

Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ, Bożena RAGER, Jan BŁASZCZAK

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Poznańska

OTRZYMYWANIE CZYSTEGO SIARCZANU GLINU Z WIELKOPOLSKICH GLIN

Streszczenie. Omówiono badania nad otrzymywaniem bezwodnego siarczanu glinu w procesie ługowania gliny wielkopolskiej za pomocą kwasu siarkowego. Wskazano na podstawowe parametry mające istotny wpływ na wydajność tego procesu (stężenie kwasu, temperatura i czas ługowania). Przedstawiono wydajność procesów krystalizacji ałunu glinowo-amonowego i jego kalcynacji.

PURE ALUMINUM SULFATE FROM WIELKOPLSKA CLAYS

Summary. Anhydrous aluminum sulfate has been obtained in the process of Wielkopolska clays leaching with sulfuric acid. Acid concentration, time and temperature of leaching have been found the main factors of the process yield. Yields of aluminum ammonium alum crystallization and calcination are presented.

Wstęp

Otrzymywanie czystych soli glinu stanowi ważny problem technologiczny. Wobec ograniczonego dostępu do boksytów zawierających największe ilości tlenku glinu często sięga się do surowców bardziej rozpowszechnionych - głównie glinokrzemianów. Stosuje się kaoliny, nefeliny, gliny, łupki oraz ałunity.

Krzemionka, której zawartość w glinie jest większa niż zawartość tlenku glinu, nie rozpuszcza się w kwasach, natomiast żelazo rozpuszcza się na równi z glinem. Przez właściwe przygotowanie glinu i dobór warunków rozpuszczania można ograniczyć przechodzenie żelaza do roztworu [1,2]. Do roztwarzania glinu wykorzystuje się następujące kwasy: solny, azotowy, siarkowy (VI) lub siarkowy (IV) [3,4]. W przypadku użycia kwasu siarkowego produktem może być siarczan glinu lub ałun glinowo - amonowy.

Oprócz surowców naturalnych istotne znaczenie w przemyśle soli glinowych mogą mieć również niektóre odpady. Do najważniejszych należą popioły ze spalania węgla brunatnego [5].

Siarczan glinu jest poszukiwanym półproduktem i jest stosowany w wielu gałęziach przemysłu. W przemyśle papierniczym używa się go do wytrącania kwasów żywiczych i do oczyszczania wody, w przemyśle tłuszczowym - do oczyszczania tłuszczów i olejów, w przemyśle chemicznym - do produkcji m.in. ałunów i aktywnego tlenku glinu przeznaczonego do preparowania mas kontaktowych oraz do odbarwiania produktów i przerobu ropy naftowej. Poza tym jest stosowany w farbiarstwie, garbarstwie i kosmetyce, do wyrobu szkła, do koagulacji w procesie uzdatniania wody oraz w laboratoriach chemicznych jako odczynnik chemiczny.

Celem podjętych badań było otrzymanie czystego bezwodnego siarczanu glinu z glin wielkopolskich przez ich rozkład kwasem siarkowym. Wskazano na podstawowe parametry mające istotny wpływ na wydajność procesu (stężenie kwasu, temperatura, czas ługowania, ciśnienie itp.).

Część doświadczalna

Do badań użyto gliny ze złóż wielkopolskich. W glinie oznaczono zawartość krzemionki, tlenku glinu, tlenków żelaza i straty po prażeniu. W celu ujednorodnienia masy gliny rozdrabniano ją w moździerzu, a następnie przesiewano przez sito 0,2 mm i do dalszych prób ługowania brano tylko tę część ziaren gliny, która przechodziła przez sito.

Podstawowym problemem dotyczącym otrzymywania czystego siarczanu glinu było opracowanie metody usuwania związków żelaza, które podczas ługowania glinu przechodzą do roztworu prawie z taką samą wydajnością jak związki glinu. Z tych względów przyjęto następującą metodykę wytwarzania siarczanu glinu: z roztworu po ługowaniu gliny otrzymywano najpierw ałun glinowo-amonowy, który następnie poddawano kalcynacji do bezwodnego siarczanu glinu.

Glinę po homogenizacji suszono w temperaturze 110°C, ponownie rozdrabniano i przesiewano, a następnie prażono w piecu w temperaturze 700°C w ciągu 3h. Gлина w czasie prażenia zmieniała barwę z popielatej na cielistą.

Okolo 100g gliny surowej lub prażonej ługowano w kolbie reakcyjnej okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne. Próby przeprowadzono kwasem siarkowym w temperaturze wrzenia roztworu o stężeniach: 40%, 50%, 60% i 70% w czasie 1h, 1,75h, 2.5h.

Dla gliny prażonej stosowano 200% nadmiar kwasu w stosunku do ilości kwasu wynikającej z obliczeń stechiometrycznych, a dla surowej 300% nadmiar H_2SO_4 . Tak duży nadmiar kwasu był konieczny ze względu na to, aby otrzymać jednorodną zawiesinę gliny w roztworze kwasu. Zawiesinę otrzymaną po ługowaniu rozcieńczano gorącą wodą i filtrowano na lejku Büchnera. Osad przemywano gorącą wodą, a uzyskany przesącz o barwie żółto-zielonkawej kierowano do krystalizacji ałunu glinowo-amonowego. W odpadowym osadzie pozostawała głównie krzemionka. W przypadku gliny surowej szybkość sączenia była dużo mniejsza niż dla gliny prażonej.

W celu otrzymania ałunu gorący roztwór odpowiednio zagęszczony zobojętniano wodą amoniakalną do momentu uzyskania wartości pH okolo 4. Następnie roztwór ten ponownie zatężano i pozostawiano do krystalizacji. Przy pH wynoszącym okolo 4 roztwór przybierał barwę brunatną, a po wykrystalizowaniu ałunu barwa jeszcze bardziej się pogłębiała. Krystaliczny osad odsączano pod próżnią, przemywano małą ilością wody i suszono w temperaturze pokojowej. Kryształy ałunu poddawano kalcynacji: w pierwszym etapie na palniku z siatką azbestową, a w drugim w piecu muflowym w temperaturze 600°C (do uzyskania stałej masy). W efekcie otrzymano bezwodny siarczan glinu w postaci sypkiego, białego proszku.

Omówienie wyników

W tabelach 1 i 2 podano skład chemiczny glin wielkopolskich oraz procentowy udział poszczególnych frakcji ziaren.

Tabela 1

Skład chemiczny glin użytych do badań

Składnik	Skład chemiczny glin	
	nie prażonych	prażonych
Al_2O_3	25,70	29,14
$Fe_2O_3 + FeO$	1,84	2,09
SiO_2	52,05	59,01
Straty prażenia	11,80	-

Tabela 2

Procentowy udział frakcji ziaren glin wielkopolskich (analiza sitowa)

Glina wielkopolska	Udział frakcji G [% wag.]			
	>1mm	0.5mm<G<1mm	0.2mm<G<0.5mm	<0.2mm
Surowa	60,1	31,2	10,4	8,3
Po rozdrobnieniu	0,5	2,4	5,1	92,0
Po prażeniu	0,5	2,5	6,2	90,8

W tabeli 3 przedstawiono zależności wydajności ługowania Al_2O_3 lub Fe_2O_3 z glin wielkopolskich od stężenia kwasu siarkowego i czasu ługowania.

Tabela 3

Zależność wydajności ługowania Al_2O_3 i Fe_2O_3 z glin wielkopolskich za pomocą kwasu siarkowego (w temperaturze wrzenia roztworu) od stężenia kwasu i czasu ługowania

Stężenie H_2SO_4 [%]	Wydajność ługowania Al_2O_3 w stosunku do jego zawartości w glinie [%]	Wydajność ługowania Fe_2O_3 w stosunku do jego zawartości w glinie [%]
Glina surowa - czas ługowania 1 h		
40	30,8	11,5
50	41,1	23,6
60	46,7	29,4
70	51,0	34,8
Glina surowa - czas ługowania 1,75 h		
40	42,5	20,3
50	57,5	33,5
60	65,5	42,1
70	68,9	45,4
Glina surowa - czas ługowania 2,5 h		
40	49,1	25,3
50	62,3	36,7
60	70,0	44,7
70	76,1	51,3
Glina prażona - czas ługowania 1 h		
40	36,0	31,4
50	49,5	45,1
60	63,2	62,0
70	72,0	70,0
Glina prażona - czas ługowania 1,75 h		
40	51,5	47,5

cd. tabeli 3

50	69,0	65,5
60	81,5	80,6
70	86,4	89,0
Glina prażona - czas ługowania 2,5 h		
40	61,1	54,5
50	76,1	73,1
60	85,6	89,3
70	93,1	92,7

Wydajność ługowania tlenków glinu i żelaza z gliny surowej i prażonej w temperaturze wrzenia roztworu za pomocą H_2SO_4 o stałym stężeniu, ale przy różnym czasie ługowania, w początkowym okresie szybko rośnie, a w końcu ustala się na prawie stałym poziomie. Wyrażony wpływ na wydajność ługowania ma jednak stężenie kwasu siarkowego. Ponadto proces ługowania żelaza przebiega w podobny sposób, jak proces ługowania glinu, z tym że dla danych parametrów wydajność ługowania żelaza jest zawsze mniejsza niż wydajność ługowania glinu (w przeliczeniu na Al_2O_3) z gliny surowej i z gliny prażonej przy takich samych parametrach, tj. stężeniu H_2SO_4 , czasie i temperaturze ługowania, można stwierdzić, że wydajność ta jest dużo większa dla gliny prażonej np. dla czasu ługowania 2.5 h i stężenia H_2SO_4 - 70% w temperaturze wrzenia wynosi 93.1%, a dla analogicznych warunków z gliny surowej osiąga zaledwie 76.1%.

Biorąc pod uwagę, że wydajność ługowania tlenku glinu w początkowym okresie gwałtownie rośnie, później wzrost wydajności występuje w niewielkim stopniu w stosunku do zwiększonego czasu ługowania, a różnica między wydajnością ługowania tlenku glinu i żelaza zmienia się w niewielkim stopniu, za optymalny czas ługowania dla gliny surowej można przyjąć 1,75 h, a dla gliny prażonej również 1,75 h.

Wydajność krystalizacji ałunu glinowo-amonowego i zawartość w nim tlenków glinu i żelaza właściwie nie zależą od stężenia kwasu siarkowego (w minimalnym stopniu) użytego do ługowania gliny surowej i prażonej. Wydajność krystalizacji ałunu mieści się w granicach (70 - 85%). Zawartość Al_2O_3 w ałunie zawiera się w przedziale 10,6 - 10,9%, a zawartość Fe_2O_3 w zakresie 0,03 - 0,07%. Dane dotyczące otrzymywania ałunu glinowo - amonowego przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Dane dotyczące otrzymywania alunu glinowo-amonowego na drodze krystalizacji zobojętnianego amoniakiem roztworu po ługowaniu gliny prażonej kwasem siarkowym

Stężenie H_2SO_4 [%]	Ilość alunu otrzymanego ze 100g prażonej gliny [g]	Zawartość Al_2O_3 w alunie [%]	Zawartość Fe_2O_3 w alunie [%]	Wydajność krystalizacji (w przeliczeniu na Al_2O_3) [%]
Czas ługowania - 1h				
40	41,1034	10,61	0,02	72,83
50	108,6261	10,66	0,07	80,31
60	138,0723	10,73	0,03	80,42
70	138,1801	10,82	0,04	76,08
Czas ługowania - 1,75h				
40	97,7371	10,81	0,02	70,08
50	147,8689	10,79	0,03	79,33
60	178,1436	10,69	0,06	80,22
70	186,1603	10,86	0,02	84,26
Czas ługowania - 2,5h				
40	128,5141	10,83	0,02	78,16
50	172,6593	10,69	0,03	83,33
60	182,7396	10,88	0,01	80,22
70	192,3243	10,96	0,03	81,43

Proces kalcynacji alunu glinowo-amonowego do bezwodnego siarczanu glinu przebiega z bardzo dużą wydajnością wynoszącą powyżej 99% (w przeliczeniu na Al_2O_3). Zawartość tlenków glinu i żelaza w bezwodnym siarczanie glinu jest zależna od zawartości tych tlenków w alunie i mieści się w granicach 27,89 - 29,44% Al_2O_3 i 0,006 - 0,200% FeO_3 .

Wnioski

1. Proces ługowania należy prowadzić dla glin wstępnie prażonych. Temperatura prażenia powinna mieścić się w granicach 600 - 700°C.
2. Proces ługowania gliny ze złóż wielkopolskich najlepiej prowadzić za pomocą kwasu siarkowego o stężeniu wynoszącym 60 - 65%.
3. Optymalny czas ługowania wynosi około dwóch godzin.

4. Prowadzenie procesu ługowania w temperaturze wrzenia roztworu zapewnia największą wydajność ługowania (w przeliczeniu na tlenek glinu).

LITERATURA

1. A.K. Zapolskij: *Chim. Prom. Ukr.* 1969, 5, 23.
2. S. Bretsznajder: *Przem. Chem.* 1963, 43, 67.
3. L. Bigosiński: *Przem. Chem.* 1968, 47, 596.
4. S. Bretsznajder: *Przem. Chem.* 1962, 42, 671.
5. J. Błaszczak, A. Krysztafkiewicz, M. Maik: *Przem. Chem.* 1995, 74, 384.

Recenzent: Dr hab.inż. Andrzej Ślącza
Profesor Politechniki Śląskiej

Wpłynęło do Redakcji 20.09.1996 r.

Abstract

In article the alternative method of aluminum receiving was presented. Anhydrous aluminum sulfate has been obtained in the process of Wielkopolska clays leaching with sulfuric acid. Acid concentration, time and temperature of leaching have been found the main factors of the process yield. Yields of aluminum ammonium alum crystallization and calcination are presented. Anhydrous aluminum sulfate has been obtained in the process of Wielkopolska clays leaching with sulfuric acid. Acid concentration, time and temperature of leaching have been found the main factors of the process yield. Yields of aluminum ammonium alum crystallization and calcination are presented. Also the procedure of production is described in conclusion.