



C22 b 24
/02

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41326

Kl. 40a, 50/01
24/02

Pechiney

Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques

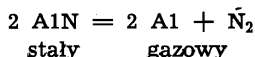
Paryż, Francja

Sposób wytwarzania aluminium oraz piec do wykonywania tego sposobu

Patent trwa od dnia 29 września 1956 r.

Pierwszeństwo: 4 listopada 1955 r. (Francja)

Wiadomo, że azotek glinowy można zdysocjować w wysokiej temperaturze według następującego równania:



Proponowano już aby wytwarzać aluminium przez stosowanie powyższej reakcji i przez kondensację otrzymanych par aluminium.

W praktyce jednak okazało się, że sposób ten nie daje się wykonywać na skalę przemysłową, ponieważ otrzymuje się nieczyste aluminium metalicznie, zanieczyszczone zarówno azotkiem glinowym i węglikiem glinowym, jak i tlenkiem glinowym. Z drugiej strony otrzymany metal występuje częściowo w tak bardzo rozpuszczonym stanie, że z tego powodu trudno go odzyskać. Wydajność aluminium na skalę przemy-

słową była więc bardzo mała, co pozbawiło sposób znaczenia przemysłowego.

Wynalazek będący wynikiem badań Rene Perrieres i Louis Ruelle'a umożliwia uniknięcie tych niedogodności.

Dysocjacja azotku glinowego rozpoczyna się powyżej temperatury 2200°C pod ciśnieniem 1 atm. Oplaci się więc prowadzić reakcję w próżni. Badania pozwoliły na ustalenie przybliżonego wzrostu na całkowite ciśnienie dysocjacji w temperaturze:

$$10 \text{ g p} = 10,258 - \frac{19.560}{T}$$

We wzorze tym p oznacza ciśnienie w milimetrach Hg, a T — temperaturę absolutną w stopniach Kelvina. Zasadą logarytmu jest 10.

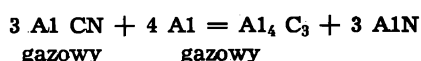
W niniejszym sposobie stosuje się najkorzystniej ciśnienie niższe lub równe 40 mm Hg, a temperatury nie przekraczają 2000°C.

Wynalazek opiera się na fakcie, że w podanych wyżej warunkach temperatury i ciśnienia, powstaje nowy związek, który jest jednowartościowym cyjankiem glinowym o wzorze $Al\ CN$.

Związku tego, destylującego w temperaturze około $2200^{\circ}C$ pod ciśnieniem normalnym, bez topnienia, nie potrzeba oddzielać w postaci stałej, ponieważ rozkłada się on podczas chłodzenia na węgiel i azotek glinowy.

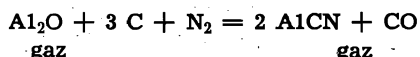
Podczas rozkładu w próżni azotku glinowego powstaje cyjanek glinowy $Al\ CN$ w stanie gazowym przez proste zetknięcie się AlN z węglem w temperaturze powyżej $1500^{\circ}C$. Obecnie techniczny azotek glinowy wytworzony działaniem azotu na mieszaninę tlenku glinowego i węgla zawiera zawsze trochę węgla i tlenku glinowego.

Pierwsza cecha wynalazku polega więc na stosowaniu do dysocjacji azotku glinowego, zawierającego jak najmniej węgla i na wyeliminowanie kontaktu między węglem a dysocjowanym azotkiem w celu zapobieżenia tworzeniu się $AlCN$, ponieważ jednowartościowy cyjanek glinowy reaguje następnie z gazowym aluminium w czasie chłodzenia według następującego równania:



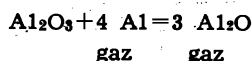
powodując tworzenie się osadu węgla glinu, w postaci bardzo twardych brązowych spieków, stanowiących stratę na ciężarze $0,0525\%$ aluminium na $0,01\%$ węgla. Dlatego też nie można uzyskać zadawalniającej wydajności aluminium, jeżeli dysocjowany azotek zawiera węgiel w znacznej ilości.

Badania wykazały, że istnieje inna przyczyna tworzenia się jednowartościowego cyjanku glinowego $Al\ CN$ i jest nią reakcja podtlenu glinu Al_2O w postaci gazu z węglem w obecności azotu według równania:



Ten $Al\ CN$ również absorbuje aluminium i tworzy złogi Al_4C_3 i AlN .

Jak podano powyżej techniczny azotek zawiera obok węgla trochę tlenku glinowego, który przekształca się w Al_2O podczas dysocjacji azotku kosztem wydzielonego aluminium według następującego równania:



Druga cecha wynalazku polega na stosowaniu do dysocjacji azotku glinowego, zawierającego możliwie jak najmniej tlenku glinowego, o ile chce się zapewnić wysoką wydajność.

Trzeba również unikać kontaktu par Al_2O z węglem i dlatego należy materiał ten usunąć z konstrukcji pieców w miejscach, w których temperatura przekracza $1500^{\circ}C$.

Podtlenek Al_2O rozkłada się pod wpływem chłodzenia na bardzo drobne cząsteczki aluminium, skrzepłe wewnątrz stałej siatki tlenku glinowego. Dlatego nawet, gdy nie ma ścian i oporników węglowych ważne jest aby ograniczyć jak tylko jest to możliwe zawartość tlenku glinu w azotku glinowym.

Pomimo zachowywania tych wszystkich ostrożności techniczny azotek zawiera zawsze trochę węgla i tlenku glinowego.

W czasie wytwarzania aluminium przez dysocjację w próżni w wysokiej temperaturze azotku glinowego AlN występuje zawsze mieszanina par aluminium, cyjanku glinowego $AlCN$ i podtlenu Al_2O .

Korzystniej jest otrzymać kondensat, który można usuwać w stanie ciekłym w celu osiągnięcia ciągłości procesu.

Obecne badania wykazały, że w celu otrzymania roztopionego metalu w czasie wspólnej kondensacji wszystkich par powstałych przy dysocjacji azotku, ten ostatni winien najkorzystniej zawierać przy nieobecności tlenku glinowego mniej niż $0,9\%$ węgla, a przy nieobecności węgla — mniej niż $6,8\%$ tlenku glinowego. Jeżeli azotek zawiera $a\%$ tlenku glinowego i $c\%$ węgla, to te dwie ilości najkorzystniej winny być powiązane z sobą według równania:

$$a + 7,5\ c \leq 6,8\ (x)$$

Równanie to zakłada, że tlenek glinowy całkowicie przechodzi do skraplacza poprzez Al_2O bez kontaktu z powierzchnią węglową, w temperaturze powyżej $1500^{\circ}C$.

Następnie łatwo już jest wydzielić metal z żużli węgla, azotku i tlenku glinowego za pomocą jednego ze znanych sposobów.

Tymczasem możliwe jest uzyskanie technicznie czystego metalu, wolnego od żużla, bezpośrednio w stanie ciekłym, unikając wspomnianego powyżej wydzielania i to zarówno z azotku o małej zawartości węgla i tlenku glinowego (np. $Al_2O_3 + C$ poniżej $0,5\%$), jak również z azotku o zawartości tlenku glinowego i węgla nie odpowiadającej wspomnianemu równaniu (x).

Faktycznie badania wykazały, że w określonej próżni można utrzymywać pary Al CN w temperaturze wyższej, niż temperatura skraplania par aluminium oraz przeprowadzać skraplanie par aluminium w temperaturze wyższej, niż temperatura, w której następuje przemiana par Al_2O w Al_2O_3 — Al.

Obecnie trudno jest otrzymać azotek techniczny o tak wysokim stopniu czystości i dlatego ze względów oszczędnościowych lepiej jest stosować produkt zawierający więcej węgla i tlenku glinowego.

Jedną z charakterystycznych cech sposobu według wynalazku jest więc rozmieszczenie w miejscu przejścia par powierzchni, której temperatura może być tak regulowana, aby można było zatrzymać Al CN w postaci stałych spieków AlN i Al_4C_3 , podczas gdy pary aluminium pozostawałyby w stanie gazowym. Na przykład w próżni pod ciśnieniem 0,5 mm Hg powierzchnia tworząca chwytacz dla Al CN będzie utrzymywana w temperaturze między 1400 a 1500°C, podczas gdy skraplanie par aluminium nastąpi w temperaturze między 1200 a 1300°C.

Pary Al_2O przekształca się w Al_2O_3 i Al jedynie w temperaturze znacznie niższej, na przykład w 1000—1200°C pod ciśnieniem 0,5 mm Hg. Różnica pomiędzy temperaturą kondensacji aluminium z jednej strony a temperaturami przemiany Al i Al_2O z drugiej strony pozostaje zasadniczo stała na przestrzeni całej skali temperatur.

W porównaniu z ciśnieniem 0,5 mm Hg następuje jedynie obniżenie temperatury o 100°C jeżeli ciśnienie zmniejszy się do 0,1 mm, a zwiększenie temperatury o 400°C jeżeli ciśnienie podniesie się do 40 mm Hg.

Trzy strefy o temperaturach malejących, potrzebne przy frakcjonowanej kondensacji Al CN, Al i Al_2O , mogą mieścić się jedna za drugą w tym samym przewodzie w kierunku przepływu par. W tym przypadku należy dążyć aby nie nastąpiło zetknięcie skondensowanego aluminium w postaci ciekłej na ściankach przewodu z bardzo rozdrobnioną mieszaniną Al_2O_3 i Al, powstałą z kondensacji Al_2O .

W tym celu wprowadza się do strefy kondensacji par aluminium skraplacz znanego typu, na przykład skraplacz z ciekłego metalu (korzystnie blacha lub kąpiel aluminowa), którego temperatura powierzchniowa regulowana znanymi środkami (np. przepływem wody) jest temperaturą pośrednią między temperaturami kondensacji Al CN i Al_2O . Wówczas kondensuje się samo aluminium i spływa w stanie ciekłym bez

dotykania ścian, a skondensowane do stanu stałego lub ciekłego nie łączy się ponownie z azotem.

Konieczność wykluczenia węgla z wszystkich części pieca dysocjacyjnego, w którym temperatura przekracza 1500°C jest bardzo niedogodna, ponieważ grafit jest bardzo dobrym materiałem ogniotrwałym, o dobrej przewodności cieplnej i elektrycznej. Wynalazek niniejszy dotyczy również sposobu zabezpieczania grafitu, co umożliwia stosowanie go w piecach dysocjacyjnych bez ryzyka tworzenia się jednowartościowego cyanku glinowego. Stwierdzono, że węgliki i azotki odporne na wysoką temperaturę, a zwłaszcza węgliki i azotki wolframu, molibdenu, tantalu, tytanu, cyrkonu same lub w mieszaninie, nie są atakowane przez azotek glinowy w temperaturach dysocjacji azotku i również zachowują się obojętnie w obecności par zawierających Al_2O , które powstają w wyniku dysocjacji.

Możnaby więc zastosować te materiały do wyrobu pieca, lecz wówczas jego ciężar i koszt byłyby bardzo wysokie.

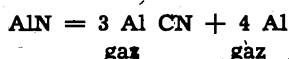
Wynalazek dotyczy więc sposobu pokrywania grafitu cienką warstwą wymienionych powyżej materiałów.

To „malowanie” lub „powlekanie”, które można przeprowadzić za pomocą pędzla, dokonuje się za pomocą zawiesiny sproszkowanej ognioodpornego metalu, węglika lub azotku (W, Mo, Ta, itp.) w cieczy organicznej, która po wysuszeniu i następnym wypaleniu jest w stanie pokryć szkielec węglowy (pokost lub klejące ciecze, np. alkoholowy roztwór szelaku, wodny roztwór gumy arabskiej, kleje z maki itp.). Otrzymuje się np. bardzo dobre powlekanie wolframem rozpuszczając: 100 g sproszkowanego wolframu w 50 g alkoholowego roztworu szelaku.

Po wysuszeniu w temperaturze pokojowej, wypalanie w próżni w temperaturze powyżej 1000°C, najkorzystniej w temperaturze między 1500°—1800°C, zapewnia przez powierzchniowe nawęglanie wolframu utwardzanie grafitu, co daje względnie dobrą nieprzepuszczalność i doskonałą odporność na mechaniczne ścieranie i na korozję chemiczną AlN lub Al_2O .

Część skraplacza, na której skrapla się aluminium, nie powinna zanieczyszczać ciekłego metalu; nadaje się doskonale do tego celu spiek azotku glinowego. Powierzchnia tworząca chwytacz dla par AlCN może być utworzona z niepokrytego grafitu. W chwili gdy spieki Al_4C_3 i AlN powstające z rozpadu Al CN zgromadzą się na chwytaczu w ilości takiej, że mogą przeszkodzić w działaniu aparatu, to trzeba przerwać

plaszczynę tworzącą chwyt-
to można przeprowadzić za-
zno zeskrobywania, lecz za-
ja kondensacji spieków węgli-
i Al jest odwracalna.
h wyższych w wysokiej próżni



, który stanowi jeden
nalazku, polega więc na pod-
tury powierzchni chwytacza do
ciśnieniem 0,5 mm Hg. Spieki
i Al można usunąć i zebrać bez
erania urządzenia, po prostu
kraplacza.

em wyżej opisanego oczyszczają
aluminium zawarte w wę-
obniżenie ciśnienia do około
nium to zbiera się w zwykłym
chwytaczu pozostaje mieszanina
tępnie podnosi się temperaturę
takony ALCN zbiera się na
aczu.

ku glinowego i aluminium
kładu Al_2O_3 można zgromadzić
nie, a następnie traktować zna-

ub bez ekstrakcji) dającego się
um pozostałe spieki po ewen-
odpowiedniej ilości węgla za-
a wytwarzającego azotki.

wynalazku obejmuje również
Można dysocjować azotek gli-
0,9% węgla i ponad 7% tlen-
z stosowania chwytacza do
zastosowaniu oddzielnej kon-
Wówczas aluminium zebrane
era spieki powstałe z ALCN,
ym.

3 i Al otrzymaną z konden-
później dalej przerabiać w celu
ium metalicznego i zwiększenia
dajności urządzenia.

zdysocjować azotek glinowy
2% węgla i 6,8% tlenku gli-
chwytacz do AlCN , lecz kon-
e Al_2O_3 i Al w skraplaczu.
w stanie ciekłym.

a wydobyć większą część me-
węglem w spiekach węglików
wskazanymi powyżej.

całość urządzeń, które sta-
wynalazku, to można przera-

biać azotek bogatszy w tlenek glinowy i węgiel,
kondensując aluminium w stanie ciekłym. Oczy-
wiście wydajność jest tym niższa, im wyższe są
zawartości tlenku glinowego i węgla.

Warunki ekonomiczne, tj. koszty wyціelowego
azotku i koszty odzyskania aluminium zawartego
w spiekach lub w mieszaninie $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$, po-
chodzącej z dysocjacji Al_2O itp. są jedynymi
współczynnikami pozwalającymi na dobór naj-
korzystniejszych warunków procesu.

Figury 1 i 2 na rysunku przedstawiają w prze-
kroju pionowym dwie odmiany wykonania pie-
ców według wynalazku do wyrobu technicznego
aluminium za pomocą cieplnej dysocjacji azotku
glinowego prowadzonej w próżni. Rysunki te po-
dano tytułem przykładu i nie ograniczają one
zakresu wynalazku.

Na fig. 1 cyfra 1 oznacza przewód do dopro-
wadzania azotku, 2 — szczelną na powietrze
osłonę stalową, 3 — wykładzinę ogniową
z granulowanego koksu naftowego, a 4 — tygiel
grafitowy pokryty od wewnątrz i zewnątrz wę-
glikiem molibdeny sposobem opisanym powyżej.
Tygiel ten zawiera ładunek azotku, który ma
być zdysocjowany; ogrzewa się go do obranej
temperatury za pomocą osiowego elementu grzej-
nego 5, który przenika w głąb ładunku azotku,
przy czym ten element grzejny utworzony jest
z grafitu całkowicie pokrytego węglikiem mo-
libdeny. Cyfra 6 oznacza komorę grzejną, za-
wierającą oporniki 7 umożliwiające ogrzanie po-
wierzchni 8 grafitowego chwytacza spieków do
obranej temperatury, 9 oznacza skraplacz chł-
dzony wodą, którego wierzchołek 10 zrobiony
jest z azotu glinowego, 11 — przewód dla par
zrobiony z aglomeratu azotku glinowego, nad
którym rozkładają się pary Al_2O_3 i 12 — króciec
komory próżniowej. Pary aluminium skrapla-
jące się w miejscu 10 zbiera się w przestrzeni 13.

Fig. 2 przedstawia taki sam ogólny układ jak
na fig. 1 z tym, że tygiel 4 zawierający dyso-
cjowany azotek glinowy, ogrzewa się za pomocą
cewek indukcyjnych 15, których rdzeń stanowi
cylinder grafitowy 17, zabezpieczony od we-
wnątrz warstwą węgla molibdeny. Podwójny
chwytacz spieków 14 utworzony jest z grafitowej
płyty perforowanej, umożliwiającej ujście par.
Chwytacz ten jest również ogrzewany indukcyj-
nie za pomocą cewki 16.

Przykład I. Do tygla 4 (fig. 2) wprowadza się
przez rurę 1 100 kg technicznego azotku gliko-
wego, zawierającego 93,5% N_2 , 6% Al_2O_3 i 0,5%
węgla. W piecu tworzy się próżnię około 0,5 mm
Hg i następnie ogrzewa się za pomocą cewki
indukcyjnej 15 tak, aby temperatura dysocjo-
wanego azotku podniosła się do temperatury

około 1700°C. Podwójny chwytacz 14 ogrzewa się za pomocą cewki 16 do temperatury 1400—1500°C, przy czym górna część 10 skraplacza ma temperaturę 1200—1300°C, a ściany 11 przewodu dla par — temperaturę 1000—1200°C. Chwytacz 14 do AlCN zatrzymuje około 3,7 kg spieków $Al_4C_3 + AlN$, pary aluminium kondensują się w miejscu 10 do stanu ciekłego i metal spada do przestrzeni 13 bez dotykania ścianek 11 na których następuje rozkład Al_2O na stały osad tlenku glinowego i bardzo rozdrobnione aluminium w ilości około 13,1 kg.

Zebrany w ten sposób metal (około 51,9 kg) zawiera ponad 99,7% aluminium oraz jako zanieczyszczenia 0,18% Fe i 0,04% Si. Jest to bardzo dobre techniczne aluminium.

Al zebrano

Wydajność: ————— dochodzi do 84,3%

Al związane w postaci azotku

Można osiągnąć wydajność 86,7% przez dalszą ekstrakcję aluminium z węglików zawartych w spiekach węglikoazotkowych.

Przy użyciu jako materiałów wyjściowych czystego azotku glinowego można obyć się bez chwytacza spieków, a ilość wolnego aluminium metalicznego jest wystarczająca do odprowadzenia ciekłych skroplin.

Przykład II. Do pieca (fig. 2), w którym usunięto chwytacz 14, a temperaturę skraplacza wyregulowano na około 1000°C tak, aby pary aluminium i spieki skraplały się tam razem, wprowadza się do tygla 4 1 kg azotku glinowego zawierającego 0,5% węgla i 2,5% tlenku glinowego. Wytwarza się próżnię pod ciśnieniem 0,5 mm Hg i ogrzewa tygiel 4 do temperatury 1700°C, a ściany pieca (odpowiednio zabezpieczone) do temperatury powyżej 1500°C za pomocą cewki 16.

Otrzymuje się 87,8 kg ciekłych skroplin, które spływają do przestrzeni 13. Przez ponowne przetopienie można otrzymać 61,2 kg technicznego aluminium.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aluminium przez rozkład azotku glinowego pod ciśnieniem mniejszym niż 40 mm Hg i w temperaturze niższej lub równej 2000°C, znamieny tym, że zapobiega się, o ile to jest możliwe, wszelkiemu kontaktowi węgla z azotkiem i gazami powstałymi z rozkładu, a spieki zawierające węgiel zatrzymuje się przed strefą skraplania aluminium.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do dysocjacji stosuje się azotek glinowy, o małej zawartości węgla i tlenku glinowego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do dysocjacji stosuje się azotek glinowy zawierający tlenek glinowy (a%) i węgiel (c%) w ilości wynikającej z równania: $a + 7,50 \leq 6,8$.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w miejscu przejścia par aluminium umieszcza się płaszczyznę, stanowiącą chwytacz spieków, która jest utrzymywana w temperaturze o około 100°C wyższej, niż rzeczywista temperatura skraplania par aluminium przy stosowanym ciśnieniu.
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że skraplacz do osadzania aluminium umieszcza się tak, aby zapobiec stykaniu się skroplonego aluminium z gazowymi produktami dysocjacji z Al_2O .
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że skraplacz utrzymuje się w temperaturze pośredniej między temperaturą skraplania AlCN i temperaturą rozkładu Al_2O przy stosowanym ciśnieniu.
7. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że chwytacz spieków oczyszcza się okresowo ze spieków Al_4C_3 i AlN przez przegrzewanie lub przez zmniejszenie ciśnienia.
8. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że oczyszczanie chwytacza spieków poprzedza się rozkładem Al_4C_3 , zawartym w spiekach i skraplaniem par aluminium.
9. Piec do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1, znamieny tym, że wszystkie jego części narażone na działanie temperatury wyższej niż 1500°C są zaopatrzone w powłokę z azotku lub węgla wolframu, molibdenu, tantalu, tytanu, cyrkonu lub innych metali ogniotrwałych, samych lub w mieszaninie.
10. Piec według zastrz. 9, znamieny tym, że jego powierzchnie grafitowe są zaopatrzone w powłokę farby, stanowiącej zawiesinę w cieczy organicznej jednego z następujących metali sproszkowanych: wolframu, molibdenu, tantalu, tytanu lub cyrkonu, które przez kolejne ogrzewanie przekształcają się w węgliki albo w azotki.

Pechiney, Compagnie de Produits
Chimiques
et Electrometallurgiques

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

Fig. 1

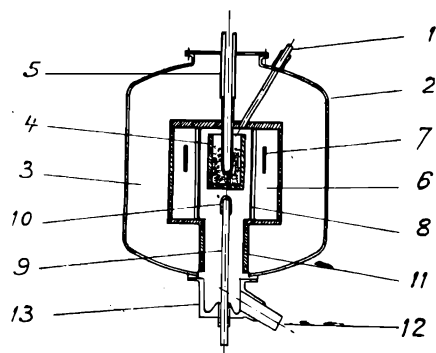


Fig. 2

