

Warszawa, 26 września 1936 r.

URZĄD PATENTOWY

C226 5/10²

BIBLIOTEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23468.

Kl. 40 a, 11/40-

5/10

Österreichisch Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft
(Radenthein, Austrija).

**Sposób otrzymywania metali przez redukcję za pomocą węgla ich związków,
zwłaszcza zaś związków o charakterze tlenków.**

Zgłoszono 5 grudnia 1934 r.

Udzielono 6 lipca 1936 r.

Pierwszeństwo: 12 grudnia 1933 r. (Austrija).

Wynalazek dotyczy redukcji związków metali, zwłaszcza zaś związków o charakterze tlenków, przez ogrzewanie dokładnej mieszaniny materiału redukowanego ze środkami redukującymi, zawierającymi węgiel, do temperatury wyższej, niż punkt wrzenia otrzymywanego metalu pod ciśnieniem roboczym (przy niedoprężności, pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym). Jako główne przykłady zastosowania sposobu według wynalazku można przytoczyć: uzyskiwanie cynku lub cynku i kadmu z rud tlenkowych lub materiałów hutniczych o charakterze tlenków, a zwłaszcza otrzymywanie magnezu z magnezji spiekanej lub mieszaniny MgO i CaO , jakie daje dolomit palony w temperaturze spiekania.

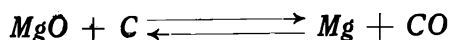
Sposób polega na tem, że wsad nadaje się do rozgrzanej komory redukcyjnej w postaci jednostajnie małych, regularnie po sobie następujących namiarów, przyczem zawartość metalu w jednostce wsadu, stosunkowy udział środka redukującego, tempo doprowadzania i dopływ ciepła tak są dobrane względem siebie, że wydzielanie gazowych lub znajdujących się w stanie pary produktów reakcji ze wsadu odbywa się mniej więcej w tempie doprowadzania go, to znaczy bez znaczniejszego nagromadzenia się wsadu w komorze redukcyjnej.

Procesy redukcyjne, opłacające się dopiero w temperaturze wyższej od punktu wrzenia danego metalu (a więc dające metal w stanie pary, a nie cieczy), przeprowadza się dotychczas głównie w sposób prze-

rywany w rurach, łetortach i muflach o nie-
 dużej stosunkowo pojemności. Mimo licz-
 nych prób nie znaleziono dotychczas zado-
 walającego technicznie rozwiązania np.
 problemu redukcji tlenku cynkowego na
 cynk metaliczny zapomocą pieców płomien-
 nych, szybowych lub pionowych retort spo-
 sobem ciągłym. Ciągły sposób pracy moż-
 na było uzyskać jedynie na drodze elek-
 trotermicznej. Dużym zaletom tej metody
 przeciwstawiają się jednak nie mniejsze
 wady, zwłaszcza zaś powrotne utlenianie
 pary cynkowej na tlenek cynku wywiązują-
 cym się CO_2 (o ile w ciągu procesu nie na-
 stąpi zredukowanie tegoż zapomocą C na
 CO).

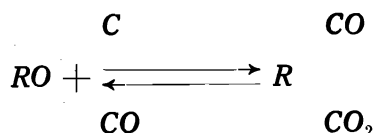
Próby otrzymywania magnezu przez re-
 dukcję węglem tlenku magnezowego lub
 zawierających go rud ograniczały się ści-
 śle do metody elektrotermicznej. W tym
 celu stosowano z jednej strony mieszanie
 materiałów wyjściowych z węglem i pra-
 sowanie ich na elektrody, pomiędzy które-
 mi miał przechodzić łuk świetlny, lub też
 ogrzewanie mieszaniny materiałów wyj-
 ściowych z węglem zapomocą oporników
 elektrycznych. Ponieważ jednak magnez
 metaliczny już w temperaturze niewiele
 niższej od temperatury redukcji ulega e-
 nergicznemu utlenieniu także tlenkiem wę-
 gla, który przy redukcji zapomocą węgla
 wytwarza się w ilościach równoważniko-
 wych, przeto usiłowania te do najnowszych
 czasów nie dawały dobrych rezultatów.
 Mimo że redukcja przeprowadzana była
 w strumieniu gazu obojętnego lub reduku-
 jącego, ponowne utlenianie się metalu i wy-
 nikające stąd trudności przy skraplaniu
 par magnezu stanowiły przez całe dzie-
 siątki lat przeszkodę nie do przezwycięże-
 nia. Dopiero sposób, stanowiący przedmiot
 niniejszego wynalazku, usuwa powyższe
 trudności dzięki utrzymywaniu produktów
 reakcji, znajdujących się w stanie pary lub
 gazu, aż do chwili opuszczenia komory re-

akcyjnej w temperaturze tak wysokiej, aby
 równowaga reakcji:



w praktyce była przesunięta na prawo, a
 produkty reakcji wskutek dopływu znacz-
 nej ilości gazów obojętnych lub redukują-
 cych ulegały przy opuszczaniu gorącej ko-
 mory redukcyjnej rozcieńczeniu, a jedno-
 cześnie ochłodzeniu do temperatury, w któ-
 rej magnez metaliczny i dwutlenek węgla
 pozostają obojętnymi względem siebie.

Sposób według wynalazku polega na
 stosowaniu ciągłego systemu pracy, dosto-
 sowanego do termicznych i elektrotermicz-
 nych procesów opisanego rodzaju. Sposób
 ten posiada przytem tę wielką zaletę, że
 dzięki zupełnemu opanowaniu temperatu-
 ry redukcji bardzo prostymi środkami, sku-
 tecznie zapobiega odwracaniu się w strefie
 redukcyjnej reakcyj, opartych na równo-
 wadze



Ponieważ wywiązujące się pary metalu
 i gazowe produkty reakcji, pochodzące z
 każdego niewielkiego namiaru wsadu, któ-
 ry osobno dostaje się do gorącej komory
 redukcyjnej, prawie natychmiast zostają
 odtlenione, przeto wahania temperatury
 pieca są niemożliwione.

Trudności, występujące w strefie skra-
 plania, doprowadziły w nowszych czasach
 przy otrzymywaniu cynku do tego, że za-
 częto przez szybkie chłodzenie skraplać
 cynk na pył cynkowy, czego dotychczas
 starano się wedle możliwości unikać. Naogół
 pracuje się obecnie najczęściej w dwóch
 stadjach, a mianowicie: początkowo wytwa-
 rza się produkt cynkowy w postaci pyłu, o
 możliwie jak najmniejszej zawartości tle-

nu, a następnie niszczy się powłokę tlenkową otrzymanego pyłu przez mechaniczne poruszanie (mieszanie, wstrząsanie) go w atmosferze nieczynnej lub obojętnej i przez to przetwarza się pył w cynk topliwy. W dziedzinie elektrotermicznej redukcji magnezu brano pierwiej pod uwagę skraplanie par magnezu tylko w tym celu, aby otrzymać ten pył, uchodzący za nietopliwy produkt końcowy, a i ten wynik uważano za możliwy jedynie w razie całkowitego usunięcia tlenku węglowego z węglowych środków redukcyjnych. Dokonane badania i próby spowodowały także i pod tym względem stanowczy przewrót, gdyż wykazały niespodziewanie, że redukcja tlenku magnezowego zapomocą węgla jest możliwa mimo wytworzenia się równoważnikowych ilości CO, jeżeli przez szybkie ochłodzenie pary magnezu zostaną skroplone na pył; również stwierdzono, że pył ten można następnie — w zupełnym przeciwieństwie do twierdzeń, zawartych w dawniejszej literaturze, — doprowadzić przez ogrzewanie i destylację do stopienia się.

Sposób powyższy stanowi znaczne ulepszenie dawniej stosowanych sposobów także w kierunku przeprowadzania omawianych procesów redukcyjnych przy planowym skraplaniu wytworzonych par metalu na pył. Dzięki stałemu, uskutecznianemu w jednakowych odstępach czasu przerywanemu doprowadzaniu wsadu w postaci równomiernie małych namiarów, które w piecu ulegają natychmiastowej redukcji, komorę redukcyjną opuszcza jednostajny również strumień produktów reakcji, znajdujących się w stanie pary lub gazu, dzięki czemu utrzymywanie zupełnie niezmiennych warunków skraplania nie wymaga już dostosowywania ilości dodawanego gazu rozcieńczającego i chłodzącego do zmiennej wydajności procesu redukcyjnego. Skoro raz ustalono ilość gazu chłodzącego w stosunku do ilości parowych i gazowych produktów

redukcji, wytwarzanych w jednostce czasu, nie jest już potrzebne dalsze regulowanie w celu niezawodnego utrzymania zupełnie jednostajnego biegu procesu.

Materiały wyjściowe, zawierające metal, o który chodzi, w postaci tlenku, można bezpośrednio poddać procesowi redukcyjnemu. O ile materiały te zawierają węglany lub siarczki danego metalu, to utlenia się je naogół lub praży. Także rudy tlenkowe względnie pozostałości hutnicze o charakterze tlenków należy, jak i w innych zresztą przypadkach, poddać wstępnemu ogrzewaniu, o ile zawierają one wodę lub inne lotne substancje obce. Korzystna odmiana sposobu według wynalazku polega na ładowaniu wsadu do rozgrzanej komory redukcyjnej w postaci małych brykietów, które w zwykły sposób formuje się z mieszaniny mialko sproszkowanego materiału, zawierającego tlenek metalu, z mialkim węglem przy pomocy zwęglającego się w wysokiej temperaturze spoiwa i wypala. Jeżeli do wyrobu brykietów używa się spoiwa szybko zwęglającego się, np. smoły gazowej, to można je, w razie nieobecności wody i lotnych ciał obcych, wprowadzać do komory redukcyjnej w stanie niewypalonym.

W przypadku przerabiania materiałów wyjściowych, zawierających dużo metalu, który ma się uzyskać w drodze redukcji, to znaczy zawierających odpowiednio mniejsze ilości domieszek (ciał towarzyszących), nieulatniających się w temperaturze roboczej, sposób według wynalazku posiada jeszcze jedną zaletę, a mianowicie tę, że wytwarzające się nagle pary metalu, rozrywając poszczególne namiary wsadu, porywają ze sobą zarazem domieszki nielotne (np. żelazo, glin, wapń, krzem i t. d. w postaci Fe , Al_4C_3 , CaC_2 i Si , które dzięki temu zostają wydalone z komory redukcyjnej w postaci chmur mialkiego pyłu jednocześnie z produktami redukcji, znajdującymi się w stanie pary i gazu. To

samo zachodzi np. przy przeróbce magnezji spieczonej, zawierającej przeciętnie 80 do 90% MgO . Ułatwieniem tego procesu jest okoliczność, że redukcja odbywa się w strumieniu gazu obojętnego lub redukującego. Przy powyższym sposobie występuje inna, bardzo wielka zaleta, polegająca na tem, że redukcja odbywa się w komorze bez wytwarzania pozostałości lub żużla. Wydzielone domieszki nielotne dobrze jest oddzielić od metalu przed skraplaniem jego par, wywiązujących się podczas redukcji, lub po skropleniu, przyczem oddzielanie tych domieszek również uskutecznia się w sposób ciągły.

Komora redukcyjna może być ogrzewana z zewnątrz lub przez elektryczne ogrzewanie wewnętrzne (ogrzewanie oporowe i (lub) łukiem świetlnym), przyczem należy uważać, żeby prąd nie był przepuszczany przez wsad. Jeżeli proces redukcyjny odbywa się pod ciśnieniem obniżonem lub podwyższonem, to wsad wprowadza się do komory redukcyjnej zapomocą słuzu. Na rysunku przedstawione jest urządzenie, nadające się do przeprowadzenia sposobu według wynalazku, którego działanie wyjaśnia przykład przerobu magnezji spieczonej.

W pułapie pieca łukowego elektrycznego 1 znajduje się zakończenie rury 2, której koniec górny jest przyłączony do przenośnika kubelkowego, który według rysunku składa się z koła 4, zaopatrzonego w kubelki 3 i zachodzącego częścią swej powierzchni bocznej w zapasowy zbiornik 5 na brykiety.

Brykiety, wypadające z kubelków do rury 2, muszą przejść przez służę, składającą się z dwóch talerzowych narządów zamykających 6 i 7. Do poruszania narządów 6 i 7 służą dwa układy dźwigni 8 i 9, zarządzane zapomocą mimośrodków 10 i 11 w ten sposób, że jeden z narządów zamyka przejście, zanim jeszcze drugi zacznie otwierać drugie przejście. Do dolnego koń-

ca rury 2 przyłączona jest rurka 19, służąca do doprowadzania gazu.

Kanał wypustowy pieca jest zaopatrzony w płaszcz chłodzący 12 i łączy się za pośrednictwem rury 13 z urządzeniem filtrującym 14. Wzdłuż osi środkowej kanału umieszczony jest chłodzony wodą cylinder 15. Liczba 16 oznacza dysze, z których uchodzi gaz chłodzący i rozcieńczający.

Z przenośnika kubelkowego spada co pewien równy odstęp czasu brykiet, który chwyta talerz 6. Skoro talerz 7 zajmie położenie zamykające, talerz 6 odsłania otwór, przyczem brykiet spada z talerza 6 i zostaje pochwycony talerzem 7, który zaczyna przesuwac się w położenie otwarcia, skoro tylko talerz 6 zamknie ponownie rurę 2. Brykiet opada następnie do pieca. Rura 19 doprowadza gaz nieutleniający, którego zadaniem jest służyć jako środek transportowy, a zarazem nie dopuszczać do tego, żeby gazowe i parowe produkty redukcji, wywiązujące się w piecu, wznosiły się w górę w rurze 2. Produkty te odpływają wraz z rozpylonemi domieszkami nielotnemi wsadu przez kanał wypustowy i zostają rozcieńczone i szybko ochłodzone zimnemi obojętnemi lub redukującemi gazami, płynącemi z dysz 16. W urządzeniu filtrującym 14 następuje wydzielenie pyłu magnezowego z gazu, który odprowadza się i po odpowiedniem oczyszczeniu wprowadza ponownie do użytku.

Jakość wsadu i jego dopływ reguluje się w ten sposób, aby okres czasu, zawarty między wprowadzeniem dwóch kolejnych brykietów do pieca, odpowiadał w przybliżeniu okresowi czasu, potrzebnego na wywiązanie się parowych i gazowych produktów reakcji z jednego brykietu, dzięki czemu gromadzenie się wsadu w piecu jest niemożliwe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania metali przez

redukcję za pomocą węgla ich związków, zwłaszcza zaś związków o charakterze tlenków, przez nagrzewanie ścisłej mieszaniny materiału ze środkami redukującymi, zawierającymi węgiel, do temperatury wyższej od punktu wrzenia danego metalu, znamienny tem, że wsad jest nadawany stale do komory redukcyjnej, ogrzewanej pośrednio lub w drodze elektrycznego ogrzewania wewnętrznego, w postaci równomiernie małych, regularnie po sobie następujących namiarów, przyczem ilość metalu w jednostce wsadu, stosunkowy udział środka redukcyjnego, tempo doprowadzania i dopływ ciepła są dobierane tak, aby wywiązywanie się parowych i gazowych produktów reakcji ze wsadu odbywało się mniej więcej w tempie doprowadzania go, t. j. bez znacniejszego nagromadzania się wsadu w komorze reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wsad ładuje się do rozgrzanej komory redukcyjnej w postaci małych brykietów.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że do wytwarzania brykietów używa się szybko zwęglającego się spoiwa, np. smoły gazowej, przyczem brykiety

wprowadza się do komory redukcyjnej w stanie niewypalonym.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że wsad wprowadza się do komory redukcyjnej w strumieniu obojętnych lub redukujących gazów, tak iż ten prąd gazu nie dopuszcza do uchodzenia wywiązujących się parowych i gazowych produktów redukcji przez przewód do doprowadzania wsadu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, zwłaszcza w przypadku przeprowadzania redukcji w strumieniu gazu obojętnego lub redukującego, znamienny tem, że jako materiał wyjściowy stosuje się materiały, tak bogate w metal, uzyskiwany przez redukcję, w stosunku do domieszek nielotnych, że parowe i gazowe produkty reakcji porywają również te domieszki, wskutek czego redukcja odbywa się bez powstawania pozostałości lub żużla.

Österreichisch
Amerikanische Magnesit
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

