

# URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31944

Kl.

40a, 5/10  
e 226<sup>5</sup>/10

Zwitterstocks-Aktiengesellschaft, Altenberg

**Sposób wytwarzania metali lub stopów, zwłaszcza metali lekkich i ich stopów**

Zgłoszono 22 lipca 1940

Udzielono 23 czerwca 1943

Pierwszeństwo: 22 kwietnia 1940 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania metali lub stopów, zwłaszcza metali lekkich i ich stopów przez redukcję odpowiednich tlenków względnie mieszanin tlenków.

Sposób według wynalazku polega na poddawaniu redukcji stopionych produktów szklistych, zawierających tlenek lub kilka tlenków metali w postaci zasadniczo jednorodnego stałego roztworu i podanych ziarnowaniu. Takie materiały posiadają dużą powierzchnię skuteczną wskutek małego ich ciężaru objętościowego. Na przykład poddaje się redukcji przez ogrzewanie mieszaninę węgla, np. koksu lub węgla drzewnego względnie podobnego materiału węglistego, i zziarnowanego stopionego produktu szklistego, któremu

nadano postać o dużej powierzchni przez nagłe ochłodzenie w wodzie lub w roztworach wodnych. Korzystnie jest redukcję uskutecznić w piecu elektrycznym.

W przeciwieństwie do znanych sposobów zastosowanie jako materiału wyjściowego szklistych produktów stopionych stanowi znaczny postęp techniczny, gdyż np. zdolność do redukcji i szybkość przebiegu redukcji materiałów szklistych jest większa niż materiałów krystalicznych, przy czym takie materiały szkliste dzięki ziarnowaniu ich np. w wodzie uzyskują dużą powierzchnię skuteczną i mały ciężar objętościowy.

Ciężar objętościowy stosowanych produktów szklistych o podanym składzie wynosi, w zależności od stopnia zziarno-

wania ich, 0,25—0,9 t/m<sup>3</sup>, podczas gdy także ciężar mieszaniny kwarcu i wapienia lub żużla kotłowego i wapienia względnie dolomitu z leksztynami, zawierającymi węgiel, lub z łupkami wynosi około 1,6—2 t/m<sup>3</sup> przy zwykle stosowanej wielkości kawałków. Dzięki stosowaniu wystarczającej ilości wody do ziarnowania można uzyskać szklisty produkt stopiony o takim ciężarze objętościowym, aby mógł on pływać na powierzchni wody a nawet mógł być przenoszony w ten sposób dalej.

Prócz tego dzięki jednorodnej budowie produktu szklistego wykluczone są towarzyszące reakcje uboczne, np. występujące przy redukcji poszczególnych tlenków lub mieszaniny tlenków, np. reakcje tworzenia się krzemianów.

Również trudności znanych dotychczas sposobów, polegające częściowo na stosowaniu sposobu według wynalazku wchodzących w temperaturach topnienia jej poszczególnych tlenków, nie występują w sposobie według wynalazku niniejszego, który pozwala na zmniejszenie do minimum ilości tworzącego się żużla oraz na zwiększenie dzięki temu wydajności procesu. Dzięki zwiększeniu szybkości przebiegu redukcji w porównaniu do szybkości redukcji krystalicznych materiałów wyjściowych w postaci luźnych kawałków lub w postaci zbrykietowanej uzyskuje się oszczędność na zużyciu prądu elektrycznego.

Szczególnie odpowiednie stopione produkty szkliste, zawierające glinę i służące do przerabiania według wynalazku, da się wytworzyć w znany sposób, np. według patentu niemieckiego nr 687502, według którego można pracować również bez fluoru.

Jako materiały wyjściowe do wytwarzania takich materiałów szklistych według wspomnianego patentu mogą być stosowane nie nadające się do użytkowania lub bardzo zanieczyszczone materiały surowe i nie wyzyskiwane dotychczas pro-

dukty odpadkowe, jak odkrywki okuchy gliniaste, popioły z węgla kamiennego lub brunatnego, żużle hutnicze lub podobne materiały, które według wynalazku mogą być wyzyskiwane do otrzymywania metali.

Ponieważ przy utrzymywaniu właściwej atmosfery gazowej podczas wytwarzania stopionych produktów szklistych na dnie pieca zbierają się łatwo dające się zredukować ciężkie metale i zanieczyszczenia, np. żelazo lub podobne metale, oraz fosfor, siarka, arsen itd., które mogą być łatwo oddzielone od produktu szklistego, przeto można łatwo regulować zawartość tych metali ciężkich w produkcie szklistym, zależnie od stopnia redukcji ich.

Jako materiały wyjściowe do wykonywania sposobu według wynalazku wchodzi w rachubę również wolne od zawartości gliny stopione produkty szkliste, jak również produkty szkliste z innych materiałów wyjściowych, które posiadają mały ciężar objętościowy i dużą powierzchnię, co można osiągnąć np. przez ziarnowanie ich w wodzie.

Na przykład mogą być stosowane produkty szkliste następującego typu.

Układ  $SiO_2$ ,

„  $SiO_2 - CaO$ ,

„  $SiO_2 - MgO$ ,

„  $SiO_2 - Al_2O_3$ ,

„  $SiO_2 - Fe_2O_3 (FeO)$ ,

„  $SiO_2 - CaO - Fe_2O_3 (FeO)$ ,

„  $SiO_2 - MgO - Fe_2O_3 (FeO)$  lub

„  $SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 (FeO)$ .

Następnie według wyżej przytoczonych patentów otrzymuje się produkty typu  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$  lub  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Fe_2O_3 (FeO)$ , przy czym wapno może być częściowo lub w całości zastąpione przez  $MgO$ .

Oprócz produktów szklistych, zawierających jako główny składnik krzemionkę, mogą być stosowane również produkty, w których występują częściowo lub w całości

inne tworniki szkła, np.  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $GeO_2$ , jak również tlenki ziem rzadkich, które zastępują częściowo lub całkowicie krzemionkę.

Przez redukcję tych produktów szklistych uzyskuje się zawarte w nich w postaci tlenków odpowiednie metale oraz ich stopy, a więc np.:  $Si$ ,  $Si-Ca$ ,  $Si-Fe$ ,  $Si-Al$ ,  $Si-Ca-Fe$ ,  $Si-Al-Fe$ ,  $Si-Al-Ca$ ,  $Si-Al-Fe$  lub  $Si-Al-Ca-Fe$ , w których  $Ca$  może być częściowo lub całkowicie zastąpione przez  $Mg$ .

Korzystnie jest stosować produkty szkliste, stosunkowo ubogie w zanieczyszczenia, np. metalami ciężkimi, fosforem, siarką itd. Duży stopień czystości takich produktów szklistych umożliwia wytwarzanie stopów metalowych o szczególnie pożądanym stopniu czystości. Do wytwarzania stopów zawierających żelazo dają się również z korzyścią zastosować szkliste produkty o dużej zawartości żelaza i innych metali ciężkich.

Do wytwarzania metalicznego krzemu sposobem według wynalazku niniejszego stosuje się ziarnowane szkło krzemowe, przy wytwarzaniu zaś żelazo-krzemu o dużej zawartości krzemu, stosuje się materiały z odpowiednim dodatkiem stopionej krzemionki. Ponieważ według wynalazku niniejszego osiąga się, praktycznie biorąc, całkowitą redukcję przerabianych produktów szklistych, przeto uzyskuje się dalszą korzyść polegającą na tym, że skład chemiczny produktów końcowych może być z góry ustalany w wąskich granicach, co stanowi znaczny postęp techniczny.

Sposób według wynalazku daje zatem możliwość wytwarzania metali i ich stopów w sposób stosunkowo prosty, nowoczesny i ekonomiczny.

Uzyskane metale lub stopy mogą posiadać taki skład chemiczny, aby mogły być w prosty i szczególnie ekonomiczny sposób poddawane dalszej przeróbce na czyste metale lub stopy o określonym skła-

dzie chemicznym, np. przez przetapianie, elektrolizę, rafinowanie lub przez dodawanie innych metali lub stopów.

Na przykład ciekły produkt redukcji, składający się z aluminium, krzemu, wapnia i żelaza, może być spuszczaany w ogrzane zbiorniki i poddawany powolnemu ochładzaniu. Przy tym oddziela się szczególnie lekki stop wapnia, aluminium i krzemu od szczególnie ciężkiego stopu węglków wapnia, aluminium, krzemu i żelaza, który można łatwo oddzielić.

Przykład I. Kwarc w kawałkach, np. kwarcyt, przetapia się w piecu elektrycznym i następnie poddaje się go ziarnowaniu w wodzie, np. przez doprowadzanie go strumieniem do wody, przy czym na ten strumień przed spuszczeniem go z pieca działa się strumieniem wody. W ten sposób zapewnione zostaje dobre zziarnowanie oraz uzyskuje się szklisty materiał o bardzo małym ciężarze objętościowym, który może być łatwo odprowadzany, ponieważ pływa na powierzchni wody.

Uzyskane zziarnowane szkło krzemionkowe posiada bardzo dużą powierzchnię i mały ciężar objętościowy. Wydajność wynosi np. 95%.

Zziarnowany produkt wysuszony na powietrzu i bez specjalnego przemiału zostaje następnie zmieszany z węglem drzewnym, wziętym w ilości 510 kg węgla drzewnego na 1 tonę produktu szklistego. Otrzymaną mieszaninę przetapia się w piecu elektrycznym.

Z 2,5 ton zziarnowanego i wysuszonego na powietrzu szklistego produktu krzemionkowego uzyskuje się 1 tonę krzemu metalicznego.

Przykład II. Mieszaninę łupku węgla kamiennego, składającego się w rozżarzonem stanie z około 48%  $Al_2O_3$ , 52%  $SiO_2$  i 10% węgla, w wysuszonym stanie traktuje się tak, jak w przykładzie I. Wydajność wynosi 85% wagowych wysuszonego materiału wyjściowego.

Z mieszaniny 2,2 ton szklistego produktu krzemionkowego i 1050 kg węgla drzewnego uzyskuje się przez redukcję 1 tonę stopu aluminowo - krzemowego, składającego się z około 40% aluminium i 60% krzemu.

Przykład III. Leksztyn węgla brunatnego (skład chemiczny w rozżarzonym stanie wynosi około 60%  $\text{SiO}_2$ , 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i 7,5% ługowców (tlenków potasowców) i innych zanieczyszczeń) traktuje się podobnie, jak w przykładzie I. Z 1,75 ton materiału wyjściowego uzyskuje się 1 tonę produktu szklistego, zawierającego w przybliżeniu 65%  $\text{SiO}_2$ , 33%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 0,15%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (resztę stanowi strata podczas żarzenia). Z mieszaniny 2,2 ton tego produktu i 1020 kg węgla drzewnego uzyskuje się przez redukcję 1 tonę stopu, składającego się z około 65% krzemu i 35% aluminium.

Przykład IV. Mieszaninę 300 kg palonego wapna i 750 kg kwarcu traktuje się podobnie jak w przykładzie I. Uzyskuje się 1 tonę produktu szklistego, zawierającego około 25% tlenku wapnia i 75% krzemionki przy zawartości żelaza około 0,15%.

Przy przetapianiu mieszaniny 2,3 ton tego produktu i 1000 kg węgla drzewnego w piecu elektrycznym uzyskuje się 1 tonę stopu krzemowo - wapniowego, zawierającego około 25—28% wapnia i 72—75% krzemu.

Przykład V. 200 kg technicznego tlenku magnezu (około 35% straty podczas żarzenia i 64% zawartości tlenku magnezu) przetapia się z 200 kg palonego wapna i 750 kg technicznego kwacu podobnie jak w przykładzie I. Uzyskuje się 1 tonę produktu magnezowo - wapniowo - krzemowego, który zawiera około 10% tlenku magnezu, 20% tlenku wapnia i 70% krzemionki przy 0,2 zawartości żelaza. Przez ogrzewanie mieszaniny 2 ton tego produktu i 1000 kg węgla drzewnego, aż do otrzy-

mania dającego się spuszczać stopu, uzyskuje się 1 tonę stopu magnezowo - wapniowo - krzemowego, który zawiera około 5% magnezu, 15% wapnia i 80% krzemu.

Przykład VI. Z mieszaniny 1000 kg łupku węgla kamiennego o składzie chemicznym, jak w przykładzie II, i 500 kg palonego wapna uzyskuje się sposobem według przykładu I 1350 kg produktu szklistego o małym ciężarze objętościowym, zawierającego około 30%  $\text{CaO}$ , 35%  $\text{SiO}_2$  i 35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Przez redukcję tego produktu przy dodatku węgla wynoszącym 1150 kg na 2,2 tony produktu uzyskuje się 1 tonę stopu wapniowo - krzemowo - aluminowego, zawierającego około 40% krzemu, 40% aluminium i 20% wapnia.

Przy stosowaniu innych sposobów redukcji uzyskuje się podobne wyniki. Przy stosowaniu środków redukcyjnych, zawierających żelazo, lub elektrod, zawierających żelazo, w piecu elektrycznym, np. przy dodaniu antracytu lub koksu z nafty, wprowadza się do wytworzonych stopów żelazo, którego zawartość może wynosić kilka procentów względnie w pewnych przypadkach tę zawartość żelaza zwiększa się w inny sposób.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania metali lub stopów, zwłaszcza lekkich metali i ich stopów przez redukcję tlenków względnie mieszanin tlenków, znamieny tym, że stopiony szklisty produkt o małym ciężarze objętościowym, zawierający jeden lub kilka tlenków i posiadający dużą skuteczną powierzchnię dzięki ziarnowaniu go w wodzie, poddaje się redukcji, np. przez ogrzewanie go w obecności węgla, aż do uzyskania roztopionego stopu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że redukcji poddaje się produkt szkli-

sty, uzyskany przez przetapianie takich materiałów względnie mieszaniny materiałów wyjściowych, w której stosunek składników jest dobrany tak, aby uzyskany produkt szklisty po poddaniu go ziarnowaniu, np. w wodzie, posiadał mały ciężar objętościowy, przy czym otrzymany produkt szklisty poddaje się redukcji ewentualnie w mieszaninie z innymi produktami szklistymi i (lub) innymi materiałami dodatkowymi.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamien-

ny tym, że stosuje się produkt szklisty, nie zawierający metali ciężkich lub zawierający je tylko w nieznacznej ilości.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że produkty redukcji przerabia się na inne metale lub stopy przez wytapianie lub rafinowanie.

Z w i t t e r s t o c k s -  
A k t i e n g e s e l l s c h a f t  
Zastępca: inż. J. Wyganowski  
rzecznik patentowy