

30 marca 1932 r.

C21b 5/02²

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15531.

Kl. 18 a 18.

18a, 5/02

Kattowitzer Aktiengesellschaft für Bergbau und Eisenhüttenbetrieb
Katowicka Spółka Akcyjna dla Górnictwa i Hutnictwa
(Katowice, Polska).

**Sposób otrzymywania żelaza z rud, żużli lub innych zawierających żelazo
materiałów w drodze oddziaływania na nie gazem chlorowodorowym.**

Zgłoszono 13 maja 1930 r.

Udzielono 29 stycznia 1932 r.

Żelazo otrzymuje się obecnie z rud za pomocą ogrzewania i topienia w wielkich piecach. Wytworzony w ten sposób surowiec nie jest zbyt przydatny do użytku technicznego i należy go dopiero uszlachetniać w procesach przeróbki na stal. Wypada przeto kroczyć drogą okólną przez wielki piec i piec do wytapiania stali, by otrzymać żelazo, nadające się do użytku. W czasach dawniejszych wytwarzano stal bezpośrednio z rud, obecnie jednak metoda ta nie zadowala pod względem gospodarczym. Niska wartość techniczna żelaza wytwarzanego w piecach wielkich pochodzi stąd, że w piecach tych ulega ono nader silnemu na-

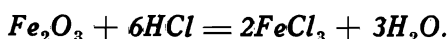
grzewaniu. Należy w nich topić zarówno żelazo jak i żużel celem oddzielenia ich od siebie, przyczem do żelaza dostają się pewne materiały stopowe, pogarszające jego własności.

Gdyby materiału nie potrzebowano topić, możnaby uzyskiwać żelazo czyste, wolne od szkodliwych domieszek, gdyż redukcja tlenków żelaza zachodzi już w stanie stałym.

Podobną możliwość daje redukcja zawartych w rudach tlenków żelaza w temperaturach niższych, zanim poczną one topnieć, oraz następne przekształcanie otrzymanego tą drogą żelaza w związek gazowy.

W ten sposób żelazo zostaje oddzielone od skały płonnej. Sposób ten stanowi właśnie przedmiot wynalazku niniejszego.

Rudy poddaje się oddziaływaniu gazu chlorowodorowego. Dzięki temu powstaje w pewnych warunkach lotny chlorek żelaza. Przebieg reakcji można ująć we wzór:



Do przeprowadzenia sposobu reakcja, przyjmując, że przebiega ona w warunkach normalnych, musi odbywać się w temperaturze powyżej 300° w nadmiarze chlorowodoru. Dla istotnego zapanowania tej temperatury reakcji konieczną jest rzeczą, aby zarówno gaz chlorowodorowy, jak i miążka ruda, były podgrzane do 300°C, zanim zostaną one wprowadzone do przestrzeni reakcyjnej. Na początku mianowicie procesu należy przedsięwziąć szczególnie staranne podgrzewanie obu składników reakcji; w następstwie podgrzewanie gazu nie potrzebuje być już tak silne, gdyż reakcja zachodzi z wydzielaniem ciepła, dostarczając pewnej jego ilości. Podgrzewanie rudy należy natomiast utrzymać dla zapewnienia wolnego od zakłóceń przebiegu reakcji we wskazanej temperaturze. Zastosowanie nadmiaru gazu chlorowodorowego jest niezbędne, gdyż przy przekształcaniu powstająca para wodna znacznie obniża ciśnienie cząstkowe gazu chlorowodorowego. Reakcja nie uzyskałaby wówczas należytego przebiegu. W myśl przeto wynalazku niniejszego rzeczą jest konieczną, aby komora reakcyjna otrzymywała zawsze trzykrotną mniej więcej ilość gazu w porównaniu z tą, jaka w procesie uczestniczy.

W wypadku zbyt niskiej temperatury reakcji lub zbyt małego nadmiaru chlorowodoru powstaje mianowicie obok chlorku żelazowego również chlorek żelazawy albo nawet wodziany chlorków nielotne we wskazanej temperaturze. W warunkach podobnych nie mogłoby zachodzić odpędzanie

(sublimacja) żelaza. Praktycznie zachodzi również zbyt daleko posunięte obniżenie koncentracji gazu chlorowodorowego, gdy tlenki żelaza wykazują zbyt wielkie nagromadzenie lokalne. Skoro np. nagrany gaz chlorowodorowy napotyka nagromadzoną ilość tlenku żelaza, to w miejscu odbicia gazów zachodzi przetworzenie na chlorek żelazowy, w niewielkiej jednak odległości od tego miejsca spożycie chlorowodoru może być tak już znaczne, że powstanie tu tylko chlorek żelazawy, który nie jest lotny. Podobne przeto nagromadzenie działa w pewnych przypadkach korzystnie na powierzchni, wytwarzając chlorek żelazowy, wewnątrz jednak — niekorzystnie.

W myśl wynalazku stosuje się wieżę reakcyjną, do której zasypuje się, z zastosowaniem odpowiednich rozdzielaczy, rudę drobną, na spotkanie zaś jej wznosi się od dołu strumień gazu. Zgodnie z wynikami doświadczenia szybkość reakcji jest tak wielka, że przez czas opadania miążkiego materiału zachodzi przetworzenie na chlorek żelazowy. Badania szybkości reakcji wykazały, że przekształcenie ziarna tlenku żelazowego o średnicy 0,1 mm trwa około 0,2 sekundy.

W myśl sposobu niniejszego uchodzące z wieży reakcyjnej gazy, składające się z lotnego chlorku żelazowego, pary wodnej oraz gazu chlorowodorowego w nadmiarze, wprowadzają się do chłodnicy przestrzennej o budowie znanej i ochładzają tam poniżej 200°, przyczem zachodzi oddzielenie od stałego krystalicznego chlorku żelazowego, gromadzącego się na dnie chłodnicy.

Gazy odprowadza się do drugiej chłodnicy i chłodzi, celem wydzielenia pary wodnej, poniżej 100°C. Dla zapobieżenia gromadzeniu się większych ilości chlorowodoru w skroplinie wodnej, skroplinę tę utrzymuje się w temperaturze możliwie niskiej. Gaz chlorowodorowy możliwie pozbawiony wody przeprowadza się, przy udziale przewietrznika, przez komorę podgrzewającą-

ca ponownie do wieży reakcyjnej. Stały chlorek żelazowy wygarnia się w miarę potrzeby z chłodnicy i redukuje wodorem w piecu obrotowym o ogrzewaniu zewnętrznym lub w innej odpowiedniej komorze reakcyjnej w temperaturze około 600°. Powstający podczas reakcji gaz chlorowodorowy nadaje się zwłaszcza do pierwszej części procesu, gdyż posiada on dostateczny już stopień podgrzania, co pozwala zaoszczędzić podgrzewania gazu potrzebnego w wieży reakcyjnej. Powtórne to zastosowanie zapobiega jakimkolwiek stratom gazu chlorowodorowego. Żelazo powstające w drodze redukcji chlorku żelazowego nie zapala się przy zetknięciu się z powietrzem i jest nader czyste, nadaje się przeto doskonale do wytwarzania stopów zapomocą przetapiania.

Na rysunku fig. 1 i 2 przedstawiają dwie odmiany wynalazku.

Do podgrzewania gazu chlorowodorowego służy piec 1 (fig. 1), do którego z odpowiedniego paleniska napływają przewodem 2 gazy grzejne, które otaczają pęk rur z materiału ceramicznego i uchodzą przewodem 3. Gaz chlorowodorowy dopływa przewodem 4, przeciąga przez pęk rur i wychodzi przelotem 5 do przestrzeni reakcyjnej 6, zaopatrzonej u góry w rozdzielacz, składający się z obracającej się około osi pionowej rury 7 z nasadą talerzową 8, urządzoną w ten sposób, że znajdująca się w rurze 7 drobna ruda leży pod kątem zsypu na talerzu 8 i, przy obrocie rury 7 wraz z talerzem tym, spada poprzez krawędź jego do wewnątrz wieży 6. Ilość rudy i sposób jej podziału reguluje się szybkością obrotu rury 7. Ponad lejem nadawczym 7 znajduje się piec obrotowy 9, najkorzystniej wyzyskujący gazy grzejne pieca 1, uchodzące następnie przewodem 10. Ruda zadaje się przez lej 11, skąd może ona spadać do leja przewodu 7. Przerabiana ilość zależy od ilości obrotów pieca 9, przyczem winna ona odpowiadać

spożyciu rury 7. Wieża reakcyjna 6 posiada w części dolnej zbiornik z zatworami 12, do odprowadzania pływającej skały. Z komory reakcyjnej 6 gazy płyną do chłodnicy 13, zaopatrzonej u dołu również w zbiornik na wydzielający się chlorek żelazowy. Gazy płyną dalej do chłodnicy 14, zaopatrzonej u dołu w zatwór wodny do gromadzenia skroplin. Przez chłodnicę przechodzą np. rury chłodnicze 15 dla powiększenia powierzchni chłodzącej. Uchodzące gazy płyną rurą 16, skąd przewietrznik 17 wtłacza je do podgrzewacza 1. Gromadzący się w chłodnicy 13 stały chlorek żelaza przegarnia się do zbiornika pośredniego 18, a stamtąd odprowadza, w miarę potrzeby, do pieca redukcyjnego 19, zaopatrzonego w ogrzewanie zewnętrzne. Rurą 20 wodór napływa do pieca 19, rurą zaś 21, 22 uchodzi powstający gaz chlorowodorowy, który następnie przewietrznik 23 wtłacza do podgrzewacza 1. Dopływ gazu rurą 21 dławii się w ten sposób, iż wszystkie wodór wiąże się w HCl według równania $2 Fe Cl_3 + 3 H_2 = 2 Fe + 6 HCl$. Powstające w układzie straty gazu chlorowodorowego wynagradza się dodatkiem gazu świeżego przez rurę 24. Powstające w piecu redukcyjnym 19 żelazo usuwa się kanałem 25.

Sposób można również prowadzić według odmiany następującej. Strumień gazu płynący z przestrzeni chlorującej 6 (fig. 1) dopływa rurą *a* (fig. 2) do chłodnicy *b*, posiadającej jedną lub kilka przegród *c*, dzięki czemu powstaje ruch falisty strumienia gazu. Otwarta u dołu chłodnica pierwsza *b* zanurzona jest w napełnionej wodą misie *d*, stanowiącej zamknięcie przestrzeni gazowej. Kierowany przegrodami strumień gazu przemyka raz lub kilkakrotnie tuż ponad powierzchnią wodną. Strumień gazu opuszcza chłodnicę w miejscu *e* i płynie do drugiej chłodnicy 14 (fig. 1). Chlorek żelazowy rozpuszcza się całkowicie w wodzie, zwolna krystalizuje się i można go czerpać z misy odpowiednimi szuflami. Wyczerpywanie wy-

krystalizowanej soli można również uskutecznić mechanicznie, np. w ten sposób, że misa wodna osadzona jest obrotowo, przy czem wchodzi w nią odchylona nieruchoma blacha *f*. Wskutek obrotów misy *d* sól zsypuje się na blachę i spada na taśmę przenośnikową *g* bez końca, prowadzoną na bębnach *k* i *l*. Pod wpływem obrotu misy *d* sól przesuwana się po blasze do góry i spada na prowadniczą taśmę bez końca *g*, napędzaną bębnami *k* i *l*. Przyrząd ten można wykonać w ten sam sposób, jak przyrząd do wygrzewania żużla w generatorach o ruszcie obrotowym. Przenośnik taśmowy z solą przesuwa się wolno przez kanał grzejny *m*, w którym sól wysycha, np. pod wpływem nagrzewania elektrycznego. Jak poucza doświadczenie, do wysuszenia soli wystarcza słabe nagrzanie. Sucha sól spada z bębna *l* do leja *n* z zasuwą *o*, a stamtąd na umieszczoną pod nim parę walców *p*, które ją miało mielać. Zmielona sól transportuje się do pieca redukcyjnego *19* (fig. 1), w którym zachodzi redukcja zapomocą wodoru.

Można również pracować w piecu redukcyjnym *19* z nadmiarem wodoru. Powstającą wówczas mieszaninę uchodzących gazów z chlorowodorem i wodorem można, w sposób znany, doprowadzać do podgrzewacza *1* i pieca chlorującego *6*, celem ponownego zastosowania. Wodór sprzyja przemianie tlenku żelaza na chlorek, jeżeli zawartość jego w mieszaninie nie jest zbyt wielka. Zawartość wodoru określa się wedle ilości odzyskanego w chłodnicy *14* gazu chlorowodorowego, świeżo wytworzonej oraz dodanej ilości chlorowodoru i zależnie od właściwości rudy żelaznej.

Jeżeli wydzielony z przestrzeni chlorowania materiał zawiera jeszcze zasługujące na uwagę ilości żelaza metalicznego, to zawartość wodoru w gazie jest zbyt wielka i należy ją obniżyć. Uskutecznia się to w ten sposób, że do strumienia gazu wprowadza się, przed wpuszczeniem go do przestrzeni chlorującej, niewielkie ilości chloru, wytwa-

rzanego w oddzielnem urządzeniu, w sposób powszechnie znany. Inny środek zmierzający do unieszkodliwienia nadmiaru wodoru w gazie opuszczającym piec redukcyjny polega na tem, że gaz ten przepuszcza się w przewodzie *22* ponad nagrzanym do czerwoności chlorkiem sodu lub chlorkiem potasu, zanim zostanie on ponownie użyty do chlorowania. Sole te rozkładają się na gaz chlorowodorowy i metal, dzięki czemu wodór zostaje z mieszaniny odprowadzony. Wyzwolony przytem metal, potas lub sód poddaje się działaniu uchodzącego z drugiej chłodnicy wilgotnego gazu chlorowodorowego, który przytem osusza się, wytwarzając ług sodowy lub potasowy. Oba te zabiegi można połączyć, oddziaływując gazami na nagrzaną chlorek sodu lub potasu w podgrzewaczu *1*, w którym z gazów pochodzących z pieca redukcyjnego *19* wydzielą się wówczas wodór, a wilgoć gazu pochodzącego z chłodnicy *14* skrapla się, dzięki czemu gaz uchodzący z pieca składa się tylko z chlorowodoru, pomijając drobne ślady, nie odgrywające jakiejkolwiek szkodliwej roli przy chlorowaniu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania żelaza z rud, żużli lub innych zawierających żelazo materiałów, znamienny tem, że w temperaturach powyżej 300°C na rudy oddziaływa się gazem chlorowodorowym, przyczem wytworzone lotne związki chlorożelazowe rozkłada zapomocą wodoru przy temperaturze 300 — 600°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do całkowitego przekształcenia tlenków żelaza na chlorek żelazowy przerabianą rudę oraz gaz chlorowodorowy nagrzewa się uprzednio mniej więcej do 300°.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że powstający w przestrzeni chlorowania lotny chlorek żelazowy skrapla się w chłodnicy w wodzie, przyczem wykry-

stalizowaną sól wygarnia się, suszy i miele przed wprowadzeniem do pieca redukcyjnego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że produkty reakcji przez stopniowe ochładzanie oddają kolejno chlorek żelazowy i zawartość wodną, przez co zapobiega się powstawaniu wodzianów oraz pozwala stosować ponownie gaz chlorowodorowy.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że w piecu redukcyjnym pracę prowadzi się w nadmiarze wodoru, przy czem zawarty w uchodzących gazach nadmiar wodoru wydziela się, przepuszczając mieszaninę gazów nad nagrzanym do czer-

woności chlorkiem sodu lub chlorkiem potasu, przez co następuje rozkład tych soli na gaz chlorowodorowy i metal.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że powstający lub powstały sól albo potas stosuje się do suszenia uchodzącej z chłodnicy mieszaniny chlorowodoru oraz pary wodnej.

Kattowitzer
Aktiengesellschaft für Bergbau
und Eisenhüttenbetrieb —
Katowicka Spółka Akcyjna
dla Górnictwa i Hutnictwa.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

