

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 40 (2)

IZDAN 1 SEPTEMBRA 1940

## PATENTNI SPIS BR. 16075

American Magnesium Metals Corporation, Pittsburgh, U. S. A.

Postupak za dobijanje magnezijuma iz oksidnih jedinjenja magnezijuma redukcijom pomoću uglja.

Prijava od 16 marta 1939.

Važi od 1 novembra 1939.

Naznačeno pravo prvenstva od 12 maja 1938 (Nemačka).

Pronalazak se odnosi na dobijanje metalnog magnezijuma iz oksidnih jedinjenja magnezijuma redukcijom pomoću uglja, koja se preduzima pri temperaturama, koje se nalaze znatno iznad tačke ključanja magnezijuma, tako, da se magnezijum oslobađa kao para.

Magnezijum je do pre nekoliko godina dobijan isključivo elektrohemijskim putem, dok tehnika na veliko nije nikako upotrebljavala čisto termički postupak. U koliko je naročito u pitanju redukcija magnezijum oksida pomoću uglja po jednačini  $MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$ , ova i pored višestrukih pokušaja da se dođe do rešenja nije uspevala ni do u najnovije vreme usled okolnosti, što su se obrazovane magnezijumove pare usled ugljen oksida, koji jednovremeno postaje, pri opadanju temperature ispod reakcione temperature u velikom padu temperature ponovo pretvarale u magnezijum oksid. Ova se teškoća mogla uspešno savladati tek pomoću jednog postupka prijaviočevog (Patent br. 9893), čija se bitnost sastoji u tome, da se reakcioni produkti u vidu pare i gasa do napuštanja redukcionog prostora održavaju na temperaturi, pri kojoj ravnoteža povratljive reakcije leži na strani obrazovanja magnezijuma, i tek se pri izlasku iz redukcionog prostora razređuju pomoću dovodenja velikih količina vodonika (ili kakvog drugog gasa indiferentnog prema magnezijumu) i jednovremeno se naglo hlade na temperaturu koja se nalazi daleko ispod tačke stvrdnjavanja magnezijuma. Kondenzat se

stoga dobija u vidu praha. Gas za hlađenje, koji izlazi iz kondenzatora, se po odvajanju magnezijumovog praha čisti uklanjanjem ugljen oksida i ponovo se upotrebljuje u kružnom toku. Pošto dovoljno brzo hlađenje zahteva veoma znatne količine gasa za hlađenje (50—70 m<sup>3</sup> na svaki kg magnezijuma) to su troškovi za čišćenje od veoma velikog značaja po ekonomnost postupka. Pronalaskom se rešava zadatak, da se ovi troškovi pri upotrebi vodonika kao gasa za hlađenje što je moguće više snize, pri čemu se dejstvo čišćenja ne samo ne pogoršava već šta više povećava.

Sušтина rešenja zadatka sastoji se u tome, što se iz gasne smeše koja napušta kondenzator po odvajanju magnezijumovog praha selektivnom adsorpcijom na aktivnom ugljenu pri niskim temperaturama uklanja toliko ugljen oksida, koliko to odgovara priraštaju usled obrazovanja ugljen oksida u redukcionom stupnju, i tako očišćena gasna smeša se po tome ponovo preraduje kao gas za hlađenje. Prvenstveno se gasna smeša koja odlazi iz kondenzatora deli u dva dela, od kojih se jedan, podesno manji, odvaja nepromenjeno, dok se drugi deo podvrgava čišćenju aktivnim ugljenom, da bi se zatim smeša ponovo upotrebila u kružnom toku.

Adsorpcija na aktivnom ugljenu ne može služiti za potpuno ili skoro potpuno odvajanje vodonika i ugljen oksida, jer adsorpcione konstante oba gasa u odnosu na aktivni ugljen leže i suviše blizu jedna drugoj i pri niskim radnim temperaturama,



ali ima naročita preimućstva u okviru ovog postupka, kod kojeg se samo teži, da se iz početne smeše ukloni toliko ugljen oksida, koliko to odgovara priraštaju usled obrazovanja ugljen oksida u redukcionom stupnju. Ovim se postupkom čišćenja, koji se već preporučuje svojom ekonomnošću, tretirana gasna smeša naime oslobada ne samo od ugljen oksida, nego i od drugih nečistoća, koje istina postoje samo u malim ili u veoma malim količinama, ali čije prisustvo u gasu za hlađenje veoma štetno utiče na kondenzovanje. Pokazalo se, da se vraćanjem na ovaj način očišćenog vodonika u kružni tok gasa za hlađenje mnogo uspešnije zadržava povratnost reakcije u kondenzacionom stupnju pri inače potpuno istim uslovima, no na primer pri čišćenju gasne smeše oksidacijom vodenog gasa, što dolazi do izražaja time, što se sadržina metalnog magnezijuma u kondenzatu povećava u iznenađujućoj meri.

Da bi se postiglo, da se deo vodonika, koji nevezano prolazi kroz aktivni ugljen, pri štedljivoj upotrebi hlađenja na nisku temperaturu dovoljno oslobodi od ugljen oksida, preporučuje se da se punjenje adsorpcionog sredstva obustavi pre no što se bude uspostavila adsorpciona ravnoteža. Dokle god je još ugljen potpuno sposoban za prijem, izlazeći vodonik sadrži samo male količine CO; sa povećavajućim se zasićavanjem strmo penje krivulja sadržine ugljen oksida do dostizanja adsorpcione ravnoteže. Ma da prosečna sadržina desorbovane gasne smeše pod svima okolnostima leži ispod prosečne sadržine sirove smeše, to ipak pod ovim okolnostima sve govori za to, da se trajanje stupnja punjenja odmeri što je moguće kraćim. Adsorbat se pri odgovarajućem pod pritisku daje potpuno izgoniti za nekoliko minuta; i kad se predvide samo dve adsorpcione komore, koje se naizmenično stavljaju u pogon, može se pustiti da se stupnji punjenja i pražnjenja menjaju u vremenu koje broji po nekoliko minuta. Po isključenju vakuumske crpke je aktivni ugljen pripravan za prijem sledećeg punjenja, a da ne bude potrebno naročito aktivisanje; dovoljno je, da se adsorbens s vremena na vreme slabim zagrevanjem (n. pr. na 70° C) oslobodi od zadržanih primesaka, koji su pri radnoj temperaturi čvrsti i nemaju dovoljno visok pritisak pare, da bi se uklonili pod pritiskom (n. pr. voda). Stoga je korisno, da se radi sa tri adsorpcione komore, od kojih je bar jedna snabdevena uređajima za zagrevanje i hlađenje.

Velikoj ekonomnosti postupka doprinosi i okolnost, da pri brznoj promeni perioda punjenja i pražnjenja količina adsorp-

cionog sredstva može biti tako mala, da iznosi samo jedan razlomljeni deo uopšte uobičajenih količina. Usled malog naprezanja aktivnog ugljena je osim toga njegova trajašnost skoro neograničena.

Adsorbat se po poznatim postupcima izgoni prvenstveno pomoću smanjenja pritiska. Na ovaj se način dobija deo vodonika, veoma obogaćen ugljen oksidom, koji se može preradivati na proizvoljan način. Ako se adsorpcionim sredstvom vezani vodonik ne vrati u kružni tok, da se mora odgovarajuća količina sveže dodati.

Prvenstveno se ipak izgonjena gasna smeša podvrgava naknadnom tretiranju poznatim hemijskim ili fizičkim postupcima za odvajanje ugljen oksida od vodonika sa ili bez ponovnog dobijanja CO i na ovaj se način i ovaj vodonični ostatak ponovo upotrebljuje u kružnom toku. U ovom se cilju odgovarajući deo desorbovane gasne smeše dovodi na željenu preostalu sadržinu ugljen oksida n. pr. oksidacijom vodenog gasa; višak je dovoljan, da se sagorevanjem daje potrebna količina pare za ovo konvertovanje.

Ako se upotrebi dopunjujuća mera, da se smanjenje pritiska preduzima u dva ili više stupnjeva i da se time oslobođeni adsorbat odvojeno hvata, kao što je to po sebi poznato, to se unekoliko kao prvi tok (prvenac) daje izdvojiti frakcija još srazmerno siromašna ugljen oksidom, pre no što se oslobode delovi bogati ugljen oksidom. Ovaj se prvi tok korisno vraća u početnu smešu, pre njenog stupanja u adsorpcionu komoru.

Primer. — Polazi se od toga, što se 13200 m<sup>3</sup> gasne smeše sastava 96.14% vodonika i 3.86% ugljen oksida na čas vraća u kružni tok i što u redukcionoj peći na čas prirašćuje 155 m<sup>3</sup> 100%-nog CO, usled čega se količina gasa koji izlazi iz kondenzatora penje na 13355 m<sup>3</sup> na čas a sadržina ugljen oksida na 4.95%. Od ove gasne smeše se 3685 m<sup>3</sup> na čas nepromenjeno izdvaja, a 9670 m<sup>3</sup> na čas dotiče adsorpcionim komorama punjenim aktivnim ugljenom. Iz adsorbata se smanjenjem pritiska do 100 mm daje izgoniti prvi tok od 330 m<sup>3</sup> na čas sa sadržinom ugljen oksida od 6%. Ovaj se prvi tok udružuje sa delom 9670 m<sup>3</sup> sirove smeše koji treba da se prečišćava adsorpcijom na aktivnom ugljenu, pre no što ova smeša stupi u adsorpcione komore, usled čega se ovaj deo povećava na 10000 m<sup>3</sup> na čas. Cela ova količina se sad hladi na —50° C i upućuje se preko aktivnog ugljena prethodno ohlađenog na istu temperaturu, pri čemu na čas izlazi nevezano 9340 m<sup>3</sup> gasne smeše, čija je sadržina ugljen oksida opala na 3,45%. Iz adsorbata se daljim



smanjenjem pritiska do približno 10 mm o-slobada 330 m<sup>3</sup> na čas frakcije, koja sadrži 47% ugljen oksida. Od ovog dela se 115 m<sup>3</sup> na čas sagoreva radi proizvodjenja pare, čijom se pomoću ostatak konvertuje u 200 m<sup>3</sup> na čas vodonika sa 3% CO.

Nepromenjeno izdvojeni deo gasne smeše od 3685 m<sup>3</sup> na čas, koja odlazi iz kondenzatora, sa sadržinom od 4.95% CO se meša sa 9340 m<sup>3</sup>, koji izlaze očišćeni iz

Priraštaj CO: . . . . .	13 200 . 3.86 = 510 m <sup>3</sup> na čas
	155 . = 155 m <sup>3</sup> na čas
	<hr/> 655 m <sup>3</sup> na čas
Nepromenjeni deo: . . . . .	3 685 . 4.95 = 182 m <sup>3</sup> na čas
A-ugljen-izlazni gas: . . . . .	9 340 . 3.45 = 322 m <sup>3</sup> na čas
Konvertovani desorbat: . . . . .	200 . 3. = 6 m <sup>3</sup> na čas
	<hr/> 510 m <sup>3</sup> na čas
	655 — 510 = 155 m <sup>3</sup> na čas

Za izvođenje postupka podesan uređaj je pokazan na priloženom nacrtu šematički.

Redukcija se vrši u elektro-peći 1, u čijem je izlaznom otvoru postavljen kondenzator 2, u koji izlazi smeša, koja postaje u redukcionoj komori, magneziumovih para i gasova, naročito ugljen oksida. Kroz cev 3 se udvava gas za hlađenje, da bi se magneziumove pare kondenzovale u prah. Smeša gasa za hlađenje sa magneziumovim prahom i gasovitim reakcionim produktima zatim prolazi kroz cev 4 u hladnik 5 i po tome u filter 6, gde se izdvaja magneziumov prah, dok gasovi odlaze dalje kroz cev 7, koja se račva u dve cevi 8, 9. Cev 8 dovodi manji deo gasne smeše gasometru 10, a cev 9 veći deo smeše pomoću duvaljke 12 utiskuje u hladnik 14 na nisku temperaturu. Odnos gasnih količina koje odlaze kroz cevi 8 i 9 reguliše se odgovarajućim odmeranjem preseka cevi. Hladnik 14 na nisku temperaturu je pomoću cevi 15 vezan sa adsorpcionom komorom 16 koja sadrži aktivni ugljen. Predviđene su bar dve adsorpcione komore, koje se naizmenično stavljaju u pogon, ali prvenstveno tri, od kojih je bar jedna snabdevena uređajima za grejanje i hlađenje. Od adsorpcionih komora 16 postavljenih jedna pored druge odvajaju se dve cevi 17 i 18.

Cev 17 vodi nazad ka gasometru 10 iz kojeg se sakupljeni gas usisava kroz cev 19 duvaljkom 20 i duva se kroz cev 3 ka kondenzatoru 2. Druga cev 18 vodi ka usisnoj strani crpke 21, na čijoj je strani pritiska priključena cev 22 zajednička svima adsorpcionim komorama, koja se račva u cevi 23 i 24. Na mestu račvanja je umešten dvokraki ventil 25. Cev 23 utiče u cev 9, i to na mestu, koje se u smislu strujanja nalazi ispred duvaljke 12. Cev 24 vodi

adsorpcione komore na čas sa sadržinom od 3.45% CO. Pri mehaničkom gubitku od 25 m<sup>3</sup> na čas dobija se na ovaj način povratni tok od 13000 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> sa 3.88% CO, koji sa 200 m<sup>3</sup>, koji se na čas oksidacijom vodenog gasa dovode na preostalu CO-sadržinu od 3%, daje 13200 m<sup>3</sup> sa 3.86% CO, koji se kondenzatoru treba da dovede na čas kao smeša za hlađenje. U okruglim brojevima je izvod ugljen oksida sledeći:

13 200 . 3.86 = 510 m <sup>3</sup> na čas
155 . = 155 m <sup>3</sup> na čas
<hr/> 655 m <sup>3</sup> na čas
3 685 . 4.95 = 182 m <sup>3</sup> na čas
9 340 . 3.45 = 322 m <sup>3</sup> na čas
200 . 3. = 6 m <sup>3</sup> na čas
<hr/> 510 m <sup>3</sup> na čas
655 — 510 = 155 m <sup>3</sup> na čas

ka gasometru 26, iz kojeg kompresor 28 usisava sakupljeni gas pomoću cevi 27, da bi ga kroz cev 29 uputio u postrojenje 30 za konvertovanje. U odvodnu cev 31 uređaja za konvertovanje je uključen kotao 32 pod pritiskom. Od dovodne cevi ka gasometru 26 se odvaja cev 33 za generator 34.

Način rada uređaja je sledeći: Smeša reakcionih produkata u vidu pare i gasa se iz kondenzatora 2 preko hladnika 5 i filtra 6 usisava duvaljkom 12. U filteru 6 se izdvaja magneziumov prah koji se sadrži u smeši. Od gasne smeše koja odlazi kroz cev 7 odlazi jedan deo kroz cev 8 ka gasometru 10, a ostali deo odlazi u hladnik 14 za hlađenje na nisku temperaturu, gde se smeša na primer hladi na —50° C. Odavde smeša dospeva u adsorpcionu komoru 16, čija je šarža prethodno ohlađena na —50° C pomoću nepokazanog uređaja za hlađenje. Za vreme ovog procesa je ventil 17 koji se nalazi u cevi 17 otvoren a ventil 18 cevi 18 zatvoren, tako, da nezvano izlazeća smeša CO i H<sub>2</sub> može strujati kroz cev 17 ka gasometru 10. Sad se struja smeše upućuje u drugu adsorpcionu komoru a prva se komora u cilju pražnjenja zatvaranjem ventila 17 i otvaranjem ventila 18 vezuje sa crpkom 21. Do postizanja izvesnog određenog podpritiska (n. pr. 100 mm) usisava se smeša, čija je CO-sadržina približno jednaka smeši koja izlazi iz kondenzatora. Ovaj se prvi tok pomoću cevi 23 vraća u cev 9 pošto je cev 24 ka uređaju za konvertovanje zatvorena dvokrakom slavinom 25. Po tome se obrtanjem ventila 25 gasnoj struji oslobada cev 24 i pritisak se stalno dalje smanjuje, dok ne dostigne vrednost od na primer 10 mm. Time se izgoni gasna smeša, koja sadrži



okruglo 50% CO. Ova smeša odlazi kroz cev 24 u gasometar 26, iz kojeg se kompresorom 28 upućuje u uređaj 30 za konvertovanje, gde se ugljen oksid oksidacijom vodenog gasa uklanja do na preostalu sadržinu od 3%. Po ispitivanju ugljene kiseline očišćeni gas odlazi iz kotla 32 pod pritiskom kroz cev 31 ka cevi 3, kojoj se s druge strane duvaljkom 20 dovodi gasna smeša sakupljena u gasometru 10.

Da bi se uređaj stavio u pogon, u generatoru 34 se proizvodi vodeni gas i po uklanjaњу CO do postiže preostale sadržine iz uređaja za konvertovanje se kroz cevi 31 i 3 neposredno udvava i kondenzator 2.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje metalnog magnezijuma iz oksidnih magneziumovih jedinjenja redukcijom pomoću uglja i isparavanjem magnezijuma, kod kojeg se redukcioni produkti u vidu pare i gasa do napuštanja redukcionog prostora održavaju na temperaturi, pri kojoj ravnoteža povratljive reakcije  $MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$  leži na strani obrazovanja magnezijuma, i ovi se reakcioni produkti tek pri izlasku iz redukcionog prostora razređuju i jednovremeno naglo hlade dovodenjem velikih količina vodonika, koji se u kružnom toku

ponovo upotrebljuje, da bi se obrazovane magneziumove pare kondenzovale u oblik praha, naznačen time, što se iz gasne smeše koja napušta kondenzator po odvajanju magneziumovog praha selektivnom adsorpcijom na aktivnom ugljenu pri niskim temperaturama uklanja toliko ugljen oksida, koliko to odgovara priraštaju usled obrazovanja ugljen oksida u redukcionom stupnju, i tako očišćena smeša se po tome ponovo upotrebljuje kao gas za hlađenje.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se gasna smeša koja odlazi iz kondenzatora deli u dva dela, od kojih se jedan, podesno manji, odvaja nepromenjeno, a drugi se deo podvrgava čišćenju aktivnim ugljenom, dabi se zatim smeša ponovo upotrebila u kružnom toku.

3. Postupak po zahtevu 2, naznačen time, što se adsorbat na poznat način, prvenstveno pomoću smanjenja pritiska, izgoni i naknadnim tretiranjem pomoću poznatih hemijskih ili fizičkih postupaka za odvajanje ugljen oksida od vodonika se dovodi na takvu preostalu sadržinu ugljen oksida, da ova ni u kom slučaju ne iznosi više, podesno pak manje od sadržine ugljen oksida u gasnoj smeši koja odlazi iz kondenzatora, i što se tako očišćeni vodonik vraća nazad u kružni tok smeše gasa za hlađenje.







