

COH 7/30



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44932

12 m, 7/
Kl. 12 m, 6

Pechiney Compagnie de Produits Chimiques
et Electrometallurgiques

Paryż, Francja

Sposób wytwarzania czystego korundu

Patent trwa od dnia 8 września 1958 r.

Pierwszeństwo: 13 września 1957 r. dla zastrz. 1, 2, 4, 5;

10 maja 1958 r. dla zastrz. 6, 7;

11 lipca 1958 r. dla zastrz. 3 (Francja).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania czystego korundu za pomocą procesu karbotermicznego.

Znany jest sposób periodycznego wytwarzania korundu przez łagodną redukcję boksytu w piecu elektrycznym. Korund ten przekształca się następnie w ziarna i stosuje często jako materiał ścierny. Sposób ten odznacza się przede wszystkim tym, że temperatura procesu jest niższa od 1950°C i zawartość tlenku glinowego w otrzymywanych produktach nie jest nigdy większa od 97% wagowych.

Wiadomo również, że w celu wytworzenia ściernego korundu można stosować boksyty ubogie w żelazo, ale konieczne jest dodawanie do wsadu żelaza zwykle w postaci tlenku.

Wprowadza się wówczas do pieca odpowiednią mieszaninę boksytu, koksu i tlenku żelaza lub odpadków żelaza, przy czym te ostatnie wprowadza się nie tylko w celu dostarczenia dostatecznej ilości żelaza w celu przeprowadzenia zanieczyszczeń metalicznych w stopy żelaza, lecz również w celu umożliwienia przeprowadzania magnetycznego oddzielania cząstek krzemu, okludowanych w korundzie w postaci magnetycznego stopu z żelazem.

Wiadomo również, że procesy stosowane w technice nie pozwalają na otrzymanie sposobem karbotermicznym korundu o wysokiej zawartości tlenku glinowego.

Stwierdzono, że można wytwarzać czysty korund, o czystości rzędu około 99,5% wago-

wych i wyższej przez redukcję minerałów glinowych w piecu elektrycznym w temperaturze powyżej 2000°C, w której tlenek glinowy jest w stanie płynnym, lecz poniżej mniej więcej 2200°C, zawierających tlenek glinowy, krzemionkę, tlenek żelaza i inne zanieczyszczenia w postaci tlenków metali, materiałem zawierającym węgiel, w ilości nie mniejszej od tej jaka jest niezbędna do całkowitej redukcji tlenków żelaza i krzemu w rudzie glinowej, z równoczesnym wytwarzaniem się stopów żelazo-krzemowych, których część pozostaje zawieszona w kąpieli. Do stopionej kąpieli, zawierającej około 94—95% tlenku glinu, dodaje się następnie dalszą ilość materiału zawierającego węgiel, dzięki czemu podlegają redukcji wspomniane inne zanieczyszczenia w postaci tlenków metali. Całkowita ilość zastosowanego materiału zawierającego węgiel przekracza stechiometryczną ilość, wymaganą do redukcji tlenków metali innych niż tlenek glinu zawarty w rudzie wyjściowej. Następnie kąpiel stopioną pokrywa się cieplnie izolującą warstwą tlenku glinu, dodaje żelazo do stopionej kąpieli, wskutek czego stopy żelazo-krzemowe w niej zawieszone osadzają się na dnie kąpieli bez równoczesnego wytwarzania reakcyj endotermicznych, dzięki czemu zmniejsza się temperatura oraz płynność kąpieli, po czym spuszcza się kąpiel z pieca w celu odzyskania oczyszczonego korundu.

W celu całkowitego zredukowania tlenków żelaza i krzemu zawartych w traktowanych minerałach glinowych, zasadniczo bez redukcowania tlenku glinowego, należy użyć małego nadmiaru węgla. Zgodnie z wynalazkiem wymieniony nadmiar może być rzędu 35—50% wagowych w stosunku do stechiometrycznej ilości potrzebnej do redukcji tlenków metali innych niż tlenek glinowy zawartych w wyjściowym mineralu, co na ogół w praktyce oznacza dodawanie takiej masy przerabianego mineralu, która przewyższa wymaganą ilość teoretyczną o 2,5—5% wagowych. W ten sposób na przykład w przypadku kalcynowanego boksytu zawierającego około 18% wagowych Fe_2O_3 , 7% wagowych SiO_2 i 68% wagowych Al_2O_3 stosuje się zgodnie ze znanymi metodami wytwarzania korundu ściernego około 7% wagowych koksu, podczas, gdy w sposobie według wynalazku dodaje się około 10% koksu.

Jako czynnik redukujący może być użyty bardzo czysty węgiel, taki jak koks ze smoły. Również można stosować koks metalurgiczny, gdyż jego nieredukujące się zanieczyszczenia,

a mianowicie tlenki wapniowy i magnezowy, mogą być usunięte później, jeżeli przeszkadzają w procesie produkcyjnym.

W odróżnieniu od znanych sposobów wytwarzania ściernego korundu, które prowadzone są w temperaturze niższej od temperatury 1950°C, w sposobie według wynalazku, w celu otrzymania czystego tlenku glinowego, redukcję prowadzi się w temperaturze powyżej 2000°C, w granicach temperatur 2100—2200°C tak, ażeby podtrzymać stopień płynności stopionej kąpieli, właściwej do oczyszczania tlenku glinowego.

Po zakończeniu procesu redukcji, stopiona kąpiel z tlenku glinowego nie zawiera wcale tlenków żelaza i krzemu, jakkolwiek trochę drobnych kuleczek stopu żelazo-krzemowego utworzonego przez redukcję wymienionych tlenków pozostaje okładowanych w postaci zawiesiny w kąpieli. Większa część, a nawet prawie całość wspomnianego stopu, zbiera się przez dekantację na dnie pieca.

Wynalazek umożliwia całkowite usunięcie tych kuleczek przez ściągnięcie ich na dno za pomocą czystego, stopionego żelaza. Jest to proces trudny i wymaga ostrożnego przeprowadzenia. Należy unikać oziębienia kąpieli, które spowodowałoby obniżenie jej płynności i ograniczałoby skuteczność tego sposobu.

Wspomniane żelazo otrzymuje się przez stopienie nieutlenionych odpadków żelaza. Szczególnie należy unikać dodawania każdego związku żelaza zdolnego przez redukcję endotermiczną do wydzielania żelaza. Dodanie takich związków spowodowałoby nieuchronnie do szkodziwego obniżenia temperatury kąpieli.

Według najkorzystniejszej postaci wykonywania wynalazku dodawanie żelaza do kąpieli odbywa się następująco:

Elektrodę oczyszcza się najpierw od otaczającej ją skorupy i na powierzchni ciekłej kąpieli umieszcza się izolującą cieplnie warstwę kalcynowanego tlenku glinowego lub sproszkowanego już oczyszczonego korundu. Warstwa musi być dostatecznie gruba, aby zapobiec ochłodzeniu górnej powierzchni kąpieli; na ogół wystarcza 1,5—2 cm grubości. Następnie kąpiel ogrzewa się w ciągu paru minut, po czym wprowadza do niej w ograniczonej ilości możliwie grube wióry żelaza w celu uniknięcia zbyt gwałtownego ochłodzenia kąpieli i osiągnięcia dzięki cieplnej warstwie izolującej szybkiego stopienia żelaza. Operację tę powtarza

się do czasu wprowadzenia ilości wiórów żelaza, potrzebnej do osiągnięcia optimum oczyszczania. Wymaga to 5,5–6,5 kg wiórów, korzystnie około 6 kg na 100 kg oczyszczonego korundu.

Jeśli warstwa izolująca cieplnie zostanie odsunięta przez wióry, należy ją na nowo uzupełnić przed następnym dodawaniem wiórów.

Dekantacja następuje w ciągu paru minut po ostatnim dodaniu wiórów, po czym oczyszczony w piecu korund spuszcza się.

W ten sposób na przykład w piecu 150 kilowatowym, dającym możliwość spuszczenia naraz około 200 kg oczyszczonego korundu, otrzymuje się dobre wyniki przestrzegając następującego rozkładu czasu.

Czas 0 godz. — oczyszczenie elektrody i umieszczenie warstwy z ziarn korundu izolującej cieplnie;

od 0 godz. do 0 godz. 05 min. — ogrzewanie łaźni;

od 0 godz. do 0 godz. 15 min. — wprowadzenie 12 kg wiórów żelaza w dwóch kolejnych jednakowych ładunkach;

od 0 godz. 15 min. do 0 godz. 30 min. — dekantacja;

od 0 godz. 30 min. — spust.

Przez poddawanie kąpieli łagodnemu, regulowanemu i szybkiemu utlenianiu tlenem lub gazem zawierającym tlen, na przykład powietrzem, można usunąć nadmiar węgla i ślady utworzonego węgliku glinowego.

Zgodnie z najkorzystniejszym sposobem realizowania wynalazku utlenianie prowadzi się jednocześnie z rozpylaniem na drobne kropelki ciekłego tlenu glinowego przez energiczne doprowadzanie prądu powietrza w poprzek strumienia spuszczonej kąpieli.

Wskutek tego postępowania cząstki węgla spalają się dając tlenek węgla, podczas gdy węglik glinowy utlenia się na tlenek glinowy, uwalniając tlenek węgla.

W praktyce, kąpiel z oczyszczonego tlenu glinowego wylewa się przez pochylenie pieca, a korund granuluje się pod działaniem strumienia sprężonego powietrza, które dzieli strumień spustu na drobne kropelki i rzuca je do warstwy wody poprzez chłodzony z zewnątrz tunel, wykonany na przykład z blachy aluminiowej. Otrzymuje się białe, zaokrąglone

wkleśłe ziarna o średnicy poniżej 2 mm. Następnie piec się wyprostowuje i rozpoczyna nowy proces redukcyjny. W ten sposób praca pieca jest procesem ciągłym, co pozwala na oszczędzanie energii elektrycznej w porównaniu z okresowym procesem stosowanym dotychczas. Żelazokrzem, który zbiera się na dnie pieca, wylewa się okresowo.

Płynność kąpieli tlenu glinowego, otrzymanego przy karbotermicznej redukcji minerałów glinowych, można zwiększyć przez dodawanie małych ilości 1–2% wagowych tlenu magnezowego lub związku magnezowego łatwo ten tlenek tworzącego w warunkach prowadzonego procesu, na przykład węglanu magnezowego.

Zmniejszenie lepkości tej kąpieli ułatwia dekantację zanieczyszczeń, szczególnie stopów żelaza, w trakcie procesu produkcyjnego, co pozwala ewentualnie na dodawanie mniejszych ilości wiórów żelaznych w celu dekantowania kuleczek stopu żelaza zatrzymanych, jak wyjaśniono wyżej, w kąpieli ze stopniowego tlenu glinowego.

Według wynalazku jest możliwym prowadzenie procesu karbotermicznego w znacznie niższej temperaturze, przy czym uzyskuje się stopień lepkości kąpieli odpowiedni do dekantacji zanieczyszczeń.

Tlenek magnezowy lub związek magnezu zdolny do tworzenia tlenu w warunkach prowadzonego procesu, na przykład węglan magnezowy, można wprost dodawać do stopionej kąpieli w trakcie karbotermicznej redukcji, aczkolwiek według najkorzystniejszego sposobu realizowania wynalazku wymieniony tlenek albo wymieniony związek dodaje się wprost do ładunku wprowadzonego do pieca.

Tlenek magnezowy, zawarty w otrzymywanych granulach korundu, można usuwać w większej części, ewentualnie nawet całkowicie, przez działanie wodnym roztworem kwasu, na przykład rozcieńczonym kwasem solnym.

Stwierdzono poza tym, że w przypadku gdy zawartość tytanu w otrzymanym korundzie jest wyższa od wymaganej przy dalszym zastosowaniu, wprowadzenie do stopionej kąpieli, przed spustem, małych ilości dowolnego związku boru, zdolnego do tworzenia w warunkach prowadzonego procesu, borotytanu, dającego się usunąć przez dekantację, tak jak na przykład: bezwodny boraks, kwas borowy, węglik

boru, boracyt itd., umożliwia prawie całkowicie usunięcie tytanu.

Korund otrzymany sposobem według wynalazku może być stosowany do wyrobu materiału ogniotrwałego i izolującego ciepnie albo jako półprodukt do innych procesów technologicznych takich, jak na przykład produkcja glinu.

Następujące przykłady nieograniczające wynalazku ilustrują różne etapy procesu otrzymywania czystego korundu.

Przykład I. Do jednofazowego pieca o mocy 150 kw. ładuje się około 68% wagowych Al_2O_3 , około 18% wagowych Fe_2O_3 około 7% wagowych SiO_2 i 8 kg węgla aż po brzeg wylewu. Stopiona kąpiel ma temperaturę 2100—2200°C i zawiera 94—95% Al_2O_3 .

Na parę godzin przed spustem dodaje się uzupełniająco 2 kg węgla w celu przeprowadzenia całkowitej redukcji, którą kontroluje się za pomocą żelaznego pręta szybko zanurzanego w stopionym korund. Jeśli zabarwienie korundu przylgniętego do pręta przechodzi z ciemno szarego w czarne redukcja jest zakończona.

Ślady boksytu na powierzchni kąpieli usuwa się przez dodanie sproszkowanego tlenku glinowego lub już oczyszczonego korundu. Gdy warstwa boksytu stopi się i na powierzchni pozostanie tylko tlenek glinowy, wprowadza się do kąpieli nieutlenione wióry żelaza w stosunku 60 kg na 1 tonę ciekłej kąpieli. Wióry ogrzane ciepłem tlenku glinowego topnieją i podczas przechodzenia przez kąpiel porywają ze sobą zawieszone w kąpieli drobne kropelki żelazokrzemu.

Utlenienie nadmiaru węgla i śladów utworzonego węgla glinowego osiąga się równocześnie z granulowaniem przez puszczanie gwałtownego strumienia sprężonego powietrza na ciepły strumień w chwili, gdy wychodzi on z wylewu. Otrzymane granulki w postaci wklęsłych kulek zbierają się w tunelu aluminiowym o podwójnych ścianach, z płaszczem wodnym i spadają jeszcze rozgrzane do czerwonego żaru w gwałtowny strumień wody, który chłodząc przenosi je do aluminiowego zbiornika i kończy utlenianie nadmiaru węgla już osiągnięte w znacznej części w prądzie powietrza.

Następnie granulki suszy się i mechanicznie sortuje. Wyniki analizy otrzymanego produktu są następujące:

	Minimum zawartości	Maksimum zawartości
Si	0,005%	0,05%
Fe	0,02	0,05
Ti	0,15	0,20
CaO	0,10	0,30
MgO	0,10	0,20
Al_2O_3	99,6	99,2

Korund taki można stosować jako materiał do wykonywania wykładzin pieców albo jako materiał ścierny o ile zawartość w nim CaO i MgO nie przeszkadza. Można jednakże usunąć więcej niż 90% tych zanieczyszczeń przez przemycanie ziarn rozcieńczonych kwasem solnym.

Wówczas zawartość CaO, MgO i Al_2O_3 będzie następująca:

	Minimum zawartości	Maksimum zawartości
CaO	0,01%	0,03%
MgO	0,01	0,02
Al_2O_3	99,78	99,65

Przykład II. Mienrał glinowy traktuje się jak opisano w przykładzie I. Jednakże po dodaniu wiórów żelaza i na krótko przed spustem dodaje się małą ilość kwasu borowego.

Otrzymany produkt zawiera:

Fe	0,05%
Si	0,05%
Ti	0,02% zamiast 0,3%

Przykład III. Do trójfazowego pieca elektrycznego o mocy 400 kW ładuje się następującą mieszaninę:

boksyt zawierający 70% Al_2O_3	100 kg
węgiel	8 „
tlenek magnezowy zawierający 80% MgO	1750 „

Piec napełnia się aż do wylewu. Otrzymana stopiona kąpiel zawiera 94—95% Al_2O_3 .

Na kilka godzin przed spustem dodaje się dodatkowo 3—4 kg węgla w celu dokończenia redukcji, którą kontroluje się za pomocą żelaznego pręta, zanurzanego szybko do stopionego korundu. Jeśli ciemno szare zabarwienie korundu przylgniętego do pręta przejdzie w czarne redukcja jest zakończona.

Ślady boksytu na powierzchni kąpieli usuwa się przez dodanie warstwy sproszkowanego tlenku glinowego lub już oczyszczonego korundu. Gdy warstwa boksytu stopi się i na powierzchni pozostanie tylko tlenek glinowy, wprowadza się do kąpieli nieutlenione wióry żelazne w stosunku 60 kg na 1 tonę ciekłej kąpieli. Wióry ogrzane ciepłem tlenku glinowego topnieją i podczas przechodzenia przez kąpiel porywają ze sobą zawieszony w kąpieli drobne kropelki żelazokrzemu.

Następnie dodaje się w małych ilościach bezwodnego boraksu, w stosunku 15 kg na 1 tonę ciekłego korundu. Boraks redukuje się nadmiarem węgla w kąpieli, bor zostaje uwolniony i wiąże się z tytanem, dając TiB_2 , który dekantuje się. Po 10 minutach dekantacji przeprowadza się spust.

Należy zwrócić uwagę, że podczas tych procesów jest koniecznym unikanie wszelkiego oziębienia kąpieli w celu utrzymania płynności umożliwiającej łatwość dekantacji.

Utlenianie nadmiaru węgla i śladów utworzonego węgla glinowego osiąga się jednocześnie z granulowaniem przez puszczanie gwałtownego strumienia sprężonego powietrza na ciekły strumień w chwili, gdy wychodzi on z wylewu. Otrzymane ziarna w postaci wklęsłych kulek zbierają się w tunelu aluminiowym o podwójnych ścianach z płaszczem wodnym i spadają jeszcze rozgrzane do czerwonego żaru, do gwałtownego strumienia wody, który chłodząc unosi je do aluminiowego zbiornika i doprowadza do końca utlenianie nadmiaru węgla glinowego już w znacznej części osiągnięte w prądzie powietrza.

Następnie granulki osusza się i sortuje mechanicznie. Analiza otrzymanego w ten sposób korundu wykazuje następujące wyniki:

Si	0,05%
Fe	0,04
Ti	0,04
CaO	0,20
MgO	1,8
Al_2O_3	97,8

W razie potrzeby tlenek wapniowy i tlenek magnezowy usuwa się całkowicie lub częściowo, przemysławając kwasem solnym, jak opisano w przykładzie I.

Z pieca o mocy 40 kW spuszcza się sposobem ciągłym 1500—1800 kg granulowanego korundu w ciągu 24 godzin. Co dwa dni stop żelaza spuszcza się przez drugi wylew umieszczony na dnie pieca.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czystego korundu za pomocą redukcji rud glinowych węglem, w piecu elektrycznym, znamienny tym, że ogrzewa się do temperatury powyżej $2000^{\circ}C$, w której tlenek glinowy jest w stanie płynnym, lecz poniżej mniej więcej $2200^{\circ}C$ ładunek zanieczyszczonej rudy glinowej, zawierającej tlenek glinowy, krzemionkę, tlenek żelaza i inne zanieczyszczenia w postaci tlenków metali, z ilością materiału zawierającego węgiel, nie mniejszą od ilości niezbędnej do całkowitej redukcji tlenków żelaza i krzemu w rudzie glinowej, przy równoczesnym wytwarzaniu się stopów żelazo-krzemowych, których część pozostaje zawieszona we wspomnianej kąpieli, po czym do stopionej kąpieli zawierającej około 94—95% tlenku glinowego dodaje się dalszą ilość materiału zawierającego węgiel, dzięki czemu podlegają redukcji zanieczyszczenia występujące w postaci tlenków metali, przy czym całkowita ilość zastosowanego materiału zawierającego węgiel przekracza stechiometryczną ilość wymaganą do redukcji tlenków metali innych niż tlenek glinowy zawarty w rudzie wyjściowej, następnie stopioną kąpiel pokrywa się cieplnie izolującą warstwą tlenku glinowego i dodaje żelazo do stopionej kąpieli, wskutek czego stopy żelazo-krzemowe w niej zawieszono osadzają się na dnie kąpieli bez równoczesnego wytwarzania reakcji endotermicznych, dzięki czemu zmniejsza się temperatura oraz płynność kąpieli, po czym spuszcza się kąpiel z pieca w celu odzyskania oczyszczonego korundu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że spuszczonego strumień stopionego tlenku glinowego rozpyla się za pomocą sprężonego powietrza w celu utworzenia wklęsłych kuleczek, oraz utlenienia węgla glinowego do tlenku glinowego i nadmiaru węgla, który w postaci tlenku węgla odprowadza się, a utworzone wklęsłe kuleczki tlenku glinowego chłodzi się raptownie w wodzie.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu zwiększenia płynności kąpeli dodaje się do niej 1—2% tlenku magnezowego lub związku magnezu zdolnego do wytwarzania tlenku magnezowego w warunkach temperaturowych kąpeli.
4. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że kulki obrabia się rozcieńczonym kwasem chlorowodorowym w celu usunięcia rozpuszczalnych zanieczyszczeń.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do stopionej kąpeli dodaje się żelazo w ilości 6% wagowych.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do stopionej kąpeli przed odlewaniem dodaje się małą ilość związku boru, w celu usunięcia nadmiaru tytanu, w postaci boro-tytanu.
7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że do stopionej kąpeli, dodaje się małą ilość bezwodnego boraksu, kwasu borowego, węgliku boru lub boracytu.

Pechiney Compagnie de Produits
Chimique
et Electrometallurgiques

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy