

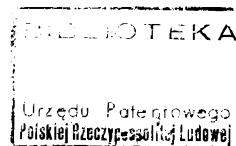
10 sierpnia 1929 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C22d 702



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 10111.

Ture Robert Haglund
(Stockholm, Szwecja).

Kl. 40 c X

7/02

Sposób przeróbki surowców, zawierających bardzo ogniotrwałe tlenki.

Zgłoszono 12 grudnia 1924 r.

Udzielono 6 marca 1929 r.

Pierwszeństwo: 17 kwietnia 1924 r. (Austria).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania oczyszczonych, bardzo ogniotrwałych tlenków lub produktów, zawierających takie tlenki, z materiałów zawierających większą liczbę tlenków, jak np. bauksyty.

Podług tego sposobu stapia się wymienione materiały surowe przynajmniej z jednym materiałem zawierającym siarkę i z jednym przynajmniej środkiem redukcyjnym, przyczem stosunek mieszaniny i warunki cieplne muszą być takie, aby jeden lub więcej tlenków, zawartych w surowym materiale obok bardzo ogniotrwałych tlenków i zawarte tam też ewentualnie tlenki żelaza oraz krzemu, zależnie od swego charakteru chemicznego, wydzielali się częściowo przez redukcję, a częściowo

wo wchodziły w nietlenowe związki, wskutek czego powstaje ciecz zawierająca siarczki i bardzo ogniotrwałe tlenki. Sposób ten przeprowadza się w elektrycznym piecu łukowym, np. w zwykłym piecu karbidowym, o łuku możliwie stale zasłoniętym załadowanym materiałem, aby uniknąć strat, dzięki ułatwianiu się siarki w postaci gazu, która jest zawarta w materiale, oraz strat wytwarzających się siarczków. Dotychczasowe metody odsiarczania rud siarkowych w piecach elektrycznych o swobodnie płonącym łuku nie zwracały uwagi na stratę siarczków powstających w czasie procesu, jak np. CaS , gdy jako środek odsiarczający stosowano CaO , ale to z tego powodu, iż dążono tylko do otrzymywania odsiarkowanego metalu, żużel

zaś siarkowy uważano za bezwartościowy i bezużyteczny odpadek. Niniejszy wynalazek zaś, stosując żużel zawierający siarkę i tlenki jako materiał surowy główny, a więc należy unikać strat tych zwłaszcza siarczków, które powstają przy przeprowadzaniu ogniotrwałych tlenków w siarczki, np. Al_2O_3 w Al_2S_3 ; straty te są małe, jeżeli praca odbywa się przy osłoniętym łuku elektrycznym.

Żużel siarkowo-tlenowy, otrzymany niniejszym sposobem, może być użyty np. (jeżeli jego zawartość tlenku składa się głównie lub całkowicie z tlenku gliniku) jako surowiec do wyrobu stopów.

Ponieważ przy ostygnięciu żużla tlenowo-siarkowego jego zawartość tlenowa w zasadzie wykrystalizowuje się, więc żużel ten nadaje się też dobrze do wyrobu czystych lub oczyszczonych, bardzo ogniotrwałych tlenków, względnie do wyrobu wolnych od szkodliwych tlenków związków tlenowych lub mieszanin ogniotrwałych tlenków, co się odbywa w ten sposób, że zawartość siarki usuwa się, np. przez działanie na skrzystalizowany żużel kwasami, alkaliami, wodą lub parą wodną.

Jeżeli żużel tlenowo-siarkowy nie jest dostatecznie czysty, to można go przetopić, np. razem ze środkami redukcyjnymi i ewentualnie z innymi jeszcze dodatkami zawierającymi siarkę.

Sposób ten nadaje się szczególnie do wytwarzania tlenku glinowego, zwłaszcza tak czystego, jaki jest potrzebny do wyrobu metalicznego glinu zapomocą elektrolizy. Ponieważ produktem nowego sposobu jest tlenek glinowy w postaci krystalicznej, więc może on też służyć do celów szlifierskich, np. do wyrobu krążków szlifierskich lub podobnych wyrobów. Tlenek glinu wytworzony tym sposobem nadaje się też bardzo dobrze do wyrobu ogniotrwałych cegieł.

Nowy sposób jest również dobry do wytwarzania innych ogniotrwałych tlen-

ków, np. krystalicznego tlenku magnezu, czystego lub z określoną domieszką innych tlenków. Ponieważ otrzymany w ten sposób krystaliczny tlenek magnezu nie kurczy się przy wysokich temperaturach, tak jak tlenek magnezu bezpostaciowy, a więc nadaje się on szczególnie do wyrobu ogniotrwałych cegieł. Z innych tlenków dających się otrzymać w postaci krystalicznej, według niniejszego wynalazku, można wymienić np. tlenek chromu i tlenek cyrkonu.

Ponieważ nowy sposób może mieć najlepsze zastosowanie do wytwarzania tlenku glinu, więc jako przykład zastosowania nowej metody, dalszy szczegółowy opis dotyczy wyrobu tlenku glinu.

Jako materiał początkowy, zawierający Al_2O_3 mogą mieć zastosowanie rozmaite rudy zawierające glinę, np. bauksyt, szamota, skałen, łupek aluminowy, leptyt, różne gatunki glinki, np. glinki zawierające węgiel, odpadki węglowe zawierające Al_2O_3 i t. d.

Jako materiał surowy, zawierający siarkę i służący do wytwarzania żużla zawierającego oprócz tlenku glinowego także siarczki, nadają się bardzo dobrze siarczki tak lekkich metali, jak np. Al_2S_3 , CaS , MgS , BaS , jako też i ciężkich metali, jak np. FeS , Cu_2S oraz inne materiały zawierające siarkę, np. piryt, chalkopiryt, iskrzyk magnetyczny, błyszcz miedziany, błyszcz ołowiany, jakkolwiek można też użyć siarczanów lub siarczków, np. $CaSO_4$, $BaSO_4$.

Jeżeli się używa materiały zawierające siarkę, takie jak np. piryt, który wydzieła siarkę już przy stosunkowo niskiej temperaturze, to stosuje się również dodatki, które przy tejże temperaturze mogą siarkę wiązać, np. wióry żelazne.

Jako środki redukcyjne mogą służyć przy niniejszym sposobie np. koks, miał koksowy, antracyt, węgiel drzewny, węgiel wapnia i t. d.

Ilość siarczku w żużlu, zawierającym tlenek glinowy i siarczki, można oczywiście zmieniać w szerokich granicach. Najlepiej jest operować zawartością siarczku 20—40%, lecz w pewnych przypadkach zawartość ta może też być znacznie niższa, np. do 13% i mniej. Gdy zawartość siarczku jest większa, to kryształy stają się większe, więc jeżeli duże kryształy są pożądane, to zawartość siarczku może dochodzić np. do 75% i więcej. Wielkość kryształów można też zmienić przez regulację szybkości ostygnięcia żużla siarkowo-glinowego. Siarczki ciężkich metali i środków redukcyjnych używa się w takiej ilości, aby część tlenu glinu przeszła w siarczek klinu. Jeżeli materiały surowe zawierają jeden lub więcej takich tlenków lub związków, jak np. CaO , które w czasie procesu powodują powstawanie siarczku trudno rozpuszczalnych lub trudno rozkładających się w wodzie, np. Ca S , to najlepiej mieszaninę ładunku tak dobrać, żeby co najmniej $\frac{2}{3}$ zawartości siarki w otrzymanym żużlu tworzyły związki łatwo rozpuszczalne, względnie rozkładające się w wodzie, jak np. Ba S , $\text{Al}_2 \text{S}_3$, Mg S .

Zanieczyszczenia, np. Si O_2 , $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, Fe O , Ti O_2 usuwa się głównie przez redukcję, natomiast domieszkę Ca O przeprowadza się w Ca S .

Jako zasadniczy produkt otrzymuje się żużel, który zawiera głównie mieszaninę $\text{Al}_2 \text{O}_3$ i jednego lub kilku siarczku, np. $\text{Al}_2 \text{S}_3$, rozpuszczających w płynnym stanie tlenek glinu, który potem się z tegoż żużla wykrystalizowuje. Metale wydzielone przez redukcję dają stop, który stanowi produkt uboczny. Żużel siarkowo-glinowy oddziela się łatwo od równocześnie wytworzonego stopu. Spuszczanie metalu i żużla może się odbywać jednocześnie albo też można je spuszczać oddzielnie, np. przez oddzielne otwory. Aby oddzielać się żużla siarkowo-glinowego od stopu metali było całkowite, najlepiej

spuścić całą zawartość pieca do mieszalnika lub innego zbiornika, gdzie stop i żużel mogą się dokładnie rozdzielić.

Żużel glinowo-siarkowy przerabia się po ochłodzeniu na $\text{Al}_2 \text{O}_3$. Odbywa się to np. w ten sposób, że żużel rozdrabnia się, a następnie poddaje działaniu np. $\text{H}_2 \text{SO}_4$, HCl , HNO_3 albo kwasu octowego lub mieszaninie tych kwasów. Wtedy siarczek rozkłada się i rozpuszcza.

Jeżeli żużel siarkowo-glinowy zawiera siarczki łatwo rozkładające się i rozpuszczające w wodzie jak np. $\text{Al}_2 \text{S}_3$, $\text{Na}_2 \text{S}$ i t. d., to początkowo poddaje się go działaniu wody lub pary wodnej. Jeżeli siarczek składa się z $\text{Na}_2 \text{S}$, $\text{K}_2 \text{S}$ lub Ba S , to przy działaniu wodą przechodzi w roztwór. Jeżeli natomiast jest siarczkiem glinu $\text{Al}_2 \text{S}_3$, to pod działaniem wody wytwarza $\text{H}_2 \text{S}$ i wodorotlenek glinu. Przeróbkę żużla glinowo-siarkowego najlepiej jest uskutecznić w zamkniętym naczyniu, zaopatrzonem w odprowadzenie powstającego siarkowodoru. Naczynie to może być również zaopatrzone w mieszałko albo też można użyć naczynia wirującego, podobnego np. do młynka kulowego, który może zawierać kule. Wodorotlenek glinu można oddzielać od kryształów $\text{Al}_2 \text{O}_3$ przeróbką w sortownikach takich, jak lutnie ostrosłupowe, skrzynie w kształcie piramidy lub ostrosłupowe, poczem oddzielone produkty przerabia się jeszcze celem dokładniejszego rozdzielania i rozsortowania kryształów $\text{Al}_2 \text{O}_3$ podług wielkości na sitach trząskowych, udarowych lub obrotowych. Kryształy $\text{Al}_2 \text{O}_3$ poddaje się potem jeszcze działaniu kwasów lub alkaliów, celem oczyszczania od zanieczyszczeń takich np., jak Fe S . Oddzielony wodorotlenek glinu, po osuszeniu i ewentualnem wyżaleniu, może służyć ponownie do wytwarzania żużla siarkowo-glinowego, albo też do wyrobu czystego $\text{Al}_2 \text{O}_3$ lub soli glinowych.

Metale, magnetyczne siarczki i t. d.,

zanieczyszczające krystaliczną masę tlenku glinowego, względnie wodorotlenek glinowy, można oddzielić znaną metodą magnetyczną lub elektrostatyczną.

Podane poniżej przykłady wykonania niniejszego sposobu dokładniej wyjaśniają istotę niniejszego wynalazku.

Bauksyt, w razie potrzeby osuszony i wyżarzony, stapia się w elektrycznym piecu z siarczkiem żelaza i z węglem, którego dodaje się tyle, ażeby wystarczyło do zredukowania kwasowych związków bauksytu z żelazem, tytanem, krzemem i z 25% Al_2O_3 . Zredukowane żelazo, krzem i tytan tworzą ze sobą stop, który opada na dno pieca. Zredukowany glin tworzy z FeS — Al_2S_3 i żelazo, które przechodzi w stop. Al_2S_3 rozpuszcza w sobie resztę Al_2O_3 , zawartego jeszcze w bauksycie. Ilość FeS można tak dobrać, aby część zredukowanego glinu metalicznego pozostała w stopie. W ten sposób unika się zbyt wielkiej zawartości siarki w stopie. Stapianie najlepiej przeprowadzać w sposób ciągły. Przy opróżnianiu pieca otrzymuje się stop żelaza lub innego metalu i żużel siarkowo-glinowy, z którego w czasie tężenia wykryształizowuje się Al_2O_3 .

Jako przykład dalszy służy bauksyt kalcynowany, który także stapia się w elektrycznym piecu wraz z Al_2S_3 i z środkami redukcyjnymi, których daje się taką ilość, żeby wystarczyły nie tylko do zredukowania Al_2O_3 , lecz także innych tlenków, jak FeO , SiO_2 , TiO_2 i t. d. Al_2O_3 , zawarty w bauksycie, rozpuszcza się przytem w siarczku i w czasie tężenia wykryształizowuje się. Oprócz tego otrzymuje się stop żelaza. Aby krzem tem pewniej przeszedł w stop można do ładunku dodać np. wióry żelazne.

Jeżeli oddzielony wodorotlenek glinu ma być ponownie użyty jako surowiec do wyrobu żużla siarkowo-glinowego, to dobrze jest zbrykietować go ze środkami redukcyjnymi i w razie potrzeby dodać od-

powiednie spoiwo. Najlepiej brykiety te potem osuszyć i wypalić przed załadowaniem do pieca. Zwłaszcza jeżeli się uzyska dużą zawartość siarczka w żużlu siarkowo-glinowym, to najlepiej wszystkie inne materiały zawierające tlenki zbrykietować wraz ze środkami redukcyjnymi. Materiał zawierający siarkę można zbrykietować razem lub też ładować go do pieca oddzielnie.

Żużle glinowo-siarkowe, zawierają duży procent siarczków ulegających łatwo rozkładowi w wodzie, jak np. Al_2S_3 lub MgS , przyczem rozkładają się one już w wilgotnem powietrzu, wydzielając siarkowodór. Z tego powodu korzystnie jest w pewnych przypadkach używanie do wyrobu żużla siarkowo-glinowego takich materiałów surowych zawierających siarkę, którychby żużel zawierał znaczniejszą ilość siarczków, w celu uczynienia żużla odporniejszym na działanie wilgoci zawartej w powietrzu. Do tego celu mogą służyć siarczki wapnia lub baru, przyczem siarczek baru jest odpowiedniejszy od siarczka wapnia, który bardzo trudno rozpuszcza się w wodzie. Zawartość (wagową) BaS w żużlu siarkowo-glinowym najlepiej jest tak dobrać, żeby była ona równa lub większa od zawartości siarczków łatwo rozpuszczalnych w wodzie (np. Al_2S_3). Potrzebną zawartość BaS osiąga się np. przez bezpośredni dodatek BaS lub barytu. Działając potem na żużel wodą otrzymuje się roztwór siarczka barowego, który przerabia się następnie na czyste związki baru.

Zawartości siarczków ciężkich metali (np. FeS) w żużlu siarkowo-glinowym można zapobiec, ze względu na łatwopłynność materiałów, zawierających takie siarczki przez to, że przed spuszczeniem zawartości pieca utrzymuje się niską warstwę niestopionego ładunku pieca.

W tym celu można też zmieniać stosunek ładowanej mieszaniny w ten sposób,

ażebry ładunki wrzucane do pieca na krótki czas przed jego opróżnianiem nie zawierały wcale lub bardzo mało rud siarczkowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeróbki surowców zawierających tlenki, pomiędzy którymi jeden lub kilka jest bardzo ogniotrwałych, przy czym materiały te stapia się razem z materiałami zawierającymi siarkę i środki redukcyjne, znamienny tem, że przeprowadza się go w elektrycznym piecu łukowym, którego elektrody są otoczone wokóło przerabianym materiałem, aby uniknąć strat siarki przez jej uchodzenie z gazami, oraz że stosunek mieszaniny ładowanych materiałów oraz warunki cieplne tak się reguluje, aby zawarte w materiale tlenki, przedewszystkiem zawarte w nim ewentualnie tlenki żelaza i krzemu, uległy całkowitej lub częściowej redukcji, względnie przeszły w beztlenowe związki, przyczem wytwarza się żużel, zawierający siarczki i bardzo ogniotrwałe tlenki (żużel siarkowo-tlenowy) pochłaniający tlenki pozostałe w materiale surowym, podczas gdy metale, pochodzące ze związków zawartych w materiale surowym i zredukowanym w czasie procesu, tworzą stop.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako materiały zawierające siarkę stosuje się siarczki takie jak $Al_2 S_3$, $Ba S$, $Ca S$, $Mg S$, $Fe S$, piryt magnetyczny, piryt, chalkopiryt.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że rudę siarczkową lub inne stapia się wraz z materiałem surowym, zawierającym glinę, np. z bauksytem i ze środkami redukcyjnymi, przyczem stosunek tej mieszaniny i termiczne warunki w piecu tak się reguluje, aby zawartość tlenków w żużlu siarkowo-tlenowym składała się zupełnie lub głównie z tlenku glinu

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-

mienny tem, że dodaje się przy procesie taką ilość środków redukcyjnych i siarcz-
ków ciężkich metali, aby część tlenku glinu przeszła w siarczek glinu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że skład mieszaniny ładunku tak się dobiera, aby zawartość siarcz-
ków w otrzymanym żużlu siarkowo-tlenowym składała się z siarczka łatwo rozkładającego się w wodzie (np. $Al_2 S_3$, $Mg S$) oraz z większej lub równej wagowo ilości siarczka baru.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, w przypadku, gdy ładowany materiał zawiera jeden lub więcej takich tlenków lub innych ciał, np. $Ca O$, które w czasie procesu powodują powstawanie siarcz-
ków trudno rozpuszczalnych, względnie trudno rozkładających się w wodzie (np. $Ca S$), znamienny tem, że skład ładunku tak się dobiera, że przynajmniej $\frac{2}{3}$ siarki zawartej w otrzymanym żużlu siarkowo-tlenowym stanowi związki łatwo rozpuszczalne, względnie łatwo rozkładające się w wodzie (np. $Ba S$, $Al_2 S_3$, $Mg S$).

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, w razie stosowania rudy siarkowej (np. pirytu), w której siarka wydziela się przy stosunkowo niskiej temperaturze, znamienny tem, że stosuje się wtedy dodatek takich materiałów (np. wiórów żelaznych), które wiążą siarkę w odnośnej temperaturze.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że stosunek mieszaniny ładowanych materiałów dobiera się ze względu na stapianie tak, aby materiał ładowany na krótki czas przed opróżnianiem pieca nie zawierał wcale lub bardzo mało siarcz-
ków metali ciężkich.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że surowy materiał, zawierający tlen i środek redukcyjny, dodaje się częściowo lub całkowicie w postaci brykietów, zawierających obydwa składniki ładunku.

10. Sposób według zastrz. 9, znamien-

ny tem, że w skład brykietów wchodzi częściowo lub całkowicie materiał zawierający siarkę.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamieny tem, że siarczek wydziela się z żużla siarkowo-tlenowego, np. przez działanie na żużel wodą, parą wodną, kwasami lub alkaljami, celem uzyskania bardzo ogniotrwałych tlenków (np. $Al_2 O_3$, MgO , $Cr_2 O_3$, $Zr O_2$ i t. d.).

12. Sposób według zastrz. 1 — 10 w zastosowaniu do przeróbki żużla siarkowo-tlenowego, zawierającego siarczki łatwo rozkładające się w wodzie (np. $Al_2 S_3$), znamieny tem, że działanie wodą, parą wodną, kwasami lub alkaljami uskutecznia się w zamkniętych naczyniach, przy czem odprowadza się powstający $H_2 S$.

13. Sposób według zastrz. 11 — 12, znamieny tem, że rozłożony żużel sortuje

się w płóczkach wodnych np. w skrzyniach o kształcie piramid lub ostrosłupów.

14. Sposób według zastrz. 11 — 12, znamieny tem, że żużel rozłożony i ewentualnie przesortowany przerabia się jeszcze na sitach lub zapomocą osadzania.

15. Sposób według zastrz. 11 — 14, znamieny tem, że bardzo ogniotrwały tlenek, oddzielony od żużla, a ewentualnie i pozostałe składniki żużla, poddaje się sortowaniu magnetycznemu.

16. Sposób według zastrz. 11 — 15, znamieny tem, że otrzymany bardzo ogniotrwały tlenek (np. $Al_2 O_3$) oczyszcza się od ewentualnych drobnych zanieczyszczeń zapomocą kwasów lub alkaljów.

Ture Robert Haglund.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.