



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.02.77 (P. 196191)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.78

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1982

Int. Cl.² C01F 7/30
//C04B 7/32

Twórcy wynalazku: Jerzy Grzymek, Anna Derdacka, Zofia Konik,
Bronisław Weryński

Uprawniony z patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława
Staszica, Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania tlenku glinu z żużli hutniczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania tlenku glinu z żużli hutniczych.

Znany sposób otrzymywania tlenku glinu przedstawiony w polskich opisach patentowych nr 43 443 i 43 444 polega na przemieleniu surowca glinokrzemianowego z kamieniem wapiennym i następnie poddaniu homogenizowanego z wodą surowca, redukcyjnemu wypalaniu w cementowym piecu obrotowym w temperaturach nie przekraczających 1300°C. Proces redukcji prowadzi się przy ograniczonym dopływie powietrza i przy pomocy zawartego w spieku węgla. Proces ten prowadzi się celem usunięcia szkodliwego, stabilizującego działania, znajdujących się w surowcach zanieczyszczeń, zawierających kationy o wysokim potencjale jonowym.

Pod wpływem zawartych w spieku nawet nieznacznych ilości wysoko utlenionych związków zawierających kationy o dużym potencjale jonowym — zachodzi zjawisko stabilizacji polimorficznej odmiany fazy β 2 CaO · SiO₂, a stąd ograniczonej możliwości przejścia tej odmiany w odmianę γ 2 CaO · SiO₂. Zjawisko przejścia polimorficznej odmiany β w γ 2 CaO · SiO₂, połączone jest z rozpadem fazy ortokrzemianu wapniowego, i w dalszej konsekwencji z rozpadem glinonośnego spiegu, zawierającego większe ilości wspomnianego ortokrzemianu wapnia. Podobne stabilizujące działanie na fazę β —

2

Ca₂SiO₄ posiada zbyt wysoka temperatura wypalania, pod której wpływem stopiony belit (β — C₂S) traci swoje zdolności polimorficznego przejścia w niższych temperaturach w odmianę γ -ortokrzemianu wapniowego. Żużle hutnicze posiadają w prównaniu z pyłem samorozpadowym produkowanym z surowców glinonośnych, stosowanych w dotychczasowej metodzie spiekowo-rozpadowej, dwukrotnie niższą zawartość krzemionki. Tak ograniczone ilości krzemionki w omawianych żużlach hutniczych wpływają na ograniczenie zawartości ortokrzemianu wapniowego w żużlu do około 30%. W dotychczasowym procesie spiekowo-rozpadowym, ilość ortokrzemianu wapniowego w pyłe samorozpadowym wynosi ponad 60%.

Dwukrotnie niższa zawartość ortokrzemianu wapniowego w żużlu hutniczym otrzymanym przy wytopie żelaza w wysokiej temperaturze 1500°C powoduje znaczne ograniczenie samorozpadania się chłodzonego spieku. Tak znacznie ograniczony samorozpad spieku obniża zdolność szybkiej i głębszej ekstrakcji tlenku glinu z tego spieku wodnymi roztworami sody, co wpływa na poważne obniżenie efektów ekonomicznych przy otrzymywaniu tlenku glinu z żużli hutniczych.

Dla porównania podaje się, że w dotychczasowej metodzie Grzymka wypalany spiek w temperaturze 1300°C, po jego schłodzeniu rozpada

się w 95% do ziarn posiadających wymiary poniżej 30 mikronów, natomiast omawiany stopiony w temperaturze około 1500°C hutniczy żużel po jego schłodzeniu i rozpadnięciu, zawiera ziarna o wymiarach poniżej 30 mikronów w ilości zaledwie około 20%. Niezależnie od tego faza glinianowa, która występuje w pyłe samorozpadowym, produkowanym dotychczasową metodą spiekoworozpadową, nie ulega stopieniu i występuje pod postacią łatwo ługującej się krystalicznej fazy glinianowej CA i $C_{12}A_7$, gdy w topionych w 1500°C żużlach hutniczych faza ta występuje pod postacią trójkrotnie słabiej ługującego się szkliwa glinianowowapniowego.

W ostatecznym efekcie, na skutek ograniczonego stopnia samorozpadania się spieku, połączonego z występowaniem zeszkliwionej fazy glinianowej, mimo ilościowo większych zawartości tlenku glinu, głębokość ługowania się Al_2O_3 z żużli hutniczych wodnymi roztworami sody, zostaje ograniczona przeciętnie do 35%, gdy w postępowaniu Grzymka ługowalność tlenku ze spieków wypalanych w niższych temperaturach wynosi 75%. Niska ługowalność Al_2O_3 w procesie ekstrakcji żużli hutniczych wodnymi roztworami sody, przekreśla ekonomiczne wytwarzanie tlenku glinu. Ekonomie tę pogarsza jeszcze dodatkowo fakt, że poekstrakcyjna pozostałość, wymagająca dodatkowego mielenia, posiada zbyt duże ilości tlenku glinu, aby można było wyprodukować z niej w sposób ekonomiczny, odpowiedniej jakości odpowiadający obowiązującym normom cement portlandzki.

Z drugiej strony należy podkreślić, że żużle hutnicze, dzięki procesowi redukcji, jakiemu były poddane przy wytopie żelaza w piecu hutniczym, pozbawione są całkowicie szkodliwie działających zanieczyszczeń zawierających kationy o wysokim potencjale jonowym, stabilizujących proces samorozpadania się spieku ortokrzemianu wapniowego i zawierając stosunkowo duże ilości tlenku glinu, pozbawionego związków żelaza, przedstawiają cenny surowiec glinonośny.

Celem wynalazku jest wydzielenie z fazy szklistej występującej w stopionych w wyższych temperaturach żużli hutniczych, polimorficznej odmiany glinianu dwunastowapniowego ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$), łatwo ługującego się wodnymi roztworami sody oraz wydzielenia całej ilości polimorficznej odmiany γ z częściowo zeszkłonej polimorficznej odmiany β ortokrzemianu wapniowego. Cel ten osiąga się sposobem według wynalazku, który polega na tym, że stopiony żużel hutniczy poddaje się wolnemu chłodzeniu w zakresie temperatur poniżej 700°C do temperatury otoczenia, przy równoczesnym zastosowaniu ultradźwięków lub rezonansowej wibracji o wysokiej częstotliwości. W wyniku takiego postępowania przyspiesza się tworzenie w zeszkłonej fazie glinianów wapniowych polimorficznej, wysokotemperaturowej odmiany $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, z której następnie ługuje się tlenek glinu wodnym roztworem sody. Równocześnie dzięki tej obróbce w częściowo zeszkłonej fazie β ortokrzemianu wap-

niowego tworzą się zarodki krystalicznej, polimorficznej odmiany γ Ca_2SiO_4 przyspieszając samorozpad, powodując wyższy stopień dezintegracji ochładzanego żużla.

Po procesie chłodzenia żużel charakteryzuje się następującymi cechami: Posiada około 50% polimorficznej, wysokotemperaturowej, krystalicznej odmiany fazy $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Z odmiany tej tlenek glinu ługuje się trzykrotnie głębiej w porównaniu z glinianami zawartymi w fazie szklistej.

Prawie cała ilość β Ca_2SiO_4 podczas chłodzenia żużla przechodzi w samorozpadową polimorficzną odmianę γ Ca_2SiO_4 , powodując tym znacznie lepszą dezintegrację żużla, którego ziarna po rozpadzie pozbawione są prawie frakcji powyżej 60 mikronów. Rozluźniona ultradźwiękami wewnętrzna struktura składników mineralnych w żużlu, łącznie z rozluźniającym działaniem wywołanym przyspieszonym zjawiskiem polimorficznych zmian w fazie β ortokrzemianu wapniowego, ułatwia szlamowanie żużla wodnymi roztworami sody w urządzeniach ekstrakcyjnych. Ługowalność tlenku glinu z tak przerabianego żużla osiąga 80%. Tak głębokie ługowanie Al_2O_3 z hutniczego żużla posiada trzy aspekty:

- zwiększa wydajnie, do 2,5 krotnie wydajność procesu,
- zwiększa trzykrotnie stężenie tlenku glinu w roztworze poekstrakcyjnym (w miejsce 30 g/l uzyskiwanych w dotychczasowej metodzie spiekowo-rozpadowej osiąga się około 90 g/l),
- w pozostałości poekstrakcyjnej dwukrotnie zmniejszy się ilość tlenku glinu (do około 7%), co pozwala w sposób ekonomiczny wykorzystać pozostałość poekstrakcyjną do produkcji wysokogatunkowego przewidzianego normami cementu portlandzkiego.

Dla przykładu podaje się w tablicy ważniejsze cechy chemiczne i fizyczne żużla hutniczego przed obróbką i po obróbce, według wynalazku.

Tablica

Lp	Cechy charakterystyczne żużla	Żużel hutniczy przed obróbką	Żużel hutniczy po obróbce (wg wynal.
1	2	3	4
1	Skład fazowy w procentach (wagowych, określony rentgenograficznie): γ $2CaO \cdot SiO_2$ β $2CaO \cdot SiO_2$ $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ gliniany wapniowe w postaci szkliwa	10—20 30—20 10—25 50—35	35—40 5—0,0 50—55 10—5
2	Wydajność ługowania Al_2O_3 z żużla w procentach (wagowych)	25—55	70—85

1	2	3	4
3	Frakcja ziarnowa w żużlu powyżej 60 mikronów w procentach wagowych	30—40	5—0,0
4	CieŜar właściwy żuŝla w g/cm ³	2,95—3,25	2,80—2,90
5	Zawartość Al ₂ O ₃ w żużlu po ługowaniu w procentach wagowych	około 17	około 7
6	ZuŜycie żuŝla w tonach na 1 tonę Al ₂ O ₃	7,0	4,0
7	Skład surowców — z uwzględnieniem wykorzystania wyługowanego żuŝla hutniczego — do produkcji klinkieru w procentach wagowych: — wyługowany żuŝel — piasek — kamień wap. (wypr.) — piryt	47,0 12,0 39,5 1,5	93,5 5,0 — 1,5
8	Skład mineralny klinkru portlandzkiego w procentach wagowych: 3CaO · SiO ₂ 2CaO · SiO ₂ 4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ 3CaO · Al ₂ O ₃ 2CaO · TiO ₂	64,2 8,0 10,6 14,0 3,4	64,0 8,0 10,6 14,0 3,4
9	Ilość klinkru portlandzkiego w tonach na 1 tonę Al ₂ O ₃	15,0	4,5

W wyniku przeprowadzonego sposobu dezintegracji żuŝla i przemian fazowych w tym żużlu, ługowanie tlenku glinu przebiega dostatecznie szybko i głęboko w granicach 80% ciężarowych tlenku glinu zawartego w hutniczym żużlu. Pozostały żuŝel hutniczy po wyługowaniu z niego przeważnej części tlenku glinu, zuŝywa się jako surowiec do wypalania wysokogatunkowego klinkru portlandzkiego, zachowując najniŜszą proporcję wytwarzania klinkru w stosunku do wytwarzanego tlenku glinu.

Przykład I. Stopiony w piecu elektrycznym żuŝel hutniczy, otrzymany przy wytopie ŝelaza w ilości 2000 kg o następującym składzie chemicznym:

5	SiO ₂	— 13,50%
	Fe ₂ O ₃	— 1,60%
	Al ₂ O ₃	— 29,50%
	CaO	— 52,30%
10	MgO	— 1,10%
	TiO ₂	— 1,60%
	SO ₃	— 0,04%

Chłodzi się wolno od temperatury 700°C do temperatury otoczenia przy czym w temperaturze 600°C poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz, w wyniku czego żuŝel w 100% wagowych samorzutnie rozpada się na drobny pył o średnim wymiarze ziarn 30 μm, zawierający krystaliczną, wysokotemperaturową, polimorficzną odmianę 12CaO · 7Al₂O₃.

Tlenek glinowy, zawarty w glinianie wapniowym 12CaO · 7Al₂O₃ zostaje wyługowany wodnym roztworem Na₂CO₃ w 80% wagowych. W czasie ługowania tlenek glinowy przechodzi do roztworu w postaci metaglinianu sodowego, z którego na drodze dalszej przeróbki uzyskuje się tlenek glinowy. Pozostałość po ługowaniu, w ilości 93,5% wagowych uzupełnia się 5% ilością piasku i 1,5% ilością wypaŝków piritowych i wypala się w piecu obrotowym w temperaturze 1400°C na klinkier portlandzki o składzie:

	SiO ₂	— 21,0%
	Fe ₂ O ₃	— 3,3%
	Al ₂ O ₃	— 5,5%
35	CaO	— 66,4%
	TiO ₂	— 2,4%
	MgO	— 1,0%
	SO ₃	— 0,1%
	Na ₂ O	— 0,1%
40	straty praŝ.	— 0,2%

Następnie klinkier miele się z dodatkiem gipsu w ilości 5% wagowych na cement portlandzki „350”.

Przykład II. Stopiony żuŝel hutniczy, otrzymany przy wytopie ŝelaza w ilości 2000 kg, o następującym składzie chemicznym:

	SiO ₂	— 13,50%
	Fe ₂ O ₃	— 1,60%
	Al ₂ O ₃	— 29,50%
	CaO	— 52,30%
50	MgO	— 1,10%
	TiO ₂	— 1,60%
	SO ₃	— 0,04%

Chłodzi się wolno od temperatury 700°C do temperatury otoczenia przy czym w temperaturze 600°C poddaje się działaniu wibracji o częstotliwości 2500 drgań/minutę. W wyniku tego żuŝel w 95% wagowych samorzutnie rozpada się na drobny pył o średnich wymiarach ziarn 45 μm, zawierający polimorficzną, krystaliczną, wysokotemperaturową odmianę 12CaO · 7Al₂O₃.

Następnie tlenek glinowy zawarty w glinianie wapniowym 12CaO · 7Al₂O₃ zostaje wyługowany roztworem Na₂CO₃ w ilości 75% wagowych.

W czasie ługowania tlenek glinowy przechodzi do roztworu w postaci metaglinianu sodowego, z którego na drodze dalszej przeróbki otrzymuje się tlenek glinowy.

Pozostałość po ługowaniu w ilości 50% wagowych uzupełnia się 10% ilością piasku, 1,5% ilością wypałów pirytowych i 38,5% ilością kamienia wapiennego. Wsad ten wypala się w temperaturze 1400°C na klinkier portlandzki o składzie:

SiO ₂	— 21,0%
Fe ₂ O ₃	— 3,0%
Al ₂ O ₃	— 5,6%
CaO	— 66,5%
TiO ₂	— 2,0%
MgO	— 1,1%
SO ₃	— 0,2%

Na ₂ O	— 0,1%
straty praż.	— 0,3%

Klinkier przemielono z dodatkiem gipsu w ilości 5% wagowych na cement portlandzki „350”.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania tlenku glinu z żużli hutniczych, **znamienny tym**, że stopiony żużel hutniczy poddaje się wolnemu chłodzeniu w zakresie temperatur poniżej 700°C, aż do temperatury otoczenia, poddając go równocześnie działaniu ultradźwięków lub rezonansowym wibracjom o wysokiej częstotliwości, a następnie z powstałej wysokotemperaturowej odmiany glinianu dwunastowapniowego ługuje się tlenek glinu wodnym roztworem sody.