



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.X.1963 (P 102 755)

Pierwszeństwo: 16.X.1962 Włochy

Opublikowano: 20.IV.1968

Kl. 18 a, 13/14

MKP C 21 b

13/14

UKD 669.181.041.67

Współtwórcy wynalazku: Umberto Colombo, Giuseppe Sironi

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób odzyskiwania żelaza, glinu i tytanu oraz innych pierwiastków z czerwonego szlamu boksytowego

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania żelaza, glinu i tytanu z czerwonego szlamu boksytowego, przy czym żelazo otrzymuje się w postaci gąbki.

Znany jest sposób odzyskiwania żelaza, glinu i tytanu z czerwonego szlamu boksytowego, według którego żelazo odzyskuje się po zredukowaniu kalcynowanego czerwonego szlamu do postaci stężonego magnetytu Fe_3O_4 a glin i tytan odzyskuje się z frakcji niemagnetycznej przez ługowanie alkaliczne lub kwasowe, możliwie po ogrzewaniu z węglanem sodowym i wapniowym.

Znane są również sposoby jednoetapowej redukcji rud tlenkowych, prowadzące do otrzymywania żelaza gąbczastego. Sposoby powyższe pochłaniają znaczne ilości energii cieplnej przy stosunkowo małej wydajności.

Stwierdzono, że podejmując się szczególnie środki ostrożności można dokonać znacznej redukcji kalcynowanego czerwonego szlamu, aż do przekształcenia zawartego w nim hematytu w żelazo gąbczaste i następnie przeprowadzić separację magnetyczną wykorzystując znane właściwości ferromagnetyczne otrzymanej gąbki żelaznej. Magnetyczne oddzielenie od skały płonnej zawierającej tlenki glinu i tytanu daje lepsze wyniki od rezultatów uzyskanych przez ograniczenie redukcji czerwonego szlamu do utworzenia magnetytu; ponadto, otrzymane stężone żelazo gąbczaste ma dużo większą wartość od magnetytu, ponieważ

2 może być bezpośrednio stosowane, po aglomerowaniu w brykiety lub blachówki, do produkcji stali na przykład w piecu elektrycznym.

Stosując sposób według niniejszego wynalazku unika się niedogodności wynikających z czynności zredukowania gazów w nieżelazne składniki czerwonego szlamu, które okazują się całkowicie obojętne wobec redukcji przez utlenianie w fizykochemicznych warunkach redukcyjnych. Zużycie 5 10 gazu redukcyjnego jest więc ograniczone do ilości potrzebnej do zredukowania tlenku żelaza Fe_2O_3 w metaliczne żelazo, a ciepło tego gazu wykorzystuje się do suszenia i kalcynowania czerwonego szlamu.

15 Sposób traktowania czerwonego szlamu boksytowego według wynalazku przedstawiony jest schematycznie na fig. 1, a przykładowy schemat urządzenia do stosowania tego sposobu — na fig. 2. Litery oznaczają, co następuje: a — czerwony szlam, b — paliwo (olej lub gaz) + powietrze, c — 20 gaz redukcyjny, t — stężone żelazo gąbczaste o zawartości Fe ponad 90%, x — TiO_2 , y — Al_2O_3 , z — odpad zawierający SiO_2 i tlenki innych metali, które w razie potrzeby mogą być odzyskane.

25 Proces obejmuje następujące operacje: A — filtrowanie, B — kalcynowanie w piecu fluidyzacyjnym, C — bezpośrednia redukcja w żelazo gąbczaste w piecu fluidyzacyjnym, C' — odzyskiwanie ciepła redukcyjnego, D — ochładzanie zredukowanego materiału, E — rozdrabnianie zredukowanego 30

materiału, F — magnetyczne oddzielenie żelaza gąbczastego, G — odzyskiwanie glinu i tytanu z frakcji niemagnetycznej, H — aglomerowanie gąbki w brykiety.

Po przefiltrowaniu (które staje się skuteczniejsze przez dodanie czynników flokulacyjnych) i możliwie po odparowaniu części pozostałej wody (operacja A) do uzyskania zawartości wody poniżej 30% wagowych, czerwony szlam boksytowy kalcynuje się w warstwie sfluidyzowanej przy pomocy gorącego gazu otrzymywanego przez spalanie z powietrzem ciekłego lub gazowego paliwa tak, aby uzyskać najwyższą wydajność cieplną.

Temperaturę kalcynowania utrzymuje się poniżej 700°C (operacja B). Kalcynowany produkt, wciąż w wysokiej temperaturze, przechodzi następnie do drugiej warstwy sfluidyzowanej, która może stanowić kolejną część tego samego pieca do kalcynowania. W warstwie tej produkt zostaje zredukowany przez gaz redukcyjny zawierający co najmniej 30% $H_2 + CO$ lub jednego z tych gazów.

Gaz redukcyjny można uzyskać przez bezpośrednie wprowadzenie do tego samego pieca, stałego, ciekłego lub gazowego paliwa z powietrzem lub tlenem, albo w oddzielnym palniku, przy czym w tym drugim przypadku gaz redukcyjny poddaje się przekształceniu w celu uzyskania wyższej procentowo zawartości wodoru.

Podczas tej operacji C Fe_2O_3 zostaje niemal całkowicie zredukowany do metalicznego żelaza. Temperaturę redukcji utrzymuje się w granicach 500 — 900°C, w zależności od składu szlamu, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości chemicznych skały piętnej.

Ciepło i energię chemiczną pozostałą w zużytych gazach redukcyjnych odzyskuje się przez operację C, przy czym czynniki te mogą być wykorzystywane w operacji D. Istnieje również możliwość zawrócenia do obiegu nadmiaru gazu redukcyjnego po usunięciu utworzonych H_2O i CO_2 .

Ochładzania zredukowanego produktu (operacja D) można dokonać różnymi sposobami. Przede wszystkim jednak część ciepła zredukowanego produktu stosuje się do wstępnego ogrzewania gazu redukcyjnego wprowadzanego do pieca fluidyzacyjnego.

Końcowe ochłodzenie zredukowanego produktu uzyskuje się bezpośrednio przez szybkie ochłodzenie go w wodzie lub pośrednio przy pomocy odpowiednich wymienników ciepła.

Ochłodzony produkt rozdrabnia się (operacja E) w celu mechanicznego oddzielenia cząsteczek żelaza gąbczastego od cząsteczek zawartych tlenków metali. Po rozdrobnieniu następuje magnetyczne oddzielenie, które można prowadzić całkowicie w stanie suchym, o ile nie ma cząsteczek o mniejszej średnicy niż 0,05 mm.

Jeżeli natomiast produkt zawiera cząsteczki drobniejsze niż 0,05 mm, to po odsianiu ich od frakcji gruboziarnistej (operacja F) dogodnie jest je zwilżyć. Po oddzieleniu otrzymuje się dwie frakcje, z których jedną składającą się ze stężonego żelaza gąbczastego o zawartości Fe 90% — 95% poddaje się korzystnie brykietowaniu (opera-

cja H); ta frakcja stanowi główny produkt procesu.

Frakcję niemagnetyczną, składającą się z mieszaniny tlenków glinu, tytanu i krzemu itd., można bezpośrednio poddać kolejno alkalizowaniu i zakwaszaniu lub odwrotnie (operacja G) w celu odzyskania tlenku glinu y i tlenku tytanu x.

Pozostały po tych czynnościach osad stanowi produkt składający się głównie z krzemionki oraz z innych pierwiastków w stężeniu około dziesięciokrotnie wyższym niż wyjściowym czerwonym szlamie. Z osadu tego, zebranego w odpadzie z, można odpowiednio go traktując odzyskać drobniejsze składniki.

Podsumowując, sposób według wynalazku przedstawia następujące korzyści: odzyskanie żelaza z czerwonego szlamu w postaci stężonej gąbki, szczególnie odpowiedniej do dogodnego i ekonomicznego wytwarzania stali w piecu elektrycznym; możliwość prowadzenia kalcynowania i bezpośredniej redukcji w żelazo gąbczaste w tym samym piecu do wielowarstwowej fluidyzacji przy znacznym zmniejszeniu kosztów obróbki i lepszym zużyciu ciepła; możliwość odzyskania ciepła z gazów użytych w operacjach kalcynowania i redukcji i zużytkowania tego ciepła do suszenia wyjściowego czerwonego szlamu; możliwość niemal całkowitego odzyskania tlenku glinu zawartego w szlamie, po magnetycznym oddzieleniu żelaza gąbczastego zawartego w kalcynowanym i zredukowanym produkcie.

Jest to możliwe dzięki zastosowaniu pieców fluidyzacyjnych do kalcynowania i redukowania, które można prowadzić w dostatecznie niskiej temperaturze, aby uniknąć nierozpuszczalności tlenku glinu, przy czym uzyskuje się znaczną oszczędność w następnych operacjach dla odzyskania glinu z frakcji niemagnetycznej; możliwość odzyskania dwutlenku tytanu zawartego w szlamie przez zakwaszenie, po odzyskaniu glinu z frakcji niemagnetycznej uzyskanej po zredukowaniu kalcynowanego szlamu, możliwość ekonomicznego i technicznego zadowalającego odzyskania drobniejszych pierwiastków zawartych w czerwonym szlamie, takich jak wanad, mangan i chrom i z krzemionkowego materiału osadowego uzyskanego po całkowitym odzyskaniu żelaza, glinu i tytanu.

Następujące przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład 1. Stosuje się 100 kg szlamu pochodzącego z przeróbki boksytu z Cargano (płd. Włochy) według metody Bayera.

Chemiczny skład produktu po wysuszeniu na powietrzu przedstawia się następująco: H_2O — 27,7%, $H_2O +$ — 8,9%, Fe_2O_3 — 33,5%, Al_2O_3 — 8,7%, SiO_2 — 8,3%, TiO_2 — 5,3%, Na_2O — 4,8%, CO_2 — 1,6%, tlenki różnych metali — 2,2%.

Substancję tę wprowadza się w sposób ciągły przy pomocy wytłaczarki, której otwór nastawia się tak, aby uzyskać prędkość przepływu 1 kg/min.

Kalcynowanie prowadzi się z powietrzem w cylindrycznym piecu fluidyzacyjnym ze stali nierdzewnej o średnicy 100 mm i wysokości 3,5 m, wyposażonym w cyklon. Powietrze wprowadzane

do pieca z prędkością 6 Nm³/godz. ogrzewa się przy pomocy płonącego, na zewnątrz stalowej rury, metanu. Temperatura w warstwie sfluidyzowanej podczas kalcynowania wynosi 650°C. Warstwa ta zawiera początkowo 4 kg czerwonego szlamu uprzednio kalcynowanego w piecu w temperaturze 350°C.

Kalcynowany produkt wyładowuje się w sposób ciągły z pieca tak, aby utrzymać stałą ilość materiału w warstwie. Po zakończeniu kalcynowania otrzymuje się 64,1 kg kalcynowanego czerwonego szlamu o następującym składzie: Fe₂O₃ — 52,0%, Al₂C₃ — 13,5%, SiO₂ — 12,9%, TiO₂ — 8,2%, Na₂O — 7,5%, CO₂ — 2,5%, tlenki różnych metali — 3,4%.

Uzyskany w powyższy sposób kalcynowany czerwony szlam redukuje się do żelaza gąbczastego w warstwie fluidyzowanej. Szlam wprowadza się przy pomocy transportera, którego prędkość reguluje się przy pomocy hydraulicznego regulatora. Prędkość taśmy wynosi 0,05 kg/min. Redukcję prowadzi się według warunków dwustopniowego pieca, w którym oba etapy odbywają się w różnych temperaturach (fig. 2).

W tym celu stosuje się dwa cylindryczne piece 1 i 2 z nierdzewnej stali o średnicy 100 mm i wysokości 3,5 m, wyposażone w cyklony 3 i 4 i ustawione w szeregu. Temperatura w piecu 1 (pierwszy etap), do którego wprowadza się kalcynowany szlam 0, wynosi 700°C. Temperaturę tę utrzymuje się ogrzewając piec z zewnątrz.

Wysokość warstwy sfluidyzowanej wynosi 40 cm. W pierwszym etapie następuje niemal całkowite przekształcenie hematytu Fe₂O₃ w wustyt Fe_xO (w którym x jest bliskie 1), wskutek działania gazu opuszczającego szczyt pieca 1 (drugi etap). Gaz ten po wyeliminowaniu CO₂ i H₂O w skruberze 5 zawraca się do obiegu przez podstawę pieca 2 (drugi etap). Częściowo zredukowany materiał wprowadza się w sposób ciągły do fluidyzowanego łóżyska pieca 2 w temperaturze 820°C.

Temperaturę tego pieca utrzymuje się na żądanej wysokości ogrzewając go z zewnątrz. Wysokość warstwy sfluidyzowanej wynosi około 60 cm. W drugim etapie następuje redukcja wustytu do metalicznego żelaza. Gaz redukcyjny wprowadza się do podstawy pieca 2 z prędkością 3,2 Nm³/godz. Z pieca 2 otrzymuje się 2,4 kg/godz. produktu zredukowanego do żelaza gąbczastego.

Z cyklonu 4 uzyskuje się 0,2 kg/godz. produktu. Czas redukcji wynosi 22 godziny. Produkty uzyskane z pieca i cyklonu w ilości łącznie 55 kg ochładza się następnie w strumieniu azotu. Produkt z pieca rozdrabnia się na sucho, aby zmniejszyć średnicę cząsteczek do poniżej 0,15 mm. Produkty z pieca 2 i cyklonu 4 wprowadza się do magnetycznego separatora 6 (nieuwidocznionego na fig. 2), w którym wzbogaca się je magnetycznie na sucho separatorem Mörstell-Sala. Uzyskane 24 g stężonego żelaza gąbczastego wykazują 92,1% zawartość żelaza, z czego 87,4% stanowi metaliczne żelazo. Uzysk metalu wynosi ponad 94%. Z frakcji niemagnetycznej odzyskuje się 8 kg Al₂C₃, 5 kg

TiO₂ i 0,2 kg innych tlenków mniej ważnych pierwiastków.

W celu redukcji, do drugiej warstwy sfluidyzowanej pieca 2 wprowadza się ku górze wytworzony w generatorze 7 gaz redukcyjny o następującym składzie: H₂ — 52%, CO — 28%, H₂O — 14%, CO₂ — 5%, CH₄ — 1%.

Przykład 2. Stosuje się 500 kg niekalcynowanego czerwonego szlamu o składzie jak w przykładzie 1. Redukcję do żelaza gąbczastego prowadzi się według warunków trójstopniowego pieca, w którym następuje w pierwszym etapie kalcynowanie i redukcja Fe₂O₃ do Fe₃O₄, w drugim etapie — redukcja Fe₃O₄ do wustytu, a w trzecim etapie — redukcja wustytu do metalicznego żelaza.

Niekalcynowany czerwony szlam wprowadza się do pieca fluidyzacyjnego ze stali nierdzewnej o średnicy 100 mm i wysokości 3,5 m (pierwszy etap), wyposażonego w cyklon. Otwór wylazarki nastawia się tak, aby uzyskać przepływ 0,7 kg/min.

Przez podstawę pieca wprowadza się z prędkością 4 Nm³/godz. gaz redukcyjny o następującym składzie: H₂O — 16%, CO₂ — 9%, H₂ — 49%, CO — 25%, CH₄ — 1%.

Skład ten jest praktycznie ten sam co skład gazu opuszczającego drugi etap redukcyjny. Kalcynowanie i przekształcanie Fe₂O₃ w Fe₃O₄ prowadzi się w temperaturze 580°C. Temperaturę tę utrzymuje się na tej wysokości ogrzewając piec z zewnątrz.

Przed rozpoczęciem operacji do łóżyska pieca wprowadza się 5 kg czerwonego szlamu, który redukuje się przez 10 minut w warunkach statycznych.

Z pieca i cyklonu wyładowuje się odpowiednio 25 kg/godz. i 1,5 kg/godz. zredukowanego materiału (316 kg). Następnie materiał ten ochładza się w strumieniu azotu i poddaje dalszej redukcji. W tym momencie wstępnie zredukowany materiał posiada następujący skład: Fe — 37,2%, żelazawe Fe — 12,7%, Al₂O₃ — 13,7%, SiO₂ — 13,1%, TiO₂ — 8,3%, Na₂O — 7,5%, CO₂ — 2,5%, tlenki różnych metali — 3,5%.

Gaz opuszczający wierzchołek pieca składa się z: H₂O — 87%, CO₂ — 3%, H₂ — 7%, CO — 3%, CH₄ — ślady.

Po oczyszczeniu usuwającym pary CO₂ i H₂O wprowadza się go do trzeciego etapu redukcji.

Kalcynowany i wstępnie zredukowany produkt wprowadza się do pieca fluidyzacyjnego wyposażonego w cyklon (drugi etap) przy pomocy transportera, którego prędkość regulowana regulatorem hydraulicznym pozwala na przepływ 0,08 kg/min. W tym drugim etapie redukcję Fe₃O₄ do wustytu prowadzi się przy pomocy gazów użytych w trzecim etapie w temperaturze 720°C.

Temperaturę tę utrzymuje się ogrzewając piec z zewnątrz. Materiał przedostaje się w sposób ciągły, kroplami do następnej warstwy pieca (trzeci etap) w temperaturze 870°C.

Temperaturę tę utrzymuje się również przez ogrzewanie pieca z zewnątrz. Redukcji wustytu do żelaza dokonuje się przy pomocy gazu redukcyjnego wprowadzanego do podstawy pieca z prędkością

3,8 Nm³/godz. Gaz ten ma następujący skład: H₂ — 66%, CO — 34%, CH₄ — ślady.

Z warstwy tej uzyskuje się 4,5 kg/godz. produktu zredukowanego do żelaza gąbczastego, a z cyklonu — 0,3 kg/godz. tego produktu. Operacja trwa 66 godzin. Następnie produkt z łóżyska ochładza się w strumieniu azotu, rozdrabnia na sucho do momentu uzyskania przeciętnej średnicy cząstek poniżej 0,1 mm, po czym poddaje się go magnetycznemu oddzieleniu w separatorze Mörsstall-Sala; produkt z cyklonu natomiast zbiera się w wodzie i poddaje magnetycznemu oddzieleniu na mokro w separatorze Sala.

122 kg uzyskanego w ten sposób żelaza gąbczastego zawiera 91% żelaza, z czego 86% stanowi metaliczne żelazo. Uzysk żelaza wynosi 92%.

Z frakcji niemagnetycznej drogą zakwaszenia i alkalizowania odzyskuje się glin, tytan i inne pierwiastki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania żelaza, glinu i tytanu oraz innych pierwiastków z czerwonego szlamu boksytowego, obejmujący kolejno filtrowanie szlamu, ewentualnie odparowanie, kalcynowanie, redukcję w temperaturze od 500—900°C, zawar-

tego w szlamie hematytu, studzenie zredukowanego materiału ewentualnie zmielenie, magnetyczne oddzielenie żelaza od innych metali i odzyskanie tlenków Al, Ti, V, Cr i Mn z frakcji odpadowej powstałej po magnetycznym oddzieleniu, **znamienny tym**, że redukcję przeprowadza się w kilku etapach redukcyjnych do całkowitego przekształcenia hematytu w metaliczne żelazo, przy czym w pierwszym etapie zawarty w szlamie Fe₂O₃ redukuje się przy temperaturze około 700°C do wustytu (Fe_xO), w następnym etapie wustyt redukuje się do gąbki żelazowej przy temperaturze pomiędzy 800 i 900°C w obecności redukujących gazów, które następnie przeprowadza się do pierwszego etapu.

2. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się w trzech etapach, przy czym w pierwszym etapie kalcynuje się czerwony szlam i redukuje Fe₂O₃ do Fe₃O₄ w temperaturze około 600°C, w drugim etapie redukuje się Fe₃O₄ do wustytu (Fe_xO) w temperaturze około 700°C, a w trzecim etapie redukuje się wustyt do żelaza gąbczastego w temperaturze 800—900°C, przy czym gazy redukcyjne przechodzą kolejno z trzeciego do drugiego i wreszcie do pierwszego etapu.

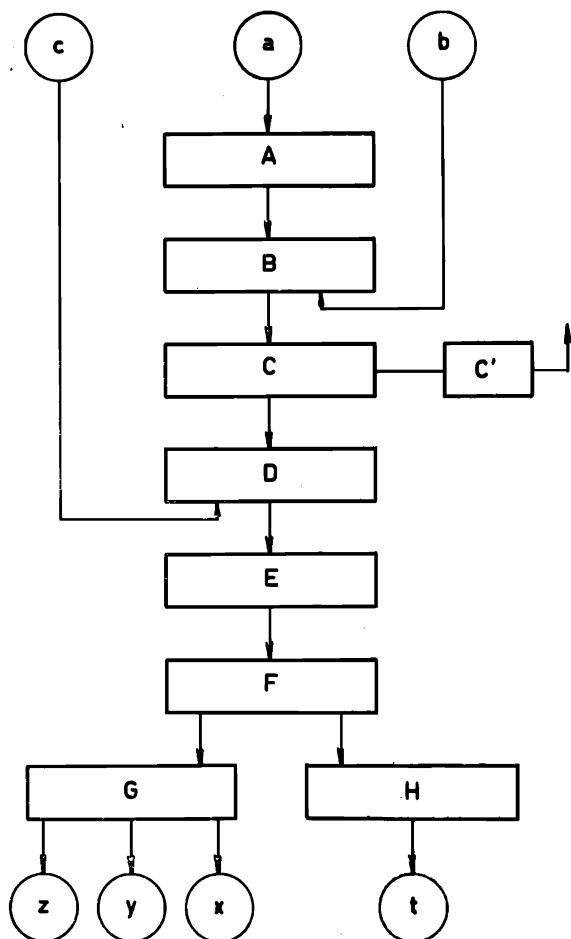


Fig. 1

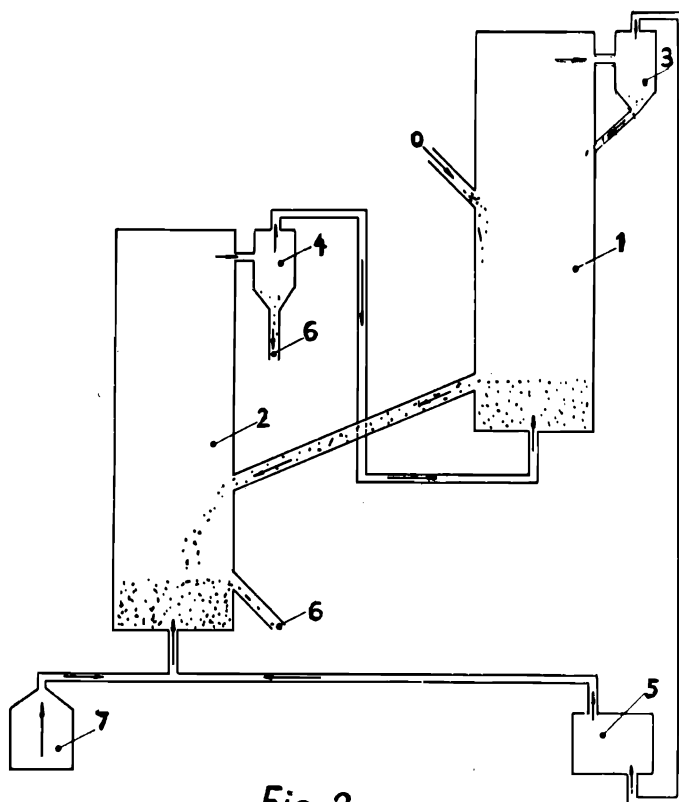


Fig. 2