

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42183

Kl. 40 a, ~~50/01~~

21/02

Pechiney

Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques

Paryż, Francja

Sposób redukcji tlenku glinu

Patent trwa od dnia 27 czerwca 1957 r.

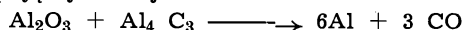
Pierwszeństwo: 29 czerwca 1956 r. dla zastrz. 1; 15 kwietnia 1957 r. dla zastrz. 2, 3. (Francja).

Wiadomo, że redukcja tlenku glinu węglem pozwala na otrzymanie jedynie mieszaniny aluminium i węgla glinu, zawierającej jeszcze znaczną ilość tlenku glinu, a mianowicie od około 20 do 50%. Jednak straty wskutek ulatniania się są bardzo poważne, tak że proces nie nadaje się do produkcji w skali przemysłowej.

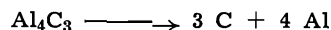
Wynalazek dotyczy przemysłowego procesu redukcji tlenku glinu węglem w elektrycznym piecu łukowym w celu otrzymania aluminium i węgla glinu, w czasie którego tworzy się rodzaj stopu, posiadającego małą zawartość tlenku glinu.

Redukcja tlenku glinu węglem, zaczynająca się już przy 1700°C, nie jest całkowita, ponieważ lekkość w ten sposób wytworzonych węglkowych stopów, silnie wzrasta wraz z zawartością Al_4C_3 . W celu całkowitej i stosunkowo szybko redukcji tlenku glinu, potrzebne jest nagrzanie stopów węgla do bardzo wysokiej temperatury, na przykład 2400° ÷ 2500°C. Dopiero

w tej temperaturze węgiel glinu, zawarty w takich stopach, staje się skutecznym czynnikiem redukcyjnym i redukcja przebiega według następującej reakcji:



jak również rozpada się według reakcji:



natomiast samo aluminium wywiązuje się w postaci gazowej i w ten sposób węgiel pozostaje w postaci grubych kryształów grafitu tworząc bardzo porowatą warstwę.

Stwierdzono według wynalazku, że pomimo przegrzania można jednak wytworzyć węgiel glinu i aluminium metaliczny w piecu tego typu, ponieważ temperatura na dnie warstwy grafitu była niższa, niż przy wierzchu warstwy, wobec czego w tej niższej temperaturze węgiel glinu nie ulega wtórnej reakcji. W taki sposób, w tej części pieca węgiel glinu znów tworzy się z grafitu i z gazowego aluminium. Również za-

uważono, że wytworzony w tych warunkach węgiel glinu wiąże znaczne ilości gazowego aluminium.

Będąc pośrednim produktem redukcji pary Al_2O_3 , które przenikają w warstwę grafitu, zostają natychmiast zredukowane. Pary Al_2O_3 , ulatniające się do góry razem z częścią par aluminium, skraplają się w strefach niższej temperatury lub nad składnikami wsadu, gdzie rozpadają się według następującej reakcji:



i następnie wchodzi na nowo w proces cykliczny. Tlenek węgla ulatuje natomiast u góry z pieca.

Na rysunku uwidoczniono schematycznie łukowy piec elektryczny, zaopatrzony w elektrodę 1 i przewodzące dno 2. Wokół elektrody 1 znajduje się mieszanina 3 tlenku glinu i węgla, mogąca składać się z bryłek o różnym składzie lub z poszczególnych składników, na przykład z tlenku glinu i koksu. Możliwe jest również zastąpienie koksu przez inne materiały węgliste. Tlenek glinu może być np. sztucznym korundem.

Gdy piec znajduje się w swym normalnym stanie działania, wtedy łuk 4 jest ustabilizowany wskutek jonizowania, wzbudzonego przez istniejące pary aluminium; dokoła dolnej części elektrody istnieje pusta strefa 5, ograniczona przez ściany elektrody i samorzutnie tworzącą się uszczelniającą warstwę 6, składającą się z częściowo rozłożonych substancji. Całość jest otoczona przez materiał 10, który izoluje od strat ciepła. Pod elektrodą 1 i łukiem 4 znajduje się warstwa 7 krystalów grafitu. Wyprodukowane aluminium 8 i węgiel glinu Al_4C_3 znajdują się pod warstwą 7. Kropie 9 pochodzą ze skraplania się par Al_2O_3 i Al .

Warstwa 7 krystalów grafitu zapewnia prawie całkowite usunięcie związków tlenu z końcowego produktu i dopóki ta warstwa jest zachowana, dopóty w warstwie 8 wytwarzana jest mieszanina $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}$, w której zawartość tlenku glinowego może być mniejsza niż 0,5%.

Przykład. W jednofazowym piecu łukowym o mocy 100 KW z przewodzącym dnem, wykonanym z węgla, elektroda o średnicy 30 cm zostaje opuszczona w dół na warstwę koksu grubości 3 cm i otoczona mieszaniną Al_2O_3 i węgla. Warstwa koksu, przez którą przechodzi prąd, zachowuje się jak opornik, za pomocą którego przez okres godziny następuje rozgrzewanie pieca. Następnie, nagrzewanie łukiem elektrycznym odbywa się prądem o napięciu 25 V

i natężeniu 4000 A. Łuk ma około 2 cm długości i rozprasza się po całym poprzecznym przekroju elektrody, ponieważ przewodność gazowej fazy jest duża wskutek jej wysokiej zawartości metalicznego aluminium.

W takim piecu zostaje wytworzone 3 kg ciepłego stopu $\text{Al}/\text{Al}_4\text{C}_3$ na godzinę. Wysokość kąpieli powiększa się w ten sposób o 1,5 cm na godzinę. Podnoszenie się kąpieli jest sprawdzane za pomocą wskazówki, umieszczonej na kablu elektrody i poruszającej się przed podziałką, wyskalowaną w centymetrach.

Teoretycznie 3 kg stopu odpowiada 7 kilogramom mieszaniny tlenku glinu z węglem. Podczas pierwszych pięciu godzin zużycie mieszaniny jest 2,5 razy większe od ilości teoretycznej, gdyż większa część mieszaniny zostaje na wytwarzanie samoczynnie uszczelniających skorup.

Gdy skorupy uszczelniające dochodzą do $3 \div 4$ cm grubości, wtedy zużycie mieszaniny $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$ zmniejsza się zbliżając się do teoretycznej wielkości.

Stosunek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{O}$ zmienia się w pewnych granicach, co pozwala oddziaływać na zawartość wolnego metalu w końcowym produkcie.

Z mieszaniny 70% tlenku glinu i 30% węgla otrzymuje się produkt, który zawiera:

Al_4C_3	64 %
Al	32 %
C	2,3%
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$	1,7%

Surowe materiały mogą być użyte w postaci brył lub kul, wytworzonych przez aglomerowanie drobno pokruszonych produktów za pomocą środka wiążącego. Wsad musi mieć co najmniej 30 cm grubości, aby uniknąć strat przez ulatnianie. Gdy wsad nie opada samoczynnie, wtedy musi być podsuwany za pomocą grafitowego popychacza. Wreszcie, w celu ochrony wsadu i elektrody od spalania się na powietrzu, w miejscach gdzie spalają się gazy piec jest zaopatrzony w pokrywę, a elektroda w płaszcz ochronny.

Często jednak użyte mieszaniny tlenku glinu i węgla wzdymają się w górę i należy wówczas spowodować jej opadnięcie pod elektrodę.

Po dalszych próbach i ulepszeniach procesu uniknięto cieplnego rozkładu części węgla glinu, wytwarzanego przy jednoczesnym otrzymywaniu bardzo małej zawartości tlenku glinu. W ten sposób ustalono, że ta ostatnia cecha nie jest bezwzględnie połączona z obecnością warstwy krystalów grafitu pod elektrodą.

Można spowodować reakcję Al_2O_3 i Al_4C_3 pod elektrodą przy temperaturze dostatecznie wysokiej do zapewnienia szybkiej redukcji ostatnich części tlenku glinu, lecz bez osiągania punktu rozpadu Al_4C_3 .

W celu osiągnięcia tego wyniku potrzebne jest regularne i ciągłe doprowadzanie mieszaniny tlenku glinu i węgla z całego obwodu elektrody do strefy łuku w taki sposób, by osiągnąć i zachować równowagę pomiędzy energią, wytworzoną przez łuk, i energią, potrzebną do reakcji, unikając przez to miejscowych przegrzań, pobudzających do tworzenia się grafitu na skutek rozpadu Al_4C_3 .

Należy dobrać taki wsad, który sam opada tak szybko, jak postępuje reakcja. Dobre wyniki zostały otrzymane z mieszaniną węgla drzewnego i korundu w postaci kuleczek wydrążonych. Sposób ten nie ogranicza innych możliwości i może być użyty każdy inny rodzaj wsadu, na przykład w postaci brył, brykietów, materiału w grudkach, ale pod warunkiem, że wsad opada z tą samą szybkością z jaką postępuje redukcja.

Ponadto zostało stwierdzone, że podczas redukcji niekiedy pojawia się pewna niestalość łuku, powstała na skutek zwarć lub wielkich oporów.

Tym ujemnym zjawiskom można zapobiec przez dodawanie do pieca, zamiast zwykłej mieszaniny tlenków glinu i węgla, w określonym czasie tylko samego węgla, a w innym czasie tlenków glinu, dopóki zakłócenie nie zniknie.

Gdy łuk jest niestabilny i wytwarzanie tlenku węgla w tym czasie zmniejsza się, należy dokładać węgla do czasu, aż zostaną osiągnięte ustabilizowane warunki pracy, uwidocznione na przyrządach pomiarowych, i normalna ewolucja tlenku węgla. Na odwrót, gdy piec działa jako piec oporowy a natężenie prądu wzrasta, ewolucja zaś tlenku węgla prawie całkowicie zatrzymała się, wtedy należy dodać tlenku glinu w celu przywrócenia dobrego przebiegu redukcji.

W ten sposób zakłócenia, mogące zajść podczas działania pieca, są wciąż usuwane przez dodawanie bądź tlenku glinu, bądź też węgla.

Na tej drodze zostaje osiągnięta mieszanina aluminium i węgla glinu, posiadająca bardzo małą zawartość tlenku glinu, przy lepszej wydajności i mniejszym zużyciu mocy.

W przypadku załadowania pieca wsadem, zawierającym 165,3 części korundu w postaci kuleczek wydrążonych i 70,8 części węgla drzewnego, otrzymano mieszaninę węgla glinu i aluminium o następującym składzie:

Al_4C_3	65,8 %
Al	30,4 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$	2,9 %
C	0,17%
Fe	0,03%
Inne składniki	0,70%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób redukcji tlenku glinu, znamienny tym, że materiały wsadowe, składające się z tlenku glinu i węgla poddaje się redukcji w temperaturze około 2400°C tak, aby otrzymana mieszanina aluminium i węgla glinu zawierała tlenek glinu w ilości mniejszej niż około 3%.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu zapobieżenia powstawaniu zakłóceń w pracy pieca dobiera się wsad, który opada tak szybko, jak postępuje reakcja, przy czym gdy łuk staje się niestabilny a wytwarzanie tlenku węgla zmniejsza się należy dodawać węgla i na odwrót, gdy piec zaczyna działać jako piec oporowy, a wydzielanie się tlenku węgla całkowicie zatrzymuje się, należy dodać tlenku glinu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się wsad, zawierający mieszaninę węgla drzewnego i korundu w postaci wydrążonych kuleczek.

Pechiney
Compagnie de Produits
Chimiques
et Electrometallurgiques

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik,
rzecznik patentowy

