

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31505

Kl. 40 a, 46/01

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania chromu lub innych metali drugiej do siódmej grupy układu okresowego oraz ich stopów

Zgłoszono 27 lutego 1939

Udzielono 18 lutego 1943

Pierwszeństwo: 2 marca 1938 dla zastrz. 1 i 2; 18 maja 1938 dla zastrz. 3 (Niemcy)

C22b³³ | 20

Wiadomo, że tlenek chromu można redukować węglem, przy czym proponowano przeprowadzać proces redukcji pod zmniejszonym ciśnieniem. Redukcja tlenku chromu za pomocą węgla ma tę wadę, że można otrzymywać końcowe produkty do pewnego stopnia wolne od zawartości węgla i tlenku chromu tylko przy dokładnym utrzymywaniu w przerabianych materiałach niezbędnego do przemiany stosunku węgla i tlenku chromu oraz przy bardzo długotrwałym procesie redukcji.

Dzięki zastosowaniu wodoru jako środka redukcyjnego unika się co prawda konieczności dokładnego regulowania ilościowego stosunku składników mieszaniny biorącej udział w reakcji, ale należy tu stosować

duże szybkości przepływu wodoru, a co za tym idzie i duże ilości wodoru, w celu usunięcia utworzonej pary wodnej z produktów redukcji. Odzyskiwanie zaś z gazu końcowego wodoru nie zużytego podczas reakcji jest żmudne i drogie.

Te wady znanych sposobów dają się według wynalazku usunąć przy przeprowadzaniu procesu redukcji pod zmniejszonym ciśnieniem przy zastosowaniu jednocześnie węgla i wodoru do redukcji tlenku chromu.

Jednoczesne zastosowanie tych zabiegów ma tę zaletę, że dokładne regulowanie stosunku ilości węgla do tlenku chromu przerabianych materiałów staje się już zbyteczne, ponieważ wodór działa z jednej

strony jako pomocniczy środek redukcji, a z drugiej — jako środek odwęglający. Następnie w tym sposobie wykorzystuje się zarówno działanie zwiększonej szybkości desorpcji produktów reakcji wskutek zmniejszonego ciśnienia, jak i działanie gazu, służącego do usuwania z komory reakcyjnej lotnych produktów reakcji, np. pary wodnej i tlenków węgla. Nie zachodzi tu również niebezpieczeństwo nadmiernego przedłużania czasu reakcji dzięki przeprowadzaniu procesu pod zmniejszonym ciśnieniem, ponieważ redukcja odbywa się przeważnie za pomocą węgla. Ponadto niezbędna ilość stosowanego wodoru może być zmniejszona do minimum w porównaniu z ilościami stosowanymi przy pracy pod zwykłym ciśnieniem, wskutek czego odzyskiwanie wodoru z gazu końcowego staje się już zbędne.

Sposób według wynalazku niniejszego może być stosowany nie tylko do redukcji tlenków lub wodorotlenków chromu, lecz można go stosować również i do redukcji takich związków chromu, które w warunkach roboczych przechodzą w tlenki chromu, zwłaszcza związki chromu z kwasami nieorganicznymi lub organicznymi. Materiały wyjściowe można stosować w stanie czystym lub w postaci mieszanin z innymi metalami lub stopami. Węgiel jako czynnik redukcyjny można stosować w najrozmaitszej postaci, np. w postaci węgla drzewnego, grafitu, sadzy lub miękkiego koksu. Na ogół stosuje się tym mniejszą ilość węgla, im mniejsza jest jego zdolność do reagowania z wodorem. Przy wyborze rodzaju węgla należy się kierować oczywiście również żądanym stopniem czystości produktu końcowego. Zamiast węgla lub obok niego stosować można inne materiały zawierające węgiel lub wydzielające go podczas procesu redukcji, np. bogate w węgiel metale lub stopy, celowo w postaci sproszkowanej, oraz cukier, mączkę drzewną lub podobne materiały.

Jako temperaturę redukcji stosuje się temperaturę leżącą pomiędzy 900 i 1300°C. Przez dodanie do masy reakcyjnej pewnych metali można w wielu przypadkach obniżyć temperaturę redukcji, np. o 100 — 200°C. Metale stosuje się celowo w stanie znacznego rozdrobnienia, np. w postaci drobnego proszku, jaki się otrzymuje z pewnych metali, np. z metali grupy żelaza, przez rozkład ich związków karbonylowych. Ten składnik metalowy mieszaniny reakcyjnej może również w znany sposób znajdować się w niej w stanie stopionym podczas redukcji. Redukcja przebiega również łatwiej w przypadku, gdy do przerabianego związku chromu, ulegającego z trudnością redukcji, dodaje się tlenków metali łatwiej ulegających redukcji, np. tlenków metali grup żelaza. Bardzo często celowe jest stosowanie mieszaniny zarobionej na ciasto za pomocą cieczy, takiej jak woda lub ciecz organiczne, np. alkohol, po czym otrzymaną w ten sposób mieszaninę suszy się, ewentualnie miele, przesiewa, a przesiany drobny materiał poddaje stłaczaniu, zanim zostanie on poddany redukcji.

Do wytworzenia zmniejszonego ciśnienia wystarczają zwykłe środki techniczne; praca przebiega dobrze pod ciśnieniem bezwzględnym, wynoszącym około 50 mm słupa Hg. Wodór przeprowadza się przez mieszaninę redukcyjną celowo ze stosunkowo dużą szybkością przepływu, np. z szybkością 5 — 30 litrów/godz (po przeliczeniu na warunki normalne) na każdy litr objętości komory redukcyjnej. Przy stosowaniu stałej ilości wodoru w ciągu jednostki czasu uzyskuje się tym lepsze działanie, im niższe stosuje się ciśnienie. Wodór należy stosować celowo w możliwie najczystszej postaci, zwłaszcza wolny od tlenu i pary wodnej. Jednakże zanieczyszczenia te nie muszą być całkowicie usunięte; można stosować np. wodór techniczny, nie poddany specjalnemu oczysz-

czaniu wstępnemu, zwłaszcza wówczas, gdy nie przywiązuje się zbytniego znaczenia temu, aby otrzymywany metal był zupełnie wolny od węgla i tlenu.

Chrom metaliczny względnie stopy chromu, wytwarzane sposobem według wynalazku niniejszego, wyróżniają się korzystnie szczególną czystością. Choć chrom posiada dużą skłonność do tworzenia węglika, to jednak można bez specjalnych trudności wytwarzać chrom, praktycznie biorąc zupełnie wolny od zawartości węgla, nawet w przypadku stosowania nadmiaru węgla jako czynnika redukcyjnego.

Produkt reakcji ma przeważnie wygląd lekko spieczonej, porowatej masy. Jeżeli on nie może być stosowany dalej w tej postaci, wówczas rozciera się go przeważnie bez trudności na drobny proszek metaliczny albo też przerabia na kształtki przez obróbkę pod ciśnieniem.

Stwierdzono następnie, że sposób według wynalazku niniejszego nadaje się również dobrze do redukcji innych ulegających z trudnością redukcji tlenków metali II—VII grupy układu okresowego. Nadaje się on zwłaszcza do otrzymywania berylu, magnezu, aluminium, krzemu, tytanu, toru, wanadu, niobu, tantalu, molibdeny, wolframu, uranu i manganu. Stosowane przy tym temperatury robocze są zawarte na ogół pomiędzy 800 i 1600° C. W niektórych przypadkach korzystnie jest podwyższać temperaturę redukcji w sposób ciągły lub skokowo.

Wymienione wyżej metale można otrzymać w stanie bardzo czystym, zwłaszcza w znacznym stopniu pozbawione węgla i tlenu oraz wolne od domieszek metali obcych, co jest bardzo ważne, np. przy zwykłym alumino-cieplnym sposobie otrzymywania metali.

Tlenek berylu, jak wiadomo, można redukować w kąpeli metalowej za pomocą węgla z zastosowaniem próżni. Tlenek be-

rylu lub tlenek tantalu redukowano również za pomocą węgla i wodoru pod zwykłym ciśnieniem. W przeciwieństwie do tych znanych sposobów sposób według wynalazku posiada tę zaletę, że przy zastosowaniu jako czynników redukcyjnych węgla i wodoru pod zmniejszonym ciśnieniem szybkość redukcji znacznie wzrasta. Ponadto przez zastosowanie wodoru pod zmniejszonym ciśnieniem można znacznie zmniejszyć zużycie wodoru.

Przykład I. 138 części tlenku chromu miesza się dokładnie z 34 częściami sadzy otrzymanej z naftalenu. Po odsianiu grubszych ziarn otrzymanej mieszaniny przez sito o 400 oczkach/cm² ogrzewa się ją pod ciśnieniem 20 mm słupa Hg do temperatury 1200° C w ciągu 8 godzin w strumieniu wodoru, przepływającego z szybkością 15 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej. Otrzymana przy tym lekko spieczona masa metalowa daje się po zmieleniu z łatwością przesiać przez sito o 10 000 oczek/cm². Otrzymany sproszkowany produkt końcowy zawiera 99,5% chromu i mniej niż 0,01% węgla.

Przykład II. 76 części tlenku chromu miesza się dokładnie przez zmielenie w młynie kulowym z 135 częściami chromu metalicznego, zawierającego 14,6% węgla w postaci węglika. Mieszaninę ogrzewa się pod ciśnieniem 30 mm słupa Hg w ciągu 10 godzin do temperatury 1200° C w strumieniu oczyszczonego wodoru, przeprowadzanego z szybkością 20 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej. Otrzymuje się przy tym produkt spieczony, składający się z chromu metalicznego o takim samym stopniu czystości, jak produkt otrzymany według przykładu I.

Przykład III. Drobno sproszkowaną mieszaninę, składającą się ze 152 części tlenku chromu, 33 części sadzy, otrzymanej z naftalenu, i 416 części sproszkowanego niklu, otrzymanego przez cieplny rozkład karbonylniku niklu, ogrzewa się pod

ciśnieniem 40 mm słupa Hg w ciągu 15 godzin do temperatury 1 000° C w strumieniu oczyszczonego wodoru przy szybkości przepływu 30 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej. Otrzymany przy tym spieczony porowaty produkt chromonikłowy, zawierający 0,03% węgla, daje się przerobić przez kucie lub walcowanie na zwarty materiał.

Przykład IV. 160 części tlenku manganu (Mn_2O_3) miesza się dokładnie z 40 częściami sadzy i ogrzewa w piecu elektrycznym o wielkiej częstotliwości w ciągu 2 godzin pod ciśnieniem 40 mm słupa Hg do temperatury 1 300° C w strumieniu wodoru o szybkości przepływu 10 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej. Otrzymany mangan oddestylowuje i może być zebrany z wydajnością prawie równą teoretycznej w odbieralniku o temperaturze 300° C. Jest on, praktycznie biorąc, wolny od jakichkolwiek zanieczyszczeń.

Przykład V. 200 części trójtlenku wanaadu i 50 części sadzy z naftalenu dokładnie miesza się, zarabia wodą na ciasto i ugniata. Mieszaninę nadaje się postać brykietów, suszy ją i następnie w ciągu 3 godzin w piecu o wielkiej częstotliwości poddaje się działaniu strumienia oczyszczonego wodoru, przepływającego przez piec z szybkością 10 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej pieca, w temperaturze 1 500° C pod ciśnieniem 60 mm słupa Hg. Otrzymuje się spieczony produkt, składający się z czystego wanaadu metalicznego, który się daje sproszkować z łatwością.

Przykład VI. 450 części tlenku tantalu (Ta_2O_5) miesza się dokładnie z 66 częściami sadzy z naftalenu i w ciągu 3 godzin w piecu o wielkiej częstotliwości poddaje działaniu strumienia wodoru o szybkości przepływu 20 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej pieca pod ciśnieniem 50 mm słupa Hg i w tem-

peraturze 1 500° C. Otrzymuje się produkt spieczony, składający się z tantalu metalicznego, praktycznie biorąc, wolnego od zanieczyszczeń.

Przykład VII. 45 części dwutlenku uranu, otrzymanego z tlenku uranu (U_3O_8) przez redukcję wodorem w temperaturze czerwonego żaru, miesza się z 4 częściami sadzy z naftalenu i 357 częściami sproszkowanego niklu, otrzymanego przez rozkład karbonyłku niklu, i przesiewa przez sito o 400 oczkach/cm². Sproszkowaną mieszaninę ogrzewa się w ciągu 12 godzin pod ciśnieniem 30 mm słupa Hg do temperatury 1 200° C w strumieniu oczyszczonego wodoru o szybkości przepływu 50 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej pieca. Otrzymuje się porowaty produkt spieczony, składający się ze stopu uranowonikłowego o zawartości 10% uranu.

Przykład VIII. 45 części dwutlenku uranu miesza się z 6 częściami węgla z drzewa bukowego i 476 częściami tlenku molibdenu (MoO_3). Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w ciągu 10 godzin pod ciśnieniem 20 mm słupa Hg do temperatury 1 300° C w strumieniu oczyszczonego wodoru o szybkości przepływu 50 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej pieca. Otrzymany przy tym spieczony produkt ma postać stopu zawierającego 10% uranu i 90% molibdenu.

Przykład IX. Mieszaninę 10 części tlenku berylu, 68 części sproszkowanej miedzi i 5 części sadzy z naftalenu ogrzewa się w piecu o wielkiej częstotliwości w ciągu 4 godzin pod ciśnieniem 10 mm słupa Hg do temperatury 1 500° C w strumieniu oczyszczonego wodoru o szybkości przepływu 50 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej pieca. Powstaje stop berylowomiedziowy o zawartości około 5% berylu.

Przykład X. Mieszaninę 12 części tlenku niobu, 16 części sadzy i 200 części

proszku żelaznego, otrzymanego przez rozkład karbonylku, żarzy się najpierw w ciągu 12 godzin w temperaturze 1 130° C i następnie w ciągu 1 godziny w temperaturze 1 220° C pod ciśnieniem 20 mm słupa Hg w strumieniu oczyszczonego wodoru o szybkości przepływu 50 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej pieca. Otrzymuje się spieczony stop niobowo-żelazny o zawartości 20% niobu i 0,03% węgla.

Przykład XI. 60 części dwutlenku krzemu, 24 części sadzy z naftalenu i 532 części sproszkowanego niklu, otrzymanego przez rozkład karbonylku, miesza się dokładnie i poddaje hydraulicznemu stłaczaniu na pręt o przekroju czworokątnym. Stłoczony pręt ogrzewa się w ciągu 20 godzin pod ciśnieniem 40 mm słupa Hg do temperatury 1 200° C w strumieniu oczyszczonego wodoru o szybkości przepływu 100 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej pieca. Otrzymany przy tym produkt spieczony posiada postać stopu krzemowoniklowego o zawartości 5% krzemu. W temperaturze czerwonego żaru daje się on kuć na pręt o zwartej budowie.

Przykład XII. 80 części dwutlenku tytanu, 24 części sadzy i 432 części sproszkowanego niklu, otrzymanego z karbonylku, dokładnie się miesza. Po odsianiu grubszych ziarn mieszaninę ogrzewa się w ciągu 20 godzin pod ciśnieniem 20 mm słupa Hg w temperaturze 1 200° C w strumieniu wodoru o szybkości przepływu 50 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej pieca. Powstaje spieczony stop tytanowoniklowy o zawartości 10% tytanu, praktycznie biorąc, wolnego od zawartości węgla.

Przykład XIII. 102 części tlenku glinu, 36 części sadzy i 486 części sproszkowanego niklu, otrzymanego z karbonylku, miesza się, zarabia się wodą na ciasto i ugniata. Po wysuszeniu mieszaninę rozciera się, przesiewa i stłacza na czworoboczny pręt. Stłoczony pręt ogrzewa się następnie w ciągu 20 godzin do temperatury 1 200° C pod ciśnieniem 20 mm słupa Hg w strumieniu oczyszczonego wodoru o szybkości przepływu 50 litrów/godz na każdy litr objętości komory redukcyjnej pieca. Porowaty spieczony produkt, otrzymany w ten sposób, składa się z około 10% aluminium i 90% niklu i zawiera 0,05% węgla.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania chromu oraz jego stopów przez redukcję tlenków chromu lub materiałów, zawierających tlenki chromu albo też wytwarzających je w określonych warunkach pracy, ewentualnie w obecności innych metali lub związków metali, znamienny tym, że redukcję przeprowadza się pod zmniejszonym ciśnieniem przy równoczesnym użyciu węgla i wodoru jako środków redukcyjnych.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że zamiast węgla stosuje się bogate w węgiel metale lub ich stopy.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że tak samo wytwarza się inne metale lub stopy metali drugiej do siódmej grupy układu okresowego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy