DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **254 770 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 22 B 5/00**
C 22 B 25/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 22 B / 214 213 6	(22)	10.07.79	(44)	09.03.88

(71) VEB „Otto Grotewohl" Böhlen, Böhlen, 7202, DD
(72) Groß, Manfred, Dipl.-Chem.; Teichmann, Rolf, Dr. Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur radikalischen Reduktion von anorganischen chemischen Verbindungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur radikalischen Reduktion von anorganischen chemischen Verbindungen wie Oxide, Sulfide und andere reduzierbare Verbindungen zum elementaren Zustand oder in eine niedrigere Oxidationsstufe. Durch innigste Mischung des zu reduzierenden Gutes mit festen, flüssigen oder viskosen leicht- oder schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen und anschließender Erhitzung auf radikalbildenden Krackbedingungen werden kurzlebige, reaktionsfreudige, kohlenwasserstoffradikale und Wasserstoff im status nascendi gebildet, welche unmittelbar mit der Metallverbindung reagieren. Dabei sind wesentlich niedrigere Reaktionstemperaturen notwendig und einige Verfahrensstufen werden eingespart.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur radikalischen Reduktion von anorganischen chemischen Verbindungen zum elementaren Zustand oder in eine niedrigere Oxidationsstufe, insbesondere zur Gewinnung von Metallen und/oder definierten Metallverbindungen, **gekennzeichnet dadurch,** daß das zu reduzierende Gut bei normalen oder erhöhten Temperaturen mit festen, flüssigen oder viskosen Bitumen, Teerprodukten, Pechen, Olefinen oder anderen leicht- oder schwerflüchtigen ketten- oder ringförmigen Kohlenwasserstoffen innig gemischt und daß diese Mischung auf radikalbildende Krackbedingungen erhitzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die anorganische chemische Verbindung auf die spezifischen radikalbildenden Krackbedingungen erhitzt und daß das Reduktionsmittel gegebenenfalls im vorgewärmten Zustand aufgetropft wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß bevorzugt in einem Temperaturbereich von 573 bis 1 173 K gearbeitet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß zur Erzeugung von reduzierten anorganischen Stoffen und Spezialkoks mit einem Reduktionsmittelüberschuß gearbeitet wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Reduktion in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß zur Herstellung hochreiner Metalle oder Metallverbindungen hochgereinigte Ausgangsstoffe eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur radikalischen Reduktion von anorganischen chemischen Verbindungen wie Oxide, Sulfide und andere reduzierbare Verbindungen zum elementaren Zustand oder in eine niedrigere Oxidationsstufe. Bevorzugt kann dieses Verfahren in der Metallurgie, zur Gewinnung von Metallen aus Erzen oder anderen Rohstoffen, insbesondere zur Herstellung hochreiner Metalle und/oder definierter Metallverbindungen eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der metallurgischen Industrie sind zahlreiche Verfahren bekannt, nach denen durch Reduktion der im Erz oder anderen Rohstoffen vorliegenden Verbindungen die Metalle oder definierte Metallverbindungen gewonnen werden können.
Als Reduktionsmittel finden Kohlenstoffträger, insbesondere Kokse in verschiedenen Qualitäten, Anwendung, die durch Verkokung von Steinkohle, Braunkohle, Bitumen oder anderen Kohlenwasserstoffen gewonnen wurden.
Darüber hinaus muß für viele Metalle der elektrische Strom als Reduktionsmittel eingesetzt werden, wenn die Metalle in ausreichender Reinheit gewonnen werden sollen.
Es wird zum Beispiel durch Reduktion im Hochofenprozeß aus Mischungen von Eisenerzen und Koks und unter Anwendung großer Energiemengen Roheisen gewonnen, das in anschließenden Prozeßstufen in technisch geforderte Stahl- und Gußeisenqualitäten weiterverarbeitet wird.
Der Reduktionsablauf im Hochofen kann in stark vereinfachter Darstellung durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$
$$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$$

Zur Überführung der im Erz vorhandenen Beimengen in leicht schmelzbare Kalzium- und Aluminiumsilikatschlacken werden Flußmittel zugegeben. Damit erhöht sich der Schlackeanteil und der spezifische Energieverbrauch im Ofen.
Infolge der Schütthöhe von Erz und Möller im Hochofen müssen diese Einsatzprodukte in sehr stabiler Form und zur Gewährleistung des Durchganges der Ofen- und Reduktionsgase in genügender Stückgröße aufgegeben werden. Der Herstellung geeigneter Pellets, gegebenenfalls von angereicherten und vorreduzierten Erzen wird deshalb viel Aufmerksamkeit gewidmet. Die gesamt Prozeßfolge erfordert relativ hohen technologischen und personellen Aufwand.
Die Herstellung anderer Metalle aus Metalloxiden oder entsprechenden Metallverbindungen mit Koks oder Kohle als Reduktionsmittel verläuft unter ähnlichen Bedingungen und analogen Reaktionsabläufen.
Es sind außerdem Verfahren bekannt, bei denen Metalloxide durch eingeleitetes CO-Gas oder CO/H_2-Gasgemische zu Metall reduziert werden. Die ablaufenden chemischen Reaktionen sind denen, die im Hochofenprozeß ablaufen, vergleichbar, haben aber den besonderen Nachteil, daß der relative Verbrauch an Reduktionsmittel höher liegt als bei der Koksreduktion, weil bereits die halbe Oxidationsstufe des Kohlenstoffes erreicht ist. Die insgesamt aufzubringende Gasmenge ist deshalb beträchtlich und das Schüttgut muß entsprechend locker liegen, was wiederum Aufwendungen für eine Pelletisierung des Einsatzgutes bedingt.
Als Reduktionsmittel für Metalloxide und schwefelhaltige Eisenerze werden auch Methan, Azetylen, Propan, Butan und ähnliche gasförmige Kohlenwasserstoffe beschrieben. Dabei wird bevorzugt bei Temperaturen oberhalb 1 273 K aber teilweise unterhalb des Metallschmelzpunktes gearbeitet.
Darüber hinaus kann dieses Verfahren auch im elektrischen Lichtbogen betrieben werden. In diesem Fall werden die gasförmigen Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethin oder Propan in Radikale des Types CH_x, mit $x = 1$ bis 3, überführt, welche das eingebrachte Metalloxid unter Abscheidung von elementarem Metall reduzieren.

Dieses Verfahren ähnelt bekannten Lichtbogen- und Plasmaverfahren und setzt Kohlenwasserstoffe zur Radikalbildung und Reaktion ein und ist wegen der notwendigen hohen Temperaturen mit hohem Energieverbrauch verbunden.
Auch flüssige Kohlenwasserstoffe werden als Reduktionsmittel für bestimmte Metallerze eingesetzt. Dabei wird das Öl als Kohlenstoffträger bei sehr hohen Temperaturen und unter Zuspeisung von Luft oder Sauerstoff enthaltenden Gasen zu Kohlenstoffoxid umgewandelt und erst dieses wirkt dann als Reduktionsmittel.
In einer weiteren Anzahl von Verfahren werden organische Verbindungen, insbesondere Schweröle, Teere, Peche, aber auch Polysacharide, Stärken, Fette, Alkohole, Wachse und andere organische Stoffe als Bindemittel und Vorreduktionsmittel insbesodere zur Herstellung von Pellets aus Erzen oder anderen Rohstoffen beschrieben. Die so gewonnenen Pellets werden in anschließenden technologischen Stufen verkokt und nach oben beschriebenen Verfahren, meist unter erneutem Zusatz von Reduktionsmittel, zum Metall reduziert. Die Reaktionstemperatur liegt dabei vorzugsweise oberhalb des Schmelzpunktes des gewonnenen Metalls.
Die Hauptmängel der bisher bekannten Verfahren liegen in deren mehrstufigen Arbeitsweise und in der Anwendung hoher Temperaturen, die bis zur Lichtbogen- und Plasmatemperatur reichen.
Die Prozeßfolge
— Mischung des Metallträgers (Erz oder anderer Rohstoff) mit dem Kohlenstoffträger (Koks, Kohle, Kohlenwasserstoffe),
— Verkokung der Mischung,
— Härteglühung,
— Einsatz in den Reduktionsofen, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Reduktionsmitteln und Reduktion zum Metall,
— Schmelzen und Abstechen des flüssigen Metalls bzw. Herauslösung des Metalls aus der Koksmatrix
ist damit hinsichtlich des personellen und des materiellen Aufwandes und auch bezüglich des Energieverbrauches sehr aufwendig.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Reduktion metallhaltiger Verbindungen zu entwickeln, das die genannten Nachteile verringert und bei niedrigeren Temperaturen und mit weniger Prozeßschritten durchgeführt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Metallverbindungen oder Erze unter Einsatz organisch-chemischer Verbindungen und auf direktem Wege zum elementaren Zustand oder in eine niedere Oxidationsstufe zu reduzieren.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die anorganischen zu reduzierenden Verbindungen mit flüssigen, viskosen oder festen Bitumen, Teerprodukten, Pechen, Olefinen oder anderen leicht- oder schwerflüchtigen ketten- oder ringförmigen Kohlenwasserstoffen innig gemischt werden und dieses Gemisch auf die spezifische Reaktionstemperatur erhitzt wird.
Die Reaktion verläuft dann am besten, wenn es gelingt, die miteinander reagierenden Stoffe in innigsten Kontakt zu bringen. Das erfolgt zweckmäßig durch Mischung grob bis sehr fein gemahlener anorganischer Stoffe mit flüssigen bis viskosen Kohlenstoffträgern bei Temperaturen unterhalb 373 K oder durch ein Auftropfen des Reduktionsmittels auf das zerkleinerte Erz oder auf einen anderen entsprechend vorbereiteten Rohstoff, welches bzw. welcher vorher auf die spezifische Reaktionstemperatur erhitzt wurde.
Es wurde überraschenderweise gefunden, daß dabei die Reduktion der anorganischen chemischen Verbindungen zum Element oder in eine niedrigere Oxidationsstufe bei weit tieferen Temperaturen abläuft als nach den bisher bekannten Verfahren.
Hierbei wirken die bei der thermischen Krackung von Kohlenwasserstoffen sich bildenden, kurzlebigen, reaktionsfreudigen Kohlenwasserstoffradikale und der vorliegende Wasserstoff im status nascendi auf die Metallverbindung.
Der Reaktionsablauf ist sehr kompliziert und im einzelnen noch nicht aufgeklärt. In stark vereinfachter Form kann er mit folgenden Gleichungen annähernd beschrieben werden:

(1) $R - CH_3 \rightarrow R - CH_2^{\cdot} + H^{\cdot}$

(2) $MeO + 2H^{\cdot} \rightarrow Me + H_2O$

(3) $MeO + 2\ R - CH_2^{\cdot} \longrightarrow MeO\begin{matrix}CH_2 - R\\CH_2 - R\end{matrix}$

(4) $MeO\begin{matrix}CH_2 - R\\CH_2 - R\end{matrix} \longrightarrow Me + R - CH_2 - O - CH_2 - R$

(5) $2\ MeO\begin{matrix}CH_2 - R\\CH_2 - R\end{matrix} \longrightarrow 2\ Me + CO_2 + H_2 + R - CH_2 - R$

Diese dargelegten Reaktionsabläufe werden vor allem durch den Nachweis von H_2, H_2O, Ethern und CO_2 in den Reaktionsprodukten untermauert.

Durch den Einsatz hochgereinigter anorganischer Verbindungen und Reduktionsmittel werden bei gleichzeitiger Verwendung eines geeigneten Gefäßmaterials hochreine Metalle oder Metallverbindungen in niedrigerer Wertigkeitsstufe für spezielle Anwendungszwecke hergestellt.
Der Reduktionsprozeß kann so betrieben werden, daß die Zugabe an Kohlenwasserstoffen in genau definierter Menge erfolgt und im Reaktionsofen nach Abschluß der Reaktion nur das Metall und die entsprechenden Schlackerückstände zurückbleiben, die nach bekannten Verfahren abgetrennt werden.
Die entstehenden Spaltgase werden vorzugsweise einer energetischen Nutzung zugeführt.
Wird mit einem Überschuß an Reduktionsmittel gearbeitet, entstehen in der Regel Produkte, die aus einer Koksmatrix und eingebettetem Metall bestehen. Durch Herauspräparieren des Metalls, z. B. durch Schmelzen oder durch chemische Reaktionen, kann außer dem Metall noch Koks gewonnen werden, welcher im Falle des Einsatzes genügend reiner Stoffe für Spezialzwecke einsetzbar ist.

Ausführungsbeispiele

Anhand folgender Ausführungsbeispiele soll das erfindungsgemäße Verfahren gemäß der Reduktion von Zinnverbindungen näher erläutert werden.

Beispiel 1
200 g SnO_2 wird mit 100 g Braunkohlenteer gemischt und dieses Gemisch wird in einem normalen Kokungstiegel bzw. in einer Koksblase langsam auf 1 173 K erhitzt. Nach Abschluß der Reaktion wird Zinn mit einer Ausbeute von 98,8 % und Koks in einer Ausbeute von 39,9 % erhalten.

Beispiel 2
Gemäß Beispiel 1 wird das Gemisch aus SnO_2 und Braunkohlenteerpech stetig einer Koksblase zugeführt und das reduzierte und geschmolzene Zinn am Boden der Blase abgezogen.
Der Prozeß wird unterbrochen, wenn sich das Gefäß mit Koks gefüllt hat. Nach Abkühlung wird der Koks ausgetragen und die Anlage ist erneut einsatzbereit.
Neben Zinn wird ein für die Elektrodenherstellung geeigneter Koks in guter Ausbeute gwonnen.
Die in diesem Prozeß entstehenden Flüssigprodukte können in bekannter Weise zur Treibstofferzeugung und die Spaltgase für energetische Zwecke eingesetzt werden.

Beispiel 3
Es wurden 200 g hochreines SnO_2 mit 100 g chemisch reinem Dekalin gemischt und das Gemisch in einer Edelstahlblase zur Reaktion gebracht. Bei Erreichung einer Temperatur von 1 173 K wird die Reaktion abgeschlossen.
Das ausgeschmolzene hochreine Zinn wird mit einer Ausbeute von 95,7 % erhalten.

Beispiel 4
In einem Reaktionsgefäß werden 200 g SnO_2 auf 873 K erhitzt und anschließend vorgewärmtes Pyrolyseöl langsam zugetropft. Dadurch erfolgt die Reduktion zum metallischen Zinn. Die Reaktion ist beendet, wenn Koksbildung im Reaktor eintritt.