegenüber der Suspensionslaugung den technologischen Vorteil, daß nach Abschluß des Laugungsprozesses keine gesonderte Abtrennung der Lösung vom Rückstand in besonderen Apparaten erforderlich ist, sondern die Lösung aus dem selbstfiltrierenden System feststoffarm entnommen werden kann. Ein weiterer, wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Kristallisationsstufe begründet. Das entstehende Kristallinat enthält nach dem Zentrifugieren nur noch sehr wenig Restfeuchte, das heißt, mit Verunreinigungen angereicherte Mutterlauge, so daß die erforderliche Kristallinatreinheit durch Waschen mit eingedampfter Vorlauflösung auf der Zentrifuge erreicht wird.

Ein anderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verflüchtigung von 85 - 95 % des vorlaufenden Natriums und Kaliums bei der thermischen Zersetzung. Zwei Drittel des vorlaufenden Kalziums werden ebenfalls verflüchtigt und somit von der entstehenden Tonerde getrennt. Diese nochmalige Reinigung der Tonerde ist die Voraussetzung für die unkomplizierte $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallisation, so daß die apparativen und energetischen Aufwendungen entscheidend gesenkt werden können. Als Verunreinigungsschleuse für die verflüchtigten Chloride

dient eine elektrische Gasreinigung, die die Verunreinigungen in Form von Filterstaub entfernt und dieser wird wegen seines hohen Aluminiumoxidgehaltes beispielsweise zum Zwecke der Aluminiumsulfatherstellung gesondert aufgearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiter aus durch eine kontinuierliche Abfolge der einzelnen Verfahrensstufen, die apparativ und energetisch optimal aufeinander abgestimmt sind, ist gekennzeichnet durch die Gewinnung einer reinen, den Forderungen der Aluminiumindustrie genügenden Tonerde.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird erstmals ein mit Salzsäure als Aufschlußmittel arbeitender, durchgängiger Prozeß vorgestellt, der charakterisiert ist durch die Verwertung anfallender Nebenprodukte und somit ein umweltfreundliches Verfahren darstellt.

Das Verfahren wird an einem Beispiel und einem Schema näher erläutert.

Ausführungsbeispiel:

Rohton, der im grubenfeuchten Zustand 20 - 24 % Feuchte enthält, wird nach einer Halbnaßtechnologie mechanisch vorbehandelt (1), wobei die Grobzerkleinerung des Haufwerkers in Messerwalzenbrechern, die nachfolgende Feinzerkleinerung und Homogenisierung im Naßsiebkollergang und die erforderliche Formgebung im Tonraspler oder der Strangpresse vorgenommen wird. Nach einer Trocknung (2) bei 105 °C ergibt sich folgende Zusammensetzung in Masse-%:

Al_2O_3	30,6	...	34,0
SiO_2	45,1	...	46,4
Fe_2O_3	2,40	...	2,65
TiO_2	2,05	...	2,20
Na_2O	0,018	...	0,024
K_2O	0,05	...	0,15
Glühverlust	12,2	...	13,6

Dieses Material wird anschließend bei 600 °C - 800 °C thermisch aktiviert (3).

Von dem in dieser Stufe anfallenden kalzinierten Ton mit einem Kornspektrum 0 - 20 mm, vorzugsweise 0 - 10 mm, wird nach Absiebung des Unterkorns bis 2 mm 1 t der Sickerlaugung nach dem Umlauflegeprinzip (5) mit nachfolgenden Vorlaufmenngen zugeführt:

Al ₂ O ₃	380,0 kg	CaO	2,7 kg
Fe ₂ O ₃	34,8 kg	TiO ₂	16,4 kg
V ₂ O ₅	0,6 kg	K ₂ O	10,8 kg
SiO ₂	549,0 kg	Na ₂ O	0,6 kg

80 - 90 % des im Ton vorlaufenden Al₂O₃-Inhalts lagen als gut laugbarer Anteil vor. Der Ton wird in den Reaktionsbehälter des Umlauflegeapparates gefüllt, 3342 l 20 %ige HCl in einer Menge von 90 % des stöchiometrisch auf Al₂O₃ bezogenen Säurebedarfs zugegeben und 8 Stunden bei einer Siedetemperatur von 105 °C - 110 °C gelaugt. Dabei entstehen 2896 l ungereinigte Aluminiumchloridlösung mit

820,0 kg	AlCl ₃
50,5 kg	FeCl ₃
28,6 kg	HCl

und AlCl₃-haltige Waschwässer, die in die Säurerückgewinnung (7) abgegeben werden.

Es entsteht in dieser Verarbeitungsstufe 1254 kg Laugungsrückstand mit folgenden Gehalten:

66,5 kg	Al ₂ O ₃
8,7 kg	Fe ₂ O ₃
627,0 kg	H ₂ O
549,0 kg	SiO ₂
2,5 kg	Cl ⁻

Die Extraktion des Eisens (11) aus der Lösung erfolgt mit einem sekundären aliphatischen Amin in organischer Lösung mit einem Phasenverhältnis der organischen Phase zur wäßrigen Phase von 1 : 2 mit folgender Zusammensetzung:

10 Masse-% sek. aliphat. Amin
 30 Masse-% aliphat. höheren Alkohol
 60 Masse-% Paraffin-Kohlenwasserstoff

Die wäßrige Lösung ist nach der Extraktion praktisch eisenfrei und bleibt hinsichtlich ihrer weiteren Zusammensetzung unverändert. Die Rückextraktion des Eisens aus der organischen Phase erfolgt mit 361 l Kondensat aus den Eindampfstufen der Kristallisation im Phasenverhältnis organische Phase : wäßrige Phase = 5 : 1, wobei der wäßrige Reextrakt ca. 48 g/l Fe enthält.

Die gereinigte AlCl_3 -Lösung wird in Vakuumverdampfern bis zur Sättigung eingedampft (12). Hierbei fallen 2175 l gesättigte AlCl_3 -Lösung und 734 l schwach saures Brüdenkondensat an. Die eingedampfte Lösung folgender Zusammensetzung in Masse-%

29,00 AlCl_3
 0,20 NaCl
 0,50 KCl
 0,25 CaCl_2
 0,012 FeCl_3
 0,003 SiO_2
 0,003 TiCl_2
 0,004 V_2O_5

läuft der Kristallisationsanlage (12) vor.

Hier entstehen 1470 kg Kristallinat, 1234 l praktisch HCl -freies Brüdenkondensat und 163 l Abstoßmutterlauge. Das Kristallinat enthält nach dem Waschen mit eingedampfter AlCl_3 -Lösung auf der Zentrifuge etwa:

53,5	Masse-%	AlCl_3
0,02	Masse-%	NaCl
0,05	Masse-%	KCl
0,025	Masse-%	CaCl_2
0,0014	Masse-%	FeCl_3
0,0003	Masse-%	SiO_2
0,0003	Masse-%	TiO_2
0,0004	Masse-%	V_2O_5

Es wird durch zweistufige thermische Zersetzung (13) bei gleichzeitiger chlorierender Verflüchtigung von Verunreinigungen auf 270 kg Tonerde mit

0,02	%	Fe_2O_3
0,01	%	SiO_2
0,06	%	Na_2O
0,07	%	K_2O
0,03	%	CaO
0,003	%	TiO_2
0,008	%	V_2O_5

verarbeitet.

Der Schüttwinkel wurde zu etwa $35^\circ - 37^\circ$ ermittelt. Bei einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von $>80\%$ ergibt sich eine spezifische Oberfläche von etwa $20 \text{ m}^2/\text{g}$ und die Schüttdichte beträgt $>0,55 \text{ g/cm}^3$. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Tonerde erfüllt die Qualitätsansprüche der Aluminiumindustrie.

Aus den Zersetzungsgasen wird in der Säurerückgewinnungsanlage (7) durch adiabatische HCl -Absorption wieder Aufschlußsäure hergestellt. Hierbei werden auch die Waschlösungen der Laugungsstufen (5, 9) und ein Teil der schwach sauren Brüdenkondensate vom Eindampfen (12) der extrahierten AlCl_3 -Lösung vor der Kristallisation verwertet. Das Gesamtausbringen des Verfahrens an Al_2O_3 betrug 71% .

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid durch salzsauren Aufschluß von mechanisch oder thermisch aktiviertem Ton oder tonerdehaltigen Mineralien, Abtrennen des unlöslichen Rückstandes, Enteisenen der Lösung, Kristallisation von Aluminiumchlorid, thermische Zersetzung des Kristallisates zu Aluminiumoxid, Rückgewinnung von Aufschlußsäure aus den Zersetzungsabgasen, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohstoff in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen so mechanisch vorbehandelt, mechanisch oder thermisch aktiviert wird, daß der Al_2O_3 -Anteil in eine säurelösliche Form überführt wird, das mechanisch oder thermisch aktivierte Gut anschließend je nach vorliegender Korngröße durch eine Perkolationslaugung in Form der Umlaufung bei Überwiegen des Kornanteiles oberhalb 2 mm bei einem Kornmaximum von 5 - 10 mm oder durch eine Suspensionslaugung bei Überwiegen des Kornanteiles unterhalb 2 mm mit 20 - 25 %iger Salzsäure, bei einem stöchiometrischen Angebot der HCl-Menge zum Al_2O_3 -Gehalt des Tones von 80 - 120 % im Bereich der Siedetemperatur von 105°C - 110°C aufgeschlossen wird,

durch eine entsprechende Einstellung des Hydrolysegleichgewichtes eine Abreicherung von Verunreinigungen unter Ausnutzung der Adsorptionseigenschaften des Rückstandes erzielt wird,

die so erhaltene Trübe einer Fest-Flüssig-Trennung wie z. B. Sedimentation und/oder Filtration vorläuft, das Filtrat einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit organischem Extraktionsmittel beispielsweise auf der Basis sekundärer aliphatischer Amine oder neutraler Phosphorsäureester zugeleitet wird, die von der Extraktion kommende Lösung mit ca. 20 Masse-% AlCl_3 und einem Eisengehalt ≤ 20 mg/l auf etwa 30 Masse-% ein- oder mehrstufig eingedampft wird, die extrahierte eingedampfte Lösung einer ein- oder mehrstufigen Kristallisation bei 65°C - 110°C und 0,1 - 1,0 at vorläuft,

die Kristallisation derart geführt wird, daß Kristalle entsprechend den Qualitätsanforderungen zur Tonerdegewinnung mit hoher Reinheit, entsprechender physikalischer Beschaffenheit und optimaler Zusammensetzung erzeugt werden,

das entstehende Kristallinat einer zweistufigen thermischen Zersetzung bestehend aus einer Teilzersetzungsstufe bei Temperaturen von 150°C - 300°C und einer vollständigen Zersetzungsstufe bei Temperaturen von 1200°C - 1350°C unterworfen wird,

die dabei entstehenden HCl-haltigen Abgase durch Absorption zu einer Kreislaufsäure umgesetzt werden und der Laugung vorlaufen.

2. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mechanische Vorbehandlung und thermische Aktivierung derart geführt werden, daß ein Gut mit einer für die Anwendung der Perkulationslaugung geeigneten Korngröße zwischen 2 und 10 mm und Löslichkeiten des Al_2O_3 in HCl von mehr als 80 % entstehen.
3. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch kombinierte Trocknung und Zerkleinerung sowie nachfolgender thermischer Aktivierung ein Gut mit einer für die Anwendung der Suspensionslaugung geeigneten Korngröße $<0,5$ mm und einer Löslichkeit des Al_2O_3 in HCl von mehr als 80 % erzeugt wird.
4. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch aufeinanderfolgende Trocknung und Zerkleinerung ein mechanisch aktiviertes Gut mit für die Anwendung der Suspensionslaugung geeigneten Korngrößen $<0,5$ mm entsteht, das ohne thermische Aktivierung Löslichkeiten des Al_2O_3 -Anteiles in HCl von mehr als 80 % aufweist.

5. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Aktivierung vorzugsweise im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 800 °C nach dem Wirbelschichtprinzip erfolgt und so geführt wird, daß durch ausreichende Temperaturkonstanz weder eine Unter- noch eine Überschreitung der optimalen Temperaturen erfolgt, und daß durch eine ausreichende Behandlungsdauer die oxydative Zerstörung organischer Beimengen gewährleistet ist.
6. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Laugung je nach vorliegender Korngröße in einem Festbett mit Umlauf des Aufschlußmittels oder in einer Suspension erfolgt.
7. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur weitgehenden Hydrolyse primär gelösten Titans bei der Laugung vorzugsweise ein stöchiometrisches Angebot der Säuremenge zum Ton-erdevorlauf von $\leq 100\%$ eingestellt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Vergleich zur reinen Ausgangssuspension durch Einsatz von Flockungsmitteln auf der Basis von Polyacrylamiden im Bereich von 10 - 100 g/m³ die Sedimentationsgeschwindigkeit verdoppelt und eine Verbesserung der Filtrationsleistung um 200 - 300 % erreicht wird.
9. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der nach der Laugung anfallende SiO₂-Rückstand beispielsweise in der Baustoffindustrie als Zuschlagstoff zur Herstellung von Leichtbeton angewendet wird oder in geeigneter Weise für andere Zwecke, beispielsweise zur Verwendung in der Glas- oder Füllstoffindustrie, aufgearbeitet wird.

10. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel eine Lösung mit 5 - 15 Masse-% eines sekundären aliphatischen Amins, 20 - 40 Masse-% eines aliphatischen Alkohols und einem Rest an aliphatischen Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Paraffinkohlenwasserstoffe im Siedebereich von 145 °C - 200 °C verwendet wird, deren Verhältnis zur wäßrigen Phase, die 190 - 280 g/l Chlorid enthält, 1 : 1 bis 1 : 5 beträgt und die Extraktion bei 25 °C - 40 °C durchgeführt wird, daß bei der Rückextraktion des Eisens das Phasenverhältnis der organischen zur wäßrigen Phase 3 : 1 bis 7 : 1 beträgt und die wäßrige Reextraktionsphase 10...40 g/l Salzsäure, vorzugsweise 20 g/l enthält.
11. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel eine Lösung von Tributylphosphat (TBP) verwendet wird, deren Verhältnis zur wäßrigen Phase 1 : 2 bis 1 : 3 beträgt, daß die Rückextraktion des Eisens aus dessen Lösung bei einem Phasenverhältnis der organischen zur wäßrigen Phase von 4 : 1 bis 6 : 1 erfolgt und die wäßrige Reextraktionslösung 10 - 40 g/l Salzsäure, vorzugsweise 20 g/l enthält.
12. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Reextraktionslösung zum Zwecke der Gewinnung von Gallium aufgearbeitet, durch thermische Zersetzung reinstes Eisenoxid gewonnen wird und die HCl-Zersetzungsgase der Säurerückgewinnung zugeführt werden.
13. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation mit Zwangsumlauf der Kristallsuspension erfolgt, die Reinheit des entstehenden Kristallisates durch Waschen

mit verunreinigungsarmer Ausgangslösung gewährleistet und durch Schleudern auf der Zentrifuge ein Kristallisat mit geringer Restfeuchte erzeugt wird.

14. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kristallisator zur Entfernung von Verunreinigungen eine Teilstrommenge geklärter Mutterlauge von 1 - 7 % bezogen auf die zugeführte Frischlösungsmenge entzogen und auf Rohtonerde verarbeitet wird.
15. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Zusammensetzung des in der Niedertemperaturstufe erzeugten, vorzersetzen Zwischenproduktes so eingestellt wird, daß in der Hochtemperaturstufe Reaktionsgase mit mindestens 3 Vol-% HCl zur weitgehenden Verflüchtigung vorlaufender Verunreinigungen entstehen.
16. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas der Niedertemperaturstufe einer Feinentstaubung unterworfen und mit dem hier anfallenden Staub die Hauptmenge der verflüchtigten Verunreinigungen aus dem Prozeß entfernt wird.
17. Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid nach Punkt 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die HCl-haltigen Abgase vorzugsweise durch adiabatische Absorption zu einer 15 - 30 %igen Kreislaufsäure umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Fig. 1

