

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

144.307. SZÁM

40. a. 18—51. OSZTÁLY — FE—192. ALAPSZÁM

Eljárás és berendezés fémnek kloridjaiból való előállítására a klórhoz nagyobb affinitású fémmel történő redukció útján

A Magyar Állam, mint a Fémipari Kutató Intézet Budapest, jogutódja

A bejelentő által megnevezett feltalálók: Dr. Gillemot László, műszaki egy. tanár, intézeti igazgató, dr. Lányi Béla, egy. tanár, intézeti h. igazgató, dr. Millner Tivadar, igazgató főmérnök és dr. Konez István főmérnök, Budapest

A bejelentés napja: 1952. december 31.

Általában ismert eljárás fémkloridoknak fémmé való redukciója oly módon, hogy az illető kloridot magas hőmérsékleten valamilyen nagyobb klórafinitású fémmel redukálják. A redukáló fém a redukálendő klorid klórját átveszi és azzal vegyületet képez.

Amennyiben a redukció végtermékét képező fém (pl. a periódikus rendszer IV. csoportjának fémjei) a levegőt alkotó gázokat könnyen felveszi, akkor az eljárást vákuumban, vagy védőgáz atmoszférában folytatják le.

A fent ismertetett eljárás hátránya, hogy

- a redukáló fémet a szokásos kohászati úton állítják elő, amely azonban az általános ipari követelményeknél rendszerint kisebb tisztaságú,
- az előállított fémet a redukciónál újra meg kell olvasztani és
- a keletkezett kloridok, melyek rendszerint erősen vízfelvevők, nehezen kezelhetők.

A találmány fenti hátrányok elkerülését célozza és lényege oly eljárás, melynél a redukáló fém előállítása elektrolízis útján, ugyanabban a zárt rendszerben történik, mint a fémredukció. A rendszeren belül előállított redukáló fém előnye, hogy

- az előállított fémet a rendszer redukciós részében már felhasználjuk, mielőtt az a levegővel érintkezhetne,
- az azonnali felhasználás az olvadt fém lehűtését és újra való megolvasztását feleslegessé teszi,
- a keletkező klorid nedvesség felvételi lehetősége a minimumra csökken, továbbá

4. nagyobb termelési egységeknél a rendszer egyszeri feltöltése után, fémutánpótlásra elvileg szükség nincs. Gyakorlatilag azonban a redukált fém eltávolításakor a redukáló fém és a klorid-ömlék egy része a redukált fémhez tapad, úgyhogy az így eltávolított ömlék pótlása szükséges.

A találmány szerinti eljárás egyik kiviteli módjánál a redukáló fémet gáznomással és/vagy az elektrolit és a fémfajsúlykülönbségének felhasználásával vezetjük át a redukáló térbe. Célszerűen az átvezetést az elektrolizálóban keletkező klórgáz

nyomásával és/vagy semleges, illetve nemes gáz nyomásával végezzük.

A találmány szerinti eljárás másik kiviteli módjánál részben, vagy egészben a redukciónál felszabaduló hőmennyiség szolgál a fémhaloid-elektrolit folyékony fázisban tartására. E kiviteli mód jelentős kalóriamegtakarítást tesz lehetővé.

A találmány szerinti eljárás előnyösen alkalmazható fémtitán előállítására, melynél a titánt magnéziummal, vagy kalciummal kloridjából redukáljuk és melyre jellemző, hogy a magnézium vagy kalciumhaloidból elektrolízis útján nyert fémmagnéziumot, illetve fémkalciumot a redukálótérbe átvezetjük, illetve átnyomjuk és titántetraklorid hatásának tesszük ki.

A találmány szerinti eljárás részleteit a mellékelt rajzon példaképpen feltüntetett berendezések alábbi ismertetése nyomán még jobban kidomborodnak.

A találmány ugyanis berendezésre is vonatkozik a fent ismertetett eljárás kivitelére, melyet két egymástól elkülönített ömlédektér és azokat egymással összekötő szerv jellemez, mely terek egyikeben az elektrolízis és másikában a redukció folyik le.

Az 1. ábrában szemléltetett kiviteli alaknál az elektrolizáló tér elvileg egy „U” alakú cső egyik és a redukáló tér annak másik szárában foglal helyet.

A 2. ábrában feltüntetett kiviteli alaknál a két tér közös edényben, egymás fölött van elrendezve.

Az —1— „U” alakú csőben —4—gyel jelzett $MgCl_2$ -ömlék van (1. ábra). A cső jobboldali szárában —2— anóda és —3— katóda foglal helyet. Az elektrolízis hatására a magnéziumkloridból kiváló fémmagnézium az ömlék tetején úszik. A fémmagnéziumot az elektródáktól elválasztó szerv nincsen feltüntetve. A nyíllal jelzett argon árammal a magnézium az —1— cső baloldali szárába nyomható át. A fajsúlykülönbség folytán a fémmagnézium —5—tel jelölt helyzetet vesz fel és itt lesz kitéve a felülről bevezetett $TiCl_4$ hatásának.

A redukció folytán fémtitán keletkezik.

A 2. ábrán feltüntetett kiviteli alaknál a —11— elektrolizáló és —12— redukáló tér közös —6— edényben egymás fölött foglal helyet. Az alsó —11— elektrolizáló teret a felső —12— redukáló tértől oly katódaként kapcsolt —8— fémtest választja el, melynek a rajzban feltüntetett kiviteli példa szerint csomakúpalakja van és melynek felső lapja az elkülönített —11— és —12— tér összekötő szervét alkotja.

A —6— vastartályban bevezetett —7— grafit-elektroda foglal helyet, mely felett —9— gázgyűjtő harang van elhelyezve. Az elektrolízis hatására a $MgCl_2$ sóömlékéből klórgáz fejlődik, mely a —7— anódáról felfelé irányuló mozgást végez és a —9— harangban gyűl össze. E harang anyagának a képződő klór hatásának ellenállónak kell lennie. Azt találtuk, hogy e célra pl. grafit, szilimanit vagy zsugorított korund jól megfelel. A —9— harang alatt összegyűlő Cl_2 elvezetésére —10— nyílás szolgál. Bár a rajzban sóömlékként $MgCl_2$ -t adtunk meg, az a találmány szerint kalciumkloriddal is helyettesíthető. Az anóda és katóda közötti elektrolizáló áram hatására az elektrolízis termékeként fémmagnézium, vagy fémkalcium keletkezik, mely az ömlék-fürdő tetején helyezkedik el. A keletkező fém a —8— elektroda áttörésén, illetve áttörésein át, pusztán a fajsúlykülönbség hatására, a —12— redukáló térbe jut. A fémömlék felületét semleges, vagy nemesgáztöltéssel védjük a nedvességtől, illetve kémiailag aktív gázoktól.

A —6— edény felső részébe —13— bevezető cső nyúlik, mely a redukálendő $TiCl_4$ hozzávezetésére szolgál. A magnézium hatására a titáنتetrakloridból fémtitán válik le, magnéziumklorid képződése közben.

A fent ismertetett berendezésben lejátszódó redukció esetén tehát a keletkezett magnéziumklorid a rendszeren belül marad és az elektrolitikus részben újra klórra és fémmagnéziumra bomlik. A keletkezett klór körfolyamatban tartására a klórt a redukálendő fémklorid oxidjának, pl. a kiinduló ércnek klórozására használjuk, amikor is titáنتetraklorid keletkezik. Miután a fémmagnézium is körfolyamatban marad és a titáنتetraklorid redukciójára felhasználható, a berendezés egyszeri feltöltése után, gyakorlatilag csak a redukált fém eltávolításakor veszendőbe menő kloridömlék pótlása szükséges.

Részleteiben a találmány az igénypontok keretén belül sokféleképpen módosítható anélkül, hogy annak tárgyától eltérnénk. Így pl. az elektrolizáló és redukáló tér egymás mellett is elrendezhető és kettőjüket egy vagy több áttöréssel ellátott fal választja el.

Szabadalmi igénypontok:

1. Eljárás fémnek kloridjaiból való előállítására, a klórhoz nagyobb affinitású fémmel történő redukciója útján, azzal jellemezve, hogy a redukáló fémnek elektrolízis útján való előállítása ugyanabban a rendszerben, pl. zárt rendszerben történik, mint a fémmredukció.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás kiviteli mód-

ja, azzal jellemezve, hogy a redukáló fémet gáznyomással és/vagy az elektrolit és a fém fajsúlykülönbségének felhasználásával vezetjük át a redukáló térbe.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás kiviteli módja, azzal jellemezve, hogy az átvezetést az elektrolizálóban keletkező klórgáz nyomásával és/vagy semleges, illetve nemesgáz nyomásával végezzük.

4. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás kiviteli módja, azzal jellemezve, hogy részben vagy egészben a redukciónál felszabaduló hőmennyiség szolgál a fémhaloid-elektrolit folyékony fázisban tartására.

5. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás kiviteli módja, azzal jellemezve, hogy az elektrolízis folyamán keletkezett klór körfolyamatban tartására a klórt a redukálendő fémklorid oxidjának, célszerűen kiinduló ércének klórozására használjuk.

6. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás kiviteli módja fémtitán előállítására, melynél a titánt kloridjából magnéziummal, vagy kalciummal redukáljuk, azzal jellemezve, hogy a fémhaloidból elektrolízis útján nyert fémmagnéziumot, vagy fémkalciumot a redukáló térbe átvezetjük, illetve átnyomjuk és ott titáنتetraklorid hatásának tesszük ki.

7. Berendezés az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás kivitelére, jellemezve két egymástól elkülönített ömléktérrel és azokat egymással összekötő szervvel, mely terek egyikében az elektrolízis és másikában a redukció folyik le.

8. A 7. igénypont szerinti berendezés kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy az elektrolizáló tér „U” alakú cső egyik és a redukáló tér annak másik szárában foglal helyet.

9. A 7. igénypont szerinti berendezés kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy a két tér egymás mellett közös edényben foglal helyet és azokat közéljük nyúló, egy, vagy több áttöréssel ellátott fal választja el.

10. A 7. igénypont szerinti berendezés kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy a két tér közös edényben, egymás fölött foglal helyet, melyek közül az alsó az elektrolizáló és a felső a redukáló tér, melyet oly katódaként kapcsolt fémtest választ el egymástól, melynek egy, vagy több áttörése a két egymástól elkülönített tér összekötő szerve.

11. A 10. igénypont szerinti berendezés kiviteli alakja, jellemezve az edény fenekén elrendezett, célszerűen hűtött anódával, ennek körzetében fekvő, lefelé fordított klórálló, célszerűen korund- vagy grafit-haranggal és efölött elrendezett — az elektrolizáló és redukáló teret egymástól elválasztó — nagyjában tárcsaalakú katódával, valamint célszerűen a katóda középrészén kiképezett egy, vagy több áttöréssel, illetve ezekhez kapcsolódó csóvel.

12. A 11. igénypont szerinti berendezés kiviteli alakja, melyet az elektrolízis folyamán összegyűlő klórt a harang alól elvezető és a redukálendő fémklorid oxidját klórozó tartályba torkolló szerv, valamint e tartályból a fémkloridot a redukáló térbe vezető eszköz jellemez.