

CO 16 21/06
Patent
Rzeczpospolita Polska



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41387

12.6.21/06
Kl. 12 i, 30

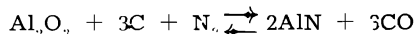
Pechiney Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques
Paryż, Francja

Sposób wytwarzania azotku glinowego

Patent trwa od dnia 29 lipca 1957 r.

Pierwszeństwo: 31 lipca 1956 r. (Francja).

Techniczny azotek glinowy otrzymuje się przez ogrzewanie w wysokiej temperaturze w strumieniu azo'u brykietów z mieszaniny tlenku glinowego i węgla według równania:



Literatura podaje, że ta reakcja przebiega w temperaturze 1600—2000°C. Jednak w skali przemysłowej tym sposobem otrzymuje się powyżej 90%-owy azotek glinowy, ponieważ przemiana tlenku glinowego nie jest kompletna i powstający azotek zawiera znaczne ilości tlenku glinowego i węgla.

Wynalazek jest wynikiem poszukiwań René Perieres i Raymond Bollack i stanowi sposób otrzymywania azotku glinowego o przeszło 97%-owego zawierającego niewielkie ilości zanieczyszczeń w postaci tlenku glinowego i węgla, ewentualnie samego tlenku lub samego węgla.

W przybliżeniu powyższa reakcja jest jednokierunkowa i w każdej temperaturze faza gazo-

wa ma ściśle określony skład chemiczny, przy czym zawartość CO wynosi około:

10%	w temperaturze	1500°C
30%	„	1600°C
60%	„	1700°C
85%	„	1800°C

Innymi słowy do azotowania jednego mola tlenku glinowego potrzeba teoretycznie:

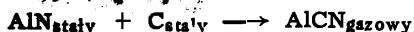
28	moli azo'u w temperaturze	1500°C
8	„ „ „	1600°C
3	„ „ „	1700°C
1,5	„ „ „	1800°C

Wydawałoby się, że przy prowadzeniu reakcji w wyższych temperaturach osiąga się podwójną korzyść, mianowicie azotowanie wymaga wówczas mniejszych ilości azotu oraz szybkość azotowania jak w na ogół wszystkich reakcjach, wzrasta znacznie ze wzrostem temperatury.

Badania jednak wykazały, że zarówno z punktu widzenia ekonomicznego, jak i technologicznego nie jest korzystne podnoszenie temperatu-

ry powyżej 1750°C, a raczej najkorzystniej jest prowadzić proces w temperaturze 1700°C.

W rzeczywistości zachodzi wtórna reakcja:



której znaczenie w stosunku do reakcji głównej azotowania w temperaturze 1700°C jest małe, a wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Powstawanie składnika gazowego, podcyjanku glinowego powoduje straty azotku glinowego, które w zależności od temperatury i długości czasu azotowania mogą osiągać znaczny stopień.

I tak w temperaturze 1600°C mieszanina gazowa opuszczająca strefę azotowania unosi z sobą około 0,2% azotku w stosunku do własnego ciężaru. W temperaturze 1700°C ta ilość wynosi 0,5%, a w temperaturze 1800°C około 1%.

Prócz występującego spadku wydajności, zachodzi odwrotna reakcja:



która powoduje stopniowo wzrastające zatykanie pieca, w jego zimnych częściach produktami rozkładu tego nietrwałego związku.

Ponadto w wysokiej temperaturze wzrasta również szybkość redukcji tlenku glinowego za pomocą węgla i osiąga się przewagę nad nie dość szybko przebiegającą dyfuzją azotu w materiałach azotowanych. Produkty tej reakcji powodują częściowe stapianie się i zlepianie razem wsadu, co powoduje wskutek braku porowatości przeszkodę w doprowadzeniu procesu azotowania do końca, bez względu na długość trwania przeprowadzanej operacji. To niezwykle zjawisko wywiera szczególnie niekorzystny wpływ na jakość otrzymywanego azotku, który wówczas zawiera za dużo nieprzereagowanego tlenku glinowego. Poza tym stopniowo postępujące stapianie się i zlepianie produktu utrudnia pracę pieca w sposób ciągły.

Z tych względów wybór temperatury azotowania niższej niż temperatura 1750°C, najkorzystniej temperatury zbliżonej do 1700°C stanowi ważną cechę wynalazku.

Wydawałoby się, że przedłużanie ogrzewania w atmosferze azotu może poprawić jakość wytwarzanego azotku, szczególnie przez zmniejszenie w nim zawartości nieprzereagowanego tlenku glinowego.

Tymczasem w praktyce okazało się, że przedłużanie ogrzewania związane jest z następującymi niedogodnościami. Następuje zwiększenie strat azotku wskutek ulatniania się podcyjanku powstającego z węgla i azotku glinowego, co powoduje spadek wydajności i ryzyko zatykania się pieca. Następnie występuje zwiększenie

kruchości brykietów i dalszy spadek wydajności oraz niebezpieczeństwo zatykania się pieca. Ten wzrost kruchości nie jest jedynie związany ze wzrostem porowatości, towarzyszącej ulatnianiu się ALCN, ale jest również konsekwencją stopniowo postępującej krystalizacji azotku.

Wobec tego należy unikać przedłużania procesu azotowania poza czas, w którym zawartość tlenku węgla w gazach uchodzących z pieca staje się zbliżony do normalnej zawartości tlenku węgla w gazach w piecu bez ładunku w przypadku pieca o działaniu okresowym, a przy piecu o działaniu ciągłym — do zawartości tlenku węgla w gazach znajdujących się w drugiej części pieca, gdzie azotowany produkt opuszcza strefę gorącą.

Ponadto w ustalonej temperaturze, wyższej od temperatury 1600°C, azotowanie zachodzi z widoczną szybkością. Oczywiście jest to minimum szybkości przepływu azotu, poniżej którego nie należy schodzić. Ma to duże znaczenie, bo poniżej tej szybkości przepływu, szybkość redukcji tlenku glinowego w każdym miejscu pieca ma przewagę nad szybkością reakcji azotowania.

Można więc stwierdzić ujemne wyżej wymienione skutki, związane z temperaturą: mianowicie topienie, które powoduje zlepianie wsadu, przyczepianie się go do pieca, niemożność doprowadzenia praktycznie biorąc azotowania do końca bez względu na długość trwania procesu, ponieważ azot nie jest już w stanie rozdzielać się w całej masie wsadu.

Inną ważną cechą znamionną wynalazku jest zastosowanie ograniczonej szybkości przepływu azotu. Łatwiej byłoby otrzymać rzeczywistą szybkość przepływu azotu, wyższą niż krytyczne minimum, w każdej części pieca przy wyborze pieca, w którym ładunek wypełniłby prawie cały jego poprzeczny przedział przeznaczony do przepływu azotu. Należy unikać w miarę możliwości tworzenia pyłu, ładunek powinien składać się z brykietów o ustalonych średnicach, najkorzystniej wynoszących 5—20 mm.

Dla dysponowanego pieca i brykietów z tlenku glinowego i węgla można ustalić doświadczalnie praktyczną granicę szybkości przepływu azotu, poniżej której nie jest korzystnie schodzić, obserwując czy występuje w piecu lokalne topienie i zlepianie wsadu.

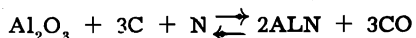
Nie podobna jednak ustalić minimalnej wartości szybkości przepływu azotu, ponieważ zależy ona od różnych współczynników, w szcze-

gólności od aktywności węgla w brykietach, od równomiernego rozdzielania się azotu w ładunku i od temperatur panujących w poszczególnych częściach pieca. Przy oznaczaniu doświadczalnie szybkości przepływu azotu można opierać się na analizie gazów wychodzących z pieca. Szybkość przepływu azotu przy wlocie do pieca musi być taka, aby mogła spowodować wzrost zawartości azotu w gazach przy otworze wyjściowym, ponad zawartością go w gazach w najmniej gorącej strefie azotowania.

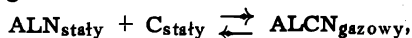
Na przykład, jeżeli temperatura w najmniej gorącym miejscu pieca wynosi 1700°C, to gazy przy otworze wylotowym pieca powinny zawierać co najmniej 40% azotu. Jeżeli temperatura najmniej gorącego miejsca wsadu pieca wynosi np. 1600°C, to gazy przy wlocie pieca będą zawierać 70% azotu. W każdym przypadku ta zawartość nie może być wyższa gdyż w temperaturze poniżej 1600°C zjawisko stapiania i zlepiania się wsadu nie występuje.

Porowatość brykietów tlenku glinowego i węgla musi być dostatecznie duża, aby ułatwić azotowi przenikanie do środka aglomeratu, inaczej ujemne cechy omówione wyżej wystąpią znowu wewnątrz każdego ziarna wsadu. Praktycznie biorąc doskonale wyniki osiągnięto przy użyciu brykietów o 50% porowatości, która może się zmieniać w szerokich granicach.

W praktyce przemysłowej często zwiększa się stosunki stechiometryczne i termodynamiczne składników brykietów w celu lepszego uzyskania azotku glinowego. W ten sposób, w przypadku tu omawianym możnaby przypuszczać, że nadmiar węgla, który jest jak stwierdzono konieczny jedynie w procesie odpowiadającym wymaganiom praktyki przemysłowej, w rzeczywistości nie może być obliczany na podstawie stosunków stechiometrycznych według równania:



ponieważ równowaga tego równania nie uwzględnia strat towarzyszących przemianie według równania:



które dotąd były pomijane.

Z tego wynika, że pracując w idealnych warunkach i operując ściśłymi stosunkami opartymi na podstawowym równaniu azotowania z uwzględnieniem poprawki na azot, wypływającej z równowagi termodynamicznej rozpatrywanej wyżej byłoby niepodobieństwem przeprowadzić azotowanie w 100%-tach bez dodatku ilości węgla wyrównującej straty związane

z powstawaniem jednowartościowego podcyjanu gazowego.

I to jest drugą podstawową cechą wynalazku.

Azotek glinowy, otrzymywany w powyższy sposób, o małej zawartości nieprzereagowanego tlenku glinowego zawiera nadmiar wolnego węgla. Jeżeli chce się otrzymać azotek ubogi w węgiel, to węgiel można usunąć przez łagodne spalanie, ponieważ stwierdzono, że azotek nie jest podatny na utlenianie powietrzem lub gazami utleniającymi do temperatury nieco wyższej niż 800°C. W rezultacie można całkowicie spalić pozostający w azotku glinowym węgiel, bez wywarcia szkodliwego działania na azotek, przeprowadzając ten proces w granicach temperatur od 600—800°C.

Należy uważać jedynie, żeby ciepło wytwarzające się przy spalaniu nie podwyższało temperatury azotku ponad 850°C, tj. do temperatury, w której zaczyna wzrastać utlenianie azotku glinowego. Dla obniżenia tego ciepła spalania wystarczy odwołać się do znanych metod np. rozcieńczenia gazu utleniającego azotem lub dwutlenkiem węgla. Inny sposób polega na dodaniu do gazu utleniającego pary wodnej, która wbrew przypuszczeniom w temperaturach tu stosowanych nie działa na azotek glinowy. W tym przypadku właściwości egzotermiczne spalania są ograniczone przez właściwości endotermiczne tworzącego się gazu wodnego, wskutek działania pary wodnej na węgiel.

Poniższe przykłady, nieograniczające wynalazku, umożliwiają lepsze jego zrozumienie.

Przykład I. Do cylindra pionowego o średnicy 28 cm, ogrzewanego z zewnątrz równomiernie do temperatury 1700°C ładuje się 23 kg brykietów tlenku glinowego i węgla o średnicy 7—15 mm i porowatości 50%. Użyto tlenku glinowego Bayera (16,5 kg) i czystego koksu (6,5 kg) przechodzącego przez sito 100 bez pozostałości. Cały ładunek ogrzewa się w temperaturze 1700°C w ciągu dwóch godzin, przy przepuszczaniu przez cylinder strumienia azotu w ilości 100 litrów na minutę od dołu do góry.

Po ochłodzeniu produktu w atmosferze azotu do temperatury 800°C usuwa się go z pieca, przy czym otrzymano:

13,5 kg produktu o składzie chemicznym, 95,2% ALN, 4,2% C i 0,6% Al_2O_3 .

Po wyprażeniu w temperaturze 700—800°C w obecności powietrza, analiza produktu wykazuje zawartość:

99,0% ALN, 0,35% C i 0,65% Al_2O_3 .

Przykład II. W tym samym piecu i przez te same brykiety przepuszcza się tę samą ilość

azotu, z tym że 1200 litrów azotu przepuszcza się z szybkością przepływu 60 litrów na minutę, w ciągu 3 godzin 20 minut, o znaczy z szybkością przepływu azotu znacznie mniejszą, niż poprzednio.

Stwierdzono występowanie stopień i zlepień wsadu, a otrzymany azotek zawiera 17% tlenku glinowego, bez możliwości obniżenia tej zawartości przez przedłużenie czasu działania azotem. A więc przepływ 60 litrów azotu na minutę odpowiada mniejszej szybkości przepływu azotu, niż najniższa szybkość, która powinna być stosowana.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania azotku glinowego o zawartości wyższej niż 97%, znamienny tym, że działa się azotem na jednorodną mieszaninę tlenku glinowego i węgla w temperaturze niższej niż 1750°C, najkorzystniej w temperaturze około 1700°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przepuszcza się nad jednorodną mieszaniną tlenku glinowego i węgla azot o szybkości przepływu co najmniej równej, a najkorzystniej wyższej niż szybkość przepływu, wymaganej do zapobieżenia tworzeniu się stapiań i zlepień wsadu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wprowadza się azot do pieca z szybkością przepływu dostatecznie dużą, aby zawartość azotu w gazach przy wylocie ze strefy azotowania była wyższa niż zawartość odpowiadająca najniższej zawartości tej strefie, przy czym ta zawartość azotu wynosi maksymalnie 70% objętościowo.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że doprowadzanie azotu do pieca przerywa się, gdy zawartość tlenku węgla w gazie wychodzącym z pieca spada do normalnej zawartości w pustym piecu w przypadku pieca o działaniu okresowym, a w przypadku pieca o działaniu ciągłym do zawartości w gazach po drugiej stronie pieca, gdzie azotowany produkt opuszcza strefę gorącą.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się nadmiar węgla w porównaniu ze stosunkiem stechiometrycznym, a nieprze-reagowany węgiel usuwa się przez utlenianie prowadzone w temperaturze poniżej 850°C.

Pechiney Compagnie
de Produits Chimiques
et Electrometallurgiques

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych