



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209203

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 22 B 23/02

(22) Přihlášeno 10 10 77

(21) (PV 6559-77)

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 01 05 83

(75)

Autor vynálezu

TITOVA ZOJA PAVLOVNA, MAJOROV ANATOLIJ DIMITRIJEVIČ,
UMANSKAJA LJUDMILA SEMJONOVNA,
JAKOVLEVA RAJISA ALEXANDROVNA,
GUSELNIKOVA NATALJA JURJEVNA
a OSIPOVA ALLA STĚPANOVNA, MOSKVA (SSSR)

(54) Způsob zpracování kyslíkatých niklových rud

Vynález se týká barevné metalurgie, a to způsobu zpracování kyslíkatých niklových rud.

Způsob je použitelný pro zpracování houževnatých kyslíkatých niklových rud podřadné jakosti a se složitým mineralogickým složením, které obsahují velké množství kysličníků železa, manganu a křemíku. Zpracování těchto rud známými pyrometalurgickými a hydrometalurgickými způsoby není výnosné a přímá úprava není možná, protože nikl nemá v těchto rudách samostatný mineralogický tvar, ale vyskytuje se jako isomorfní příměs v různých minerálech.

Jsou známy různé způsoby zpracování kyslíkatých niklových rud segregací, které jsou založeny na chloračně redukčním pražení rudy působením chloračních a redukčních činidel při teplotě 900 až 1100 °C a s následnou úpravou ochlazeného výpražku. Kyslíkatá niklová ruda chlorováním přechází při pražení na nikl kovový tak, že vytváří prchavý chlorid nikelnatý, který se redukuje na kov. Opakování tohoto cyklu způsobuje zvětšení rozměru vznikajících kovových částic na 10 až 15 μm, čímž se hned odlišuje odměšovaný kov od redukovaného, jehož rozměry částic nepřevyšují 1 až 2 μm.

Obdobně se chová železo a kobalt, které jsou v základní kyslíkaté niklové rudě, a v důsledku

toho vznikající metalizovaná fáze obsahuje všechny tyto kovy v různém vzájemném poměru v závislosti na podmínkách, při kterých postup proběhl.

Metalizovanou fázi lze získat různými úpravami z vyrobeného výpražku, a to v podobě koncentráту bohatého na nikl a kobalt.

Nikl a kobalt lze vyloučit z koncentráту jako samostatné průmyslové výrobky různými současnými hydrometalurgickými postupy.

Jsou známy způsoby zpracování (japonský patent č. 45-8542, francouzský patent č. 1,572.269 a č. 2,117 970, patent Sp. st. am. č. 3,754.896) ohřevem kyslíkaté niklové rudy v přítomnosti 5 až 10 % hmotnosti chloračního činidla, například chloridů alkalických kovů nebo chloridů alkalických zemin a 3 až 10 % hmotnosti redukovaadla obsahujícího uhlík, například uhlí, koksu, nafty a rašeliny na teplotu 900 až 1100 °C po dobu 1,5 až 2,5 h s následnou isotermickou prodlevou po dobu 1 až 1,5 h na uvedených teplotách.

Ochlazený výpražek se upraví flotací nebo magnetickou separací. Získané koncentráty obsahují 8 až 15 % hmotnosti niklu při 60 až 80 % výtěžnosti.

Podstatnými nedostatky známých způsobů zpracování jsou vysoké teploty pražení, tj. 900 až 1100 °C a dlouhá doba, tj. 2,5 až 4 h se započíta-

209203

nou dobou isothermické prodlevy 1 až 1,5 h na této teplotě.

Dalším nedostatkem známých způsobů zpracování je vysoká spotřeba činidel a to až 10 % chloračního činidla a až 10 % uhlíkatého redukovadla, vztaženo na hmotnost rudy. Nedostatkem je rovněž nízké, tj. 60 až 70%ní, získání niklu v koncentrátu z rud, obsahujících pod 1,5 % hmotnosti niklu.

Uvedené způsoby zpracování rud nezajišťují uspokojivou výtěžnost kobaltu v koncentrátu.

Nedostatkem těchto způsobů zpracování je nízké oddělování niklu a kobaltu od železa v průběhu segregálního pražení, a tím vytvoření na nikl chudé metalizované fáze.

Použití magnetické úpravy materiálů s vysokým obsahem železa je nevýnosné. Flotační úprava vyžaduje předběžnou aktivaci metalizované fáze ionty mědi. Odpad mědné sole, v závislosti na složení výpražku a fyzikálně-chemických vlastnostech metalizované fáze, se pohybuje od 0,5 do 3 kg/t, což způsobuje znečištění koncentrátu mědi a vyžaduje jeho doplňující čištění.

Takto jsou pro uvedené nedostatky známé způsoby zpracování průmyslově těžko uskutečnitelné.

Cílem vynálezu je odstranit uvedené nedostatky.

Záklaním úkolem vynálezu je zdokonalit zpracování kyslíkatých niklových rud tak, aby bylo možno zpracovávat kyslíkaté niklové rudy s různým mineralogickým složením, včetně chudých rud, které obsahují pod 1 % hmotnosti niklu, při zvětšeném vylučování niklu a kobaltu, se zlepšenou jakostí koncentrátu při současném snížení teploty pražení, délky pražení a odpadu činidel.

Tento úkol řeší způsob zpracování kyslíkatých niklových rud, spočívající v jejich zahřívání v přítomnosti redukčního a chloračního činidla s následným vyloučením niklu nebo niklu a kobaltu do koncentrátu úpravou vyrobeného výpražku podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se jako redukční činidlo použije hliník, hořčík nebo materiál obsahující uhlík s přirozeným obsahem síry a popřípadě s obsahem solí kovů osmé skupiny periodické soustavy prvků nebo směs hliníku nebo hořčíku s uvedeným materiálem obsahujícím uhlík, přičemž množství redukčního činidla je 0,5 až 3 % vztaženo na hmotnost výchozí rudy a zahřívání výchozí rudy se provádí při teplotě 800 až 950 °C po dobu 0,5 až 1,5 h.

Jako velmi účinné redukční činidlo s obsahem uhlíku ve srovnání se známými redukčními činidly s obsahem uhlíku, se podle vynálezu použije koks s obsahem síry, koncentrát sulfito-lihových výpalků, naftový koks s obsahem síry, jehož množství síry zajišťuje hmotnostní poměr síry k niklu ve výchozí rudě rovný 0,05 až 0,14 : 1.

Kromě toho, v závislosti na složení výchozí kyslíkaté niklové rudy, se může podle vynálezu použít směs dvou uvedených redukčních činidel s obsahem síry a uhlíku.

Podle vynálezu je výhodné jako materiál s obsahem uhlíku použít koks obsahující sole kovů osmé skupiny periodické soustavy prvků.

Účelné je použít podle vynálezu jako redukční činidlo 1,5 % materiálu obsahujícího uhlík vztaženo na hmotnost výchozí rudy a jako chlorační činidlo chlorid vápenatý v množství 5 %, vztaženo na hmotnost výchozí rudy.

Pro zlepšení oddělení niklu a kobaltu od železa při segregálním pražení a získání metalizované fáze se vzájemným hmotnostním poměrem niklu k železu nad 1,5 : 1 se použije kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje 10 až 15 % hmotnosti krystalové vlhkosti, jako redukční činidlo se použije materiál obsahující uhlík v množství 1,5 %, vztaženo na hmotnost výchozí rudy, jako chlorační činidlo se použije chlorid vápenatý v množství 5 % hmotnosti výchozí rudy, přičemž se při zahřívání výchozí rudy v těchto podmínkách vytváří plynná fáze, která obsahuje chlorovodík, vodní páru a vodík při jejich objemovém poměru přibližně rovném 1 až 2 : 1 : 0,5 až 1.

Ke zvýšenému vyloučení niklu a kobaltu, k zlepšení jakosti koncentrátu a parametrů segregálního pražení se udržuje v reakčním pásmu stanovené složení plynné fáze, používá se předem vyžíhaná kyslíkatá niklová ruda bez krystalové vlhkosti, jako redukční činidlo se v množství 1,5 % hmotnosti výchozí kyslíkové niklové rudy používá materiál s obsahem uhlíku, jako chlorační činidlo se používá plynný chlorovodík, který se přivádí ve směsi s vodní párou. Zahříváním předem vyžíhané kyslíkaté niklové rudy ve stanovených podmínkách vzniká plynná fáze, která obsahuje chlorovodík, vodní páru a vodík při vzájemném jejich objemovém poměru přiměřeně rovném 1 až 2 : 1 : 0,5 až 1. Zahřívání se provádí na teplotu 800 až 850 °C po dobu 0,5 až 1 h.

Způsob zpracování podle vynálezu umožňuje zpracovávat kyslíkaté niklové rudy, jak s nízkým, tj. pod 1 % hmotnosti, tak i s vysokým obsahem niklu.

Výhodnost použitých materiálů spočívá ve zrychlení mezní fáze postupu určené zkoumáním teoretických základů postupu a rozvinutím představy o mechanismu segregace niklu.

Kladná úloha hliníku nebo hořčíku spočívá v jejich nízké teplotě tavení. Hliník vytváří tekutou fázi, která ovlivňuje vznik a intenzivní růst metalizovaných částic. Vznik metalizovaných částic probíhá při teplotách, které jsou výhodné pro hluboké oddělování niklu od železa, což umožňuje získat bohaté koncentráty s obsahem 20 až 27 % hmotnosti niklu při výtěžnosti 85 % po hluboké flotaci z chudých železnatých rud, obsahujících méně než 1 % hmotnosti niklu a 30 % hmotnosti železa.

Účinnost použití tuhého redukčního činidla s obsahem uhlíku, předem zpracovaného vodním roztokem sole kovů osmé skupiny periodické soustavy prvků, např. chloridy a sírany, je podmíněna tím, že se při segregálním pražení kov sole redukuje na povrchu redukčního činidla až do základního

složení. Přitom se vytvářejí aktivní střediska redukce chloridů niklu a kobaltu.

Je známá důležitá úloha síry při chloračním a redučním pražení různých materiálů, včetně rudy. Proto je účelné používat při segregaci jeho redukční činidla materiály obsahující uhlík a síru. Takovými materiály jsou koncentrát sulfito-lihových výpalků, koks s obsahem síry a naftový koks s obsahem síry.

V koncentráte sulfito-lihových výpalků jsou složky obsahující uhlík a síru, které se při zahřívání uvolňují v podobě sirného plynu a sirovodíku a kladně působí na mezní fázi postupu segregace niklu a jeho oddělení od železa.

Jako redukční činidlo se rovněž používá naftový koks, který obsahuje 2 až 8 % hmotnosti síry a zajišťuje hmotnostní poměr síry k niklu v rudě v rozmezí 0,05 až 0,14 : 1. Toto množství síry, přiváděné s naftovým koksem do procesu zpracování, je podmíněno tím, že při hmotnostním poměru síry k niklu menším než 0,05 : 1 neovlivňuje síra zpracování a poměr síry k niklu nad 0,14 : 1 je nežádoucí, protože část síry znečišťuje výsledný produkt.

Účinnost tuhých redukčních činidel s obsahem uhlíku je dána též tím, že uhlík působí při pyrolýze vodní páry za vzniku vodíku, který je aktivním redukovadlem chloridů kovů. Kromě toho povrch uhlíku je potřebný pro tvorbu metalisované fáze a její růst.

Výběr konkrétního redukčního činidla je podmíněn mineralogickým složením výchozí kyslíkaté niklové rudy. Použití redukčních činidel s obsahem síry, např. koksu, naftového koksu a koncentráte sulfito-lihových výpalků umožňuje nejen zpracovat způsobem podle vynálezu rudu s různým mineralogickým složením, ale i značně zlepšit parametry a ukazatele postupu.

Množství redukčního činidla se bere v rozmezí 0,5 až 3 % hmotnosti zpracovávané rudy podle složení výchozí rudy. Použití redukčního činidla v množství pod uvedeným rozmezím snižuje účinnost redukce chloridů niklu a kobaltu a v množství nad uvedeným rozmezím podporuje vznik velmi silné redukční atmosféry a okamžitou redukci niklu a části železa bez segregace, čímž dochází ke ztrátám kovu v odpadu flotace.

Kromě toho zbytek koksu, který zůstane ve výpalku, spotřebuje velké množství činidel při flotaci a znečišťuje výsledný koncentrát.

Při segregaci kyslíkatých niklových rud se jako chlorační činidlo přednostně použije chlorid vápenatý. Jeho výhodnost je dána tím, že v součinnosti s vodní párou zajišťuje vysoký tlak chlorovodíku, nutný pro aktivaci kyslíkaté niklové rudy. Přítomnost vodní páry v procesu zpracování se zajišťuje buď vlhkostí a to krystalovou nebo hydroskopickou ve výchozí kyslíkaté niklové rudě nebo přívodem vodní páry do procesu tepelného zpracování předem vyžíhané výchozí rudy.

Vodní pára je jednou z důležitých složek plynné fáze při segregaci niklu. Jednak je nevyhnutelná

pro získání vodíku a chlorovodíku, jednak podporuje oddělení niklu od železa. Při stanoveném poměru chlorovodíku k vodní páře probíhá segregace niklu a potlačuje se segregace železa na úkor stálosti chloridů niklu v těchto podmínkách a nestálosti chloridů železa, které hydrolyzují a znovu přecházejí na kysličníky železa.

Protože v průběhu segregace přísluší rozhodující úloha plynným činidlům, jako je vodík, chlorovodík a vodní pára, závisí úspěšný průběh segregace na kontrole a řízení plynné fáze. Složky plynné směsi musejí být v takovém vzájemném poměru, aby byla zajištěna chlorace niklu a kobaltu a hydrolyza chloridů železa, redukce chloridů niklu a kobaltu na kov a kysličníky železitého na kysličník železnatý, který potom reaguje s nekovovými složkami a vytváří olivínovou fázi, a aby se odvrátila možnost vzniku kovové fáze na úkor přímé redukce kysličníků bez segregace.

Podle vynálezu se používá jako optimální množství 5 % chloridu vápenatého, 1,5 % redukovadla s obsahem uhlíku, vztaženo na hmotnost rudy, a kyslíkatá niklová ruda s 10 až 15 % hmotnosti krystalové vlhkosti a v plynné fázi se získá optimální objemový poměr chlorovodíku k vodní páře a k vodíku rovný 1 až 2 : 1 : 0,5 až 1.

S ohledem na značnou závislost ukazatelů způsobu zpracování na složení plynné fáze, za účelem účinnějšího působení a vedení postupu, provádí se přednostně při teplotě 800 až 850 °C po dobu 0,5 až 1 h s použitím předem vyžíhané rudy v přítomnosti 1,5 % redukovadla s obsahem uhlíku, vztaženo na hmotnost rudy, s náhradou tuhého chloračního činidla plynným chlorovodíkem ve směsi s vodní párou v takovém množství, aby byl v plynné fázi zajištěn poměr chlorovodíku, vodní páry a vodíku rovný poměru 1 až 2 : 1 : 0,5 až 1.

Takto způsob zpracování podle vynálezu umožňuje zdokonalit podmínky provádění postupu za současné zvýšené výtěžnosti niklu a kobaltu a zlepšené jakosti koncentráte u rud s různým mineralogickým složením.

Teplota pražení kyslíkatých niklových rud je snížena na 800 až 950 °C a doba ohřevu na tuto teplotu činí 1 až 1,5 h. Takto je odstraněna isotermická prodleva a proces se uskutečňuje pouze po dobu ohřevu na uvedené teploty.

Použitím plynného chloračního činidla se teplota pražení snižuje na 800 až 850 °C a doba zpracování na 0,5 až 1,0 h.

Snížení teploty a délky pražení a vyloučení izotermické prodlevy zřetelně ulehčuje postup segregace niklu ve velkém měřítku a přibližuje parametry pražení k průmyslově využívanému postupu pro zpracování měděných rud segregací.

Postup podle vynálezu umožňuje získat metalisovanou fázi ve výpražku s hmotnostním poměrem niklu k železu nad 1,5 : 1. Při takovém poměru se podstatně mění povrchové vlastnosti metalisované fáze, zlepšuje se flotace kovových částic při použití obyčejných sběračů a nejsou zapotřebí činidla obsahující měď.

209203

Použitím způsobu zpracování podle vynálezu se zřetelně snižují odpady reakčních činidel a zejména odpad tuhého redukovadla s obsahem uhlíku nepřesahuje 2 až 3 % a odpad chloridu vápenatého maxim. 5 %.

Způsob zpracování podle vynálezu umožňuje získat z kyslíkatých niklových rud různého mineralogického složení a obsahujících do 1 % hmotnosti niklu koncentráty s 12 až 20 % hmotnosti niklu při výtěžnosti niklu 80 až 90 % a kobaltu 75 až 90 %.

Způsob zpracování podle vynálezu může být periodický nebo plynulý. Periodický postup se provádí tímto způsobem:

Usušená rozmělněná kyslíkatá niklová ruda se smísí s redukovadlem nebo se směsí redukovadel a s chloračním činidlem, čímž vznikne vsázka.

Pro zlepšení prodyšnosti se materiály vsázky spojují do větších celků, např. sbalováním. Sbalky se vsázejí do kovového reaktoru a zahřívají se až na stanovenou teplotu podle různého režimu závislého na složení rudy. Ochlazení výpražků se provádí bez přístupu vzduchu. Potom se výpražek upravuje flotací, magnetickou separací nebo obojím. Základním postupem úpravy je flotace. Magnetická separace se používá při dohotovení flotačního koncentrátu nebo vylučování niklu z flotačního odpadu.

Vyrobený výpražek se rozmělnuje za mokra při hmotnostním poměru pevné látky: kapalině: brusné látky rovném 1 : 0,5 : 6 na velikost zrna s 80 až 85 % třídy 0,074 mm a potom se po dobu 30 min přivede do styku se síranem měďnatým při hmotnostním poměru pevné látky: kapalině rovném 1 : 1 až 2 a teplotě rmutu 60 až 70 °C. Odpad síranu měďnatého je závislý na složení vsázky a parametrech pražení a pohybuje se v rozmezí 0,5 až 1,5 kg/t.

Flotace se provádí po přísunu sběrače butylového xantogenátu a pěnídla, tj. směsi monobutylesterů propylen glykolů, s jejich spotřebou přiměřeně 200 až 400 a 40 až 60 g/t. Doba základní a kontrolní flotace činí 5 a 10 min a čistící flotace 5 až 7 min.

Způsob zpracování podle vynálezu se může provádět i plynule v zařízení s výrobou 50 až 75 kg za den.

Reaktor tvoří svislá roura ze speciální oceli, vysoká 3 m a o průměru 70 mm.

Rovnoměrně na výšku pece je umístěno několik vodorovných nátrubků pro přívod a odvod plynové fáze. Systém vnějšího úsekového ohřevu umožňuje získat různé tepelné režimy po délce reaktoru.

Materiál postupuje ze shora přes zásobník a dole se vykládá šnekovým podavačem. Jako výchozí materiál se používají sbalky velikosti 1 až 3 mm, které sestávají z rozmělněné kyslíkaté niklové rudy, chloračního činidla a redukovadla s obsahem uhlíku. Doba a teplota pražení se pohybují v rozmezí 0,5 až 1,5 h a 800 až 950 °C.

V těchto podmínkách vyloučení do flotačního koncentrátu, obsahujícího 10 až 12 % niklu a 0,45

až 0,6 % hmotnosti kobaltu, tvořilo 85 až 88 %. Přitom se hmotnostní obsah niklu v odpadu flotace snížil z 0,18 až 0,20 na 0,12 až 0,14 % ve srovnání s pokusy v periodickém režimu.

Použití naftového koksu s obsahem síry jako redukovadla snížilo teplotu pražení na 800 až 850 °C.

Analýza plynové fáze, která se tvoří při segregacním pražení periodickým i plynulým, umožnila stanovit složení plynové fáze a její změnu v závislosti na délce a teplotě pražení.

Za účelem zkoumání možnosti řízení skladbou plynové fáze a parametry pražení byly provedeny, v plynulém postupu zkoušky s náhradou tuhého chloračního činidla plyným chlorovodíkem ve směsi s vodní párou v objemovém poměru 1 až 2 : 1. V tomto případě jsou výchozím materiálem sbalky, zhotovené ze směsi 1,5 % hmotnosti naftového koksu s obsahem síry a předem při 950 °C po dobu 1 h vyžíhané výchozí kyslíkaté niklové rudy. Plyná směs chlorovodíku s vodní párou se přivádí přímým tokem rychlostí pod 0,1 m.s⁻¹. Nosným plynem je argon. Pražení se provádí při teplotě 800 až 850 °C po dobu 0,5 až 1 h.

Vyloučení niklu do koncentrátu, s obsahem 8 až 11 % hmotnosti niklu, představuje 75 až 85 %.

Takto provedený způsob zpracování kyslíkaté niklové rudy vykazuje ve srovnání se známými způsoby řadu výhod:

snižuje se teplota pražení z 900 až 1100 °C na 800 až 950 °C;

zkracuje se délka pražení ze 2,5 až 4 h na 0,5 až 1,5 h;

je vyloučena izotermická prodleva při těchto teplotách;

zmenšuje se spotřeba činidel a to na nejvýše 5 % chloridu vápenatého a na 2 až 3 % redukovadla s obsahem uhlíku, vztaženo na hmotnost rudy; dosahuje se vysoké oddělení niklu a kobaltu od železa, hmotnostní poměr niklu k železu v metalizované fázi je nad 1,5;

flotace niklu a kobaltu probíhá bez aktivátoru; dosahuje se u chudých rud vysoké vyloučení niklu (80 až 90 %) a kobaltu (75 až 90 %) do koncentrátu, který obsahuje 10 až 20 % hmotnosti niklu; účinně se zpracovávají kyslíkaté niklové rudy různého mineralogického složení.

Pro lepší pochopení způsobu zpracování kyslíkatých niklových rud podle vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení, v nichž všechny údaje o složení vsázky, rudy, koncentrátu atd. (% , díly) znamenají, pokud není uvedeno jinak, složení hmotnostní.

Příklad 1

Zpracovává se kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje tyto základní složky: 1,1 % niklu, 0,09 % kobaltu, 30,5 % železa, 25 % kysličníku křemičitého, 4 % kysličníku hořečnatého, 5 % kysličníku hlinitého, 2,5 % kysličníku chromitého, 1,6 % kysličníku vápenatého. Ztráty žháním představují 12 % hmotnosti.

Vsázka v množství 200 g, která sestává z rudy o zrnitosti pod 2,5 mm, 5 % bezvodého chloridu vápenatého zrnitosti pod 0,5 mm, 2 % koksu zrnitosti pod 0,25 mm a obsahujícího do 2 % síry, a 1 % hliníkového prášku zrnitosti pod 0,1 mm, se umístí v reaktoru ze speciální ocele – pece s programovým automatickým řízením ohřevu, zahřívá se na teplotu 950 °C po dobu 1,5 h a ochlazuje se pomalu ve vlastní atmosféře. Výpražek se upravuje flotací. Vyloučení niklu do koncentráту, který obsahuje 20,6 % niklu, představuje 80 %.

Obsah niklu v odpadu flotace činí 0,20 %. Vyloučení kobaltu do koncentráту, který obsahuje 0,95 % kobaltu, představuje 65 %.

Příklad 2

Zcela se reprodukuje podmínky podle příkladu 1, avšak hliníkový prášek se přidává v množství 0,5 %, vztaženo na hmotnost rudy.

V tomto případě se do koncentráту, který obsahuje 26,6 % niklu, vylučuje 85 % niklu. Obsah niklu v odpadu činí 0,15 %. Vyloučení kobaltu do koncentráту, který obsahuje 1 % kobaltu, představuje 70 %.

Příklad 3

Použije se kyslíkatá niklová ruda stejného složení jako v příkladu 1, rozmělněná na zrnitost ze 70 až 80 % stupně – 0,74 mm.

K rudě se přidá 5 % bezvodého chloridu vápenatého, 1 % koksu a 1 % koksu s obsahem chloridu nikelnatého, přičemž zrnitost přidávaných činidel je stejná jako v příkladu 1.

Koks s obsahem chloridu nikelnatého se připraví takto. Rozmělněný koks se zpracuje vodným roztokem chloridu nikelnatého a vysuší se při teplotě 100 °C. Množství chloridu nikelnatého se přidává podle výpočtu hmotnostního poměru kovu sole k redukovadlu, který se rovná 0,005 až 0,025 : 1.

Směs rudy s činidly se sbaluje na rozměr sbalků 1 až 3 mm a zahřívá se na teplotu 900 °C po dobu 1,5 h. Ochlazený výpražek se upravuje flotací.

Vyloučení niklu do koncentráту, který obsahuje 10,4 % niklu, představuje 80 % při obsahu 0,2 % niklu v odpadu flotace.

Příklad 4

Složení kyslíkaté niklové rudy a vsázky je shodné s příkladem 3, avšak ohřev se provádí po dobu 1,5 h na teplotu 950 °C.

Vyloučení niklu do koncentráту, který obsahuje 7 % niklu, představuje 84 % při obsahu 0,17 % niklu v odpadu flotace.

Příklad 5

Použije se kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje tyto základní složky: 1,1 % niklu, 0,09 % kobaltu, 30,5 % železa, 25 % kyslíčnicku křemičitého, 4 % kyslíčnicku hořečnatého, 5 % kyslíčnicku hlinitého, 2,5 % kyslíčnicku chromitého, 1,6 % kyslíčnicku

vápenatého. Ztráty při žhání činí 12 % hmotnosti.

Do reaktoru ze speciální oceli se vsadí 200 g na velikost 1 až 3 mm sbalené vsázky, která sestává z rudy, 5 % chloridu vápenatého, 1 % koksu a 1 % koksu obsahujícího sůl kovů osmé skupiny periodické soustavy prvků. V tomto případě se koks zpracovává 1 %ním vodným roztokem chloridu železitého v množství odvozeném z výpočtu hmotnostního poměru kovu soli k redukovadlu, rovného 0,005 až 0,025 : 1. Ohřev se provádí na teplotu 950 °C po dobu 1,5 h. Ochlazený výpražek se flotuje. Vyloučení niklu do koncentráту, který obsahuje 6,8 % niklu, představuje 70 %.

Příklad 6

Podmínky zkoušky jsou stejné jako v příkladu 5. Složení sbalků je rovněž stejné jako v příkladu 5, až na vyloučený koks, který obsahoval sůl kovů 8. skupiny periodické soustavy prvků. V tomto případě se použitý koks zpracoval 1 %ním vodným roztokem síranu železitého a zachoval se výše uvedený hmotnostní poměr kovu soli k redukovadlu.

Vyloučení niklu do koncentráту, který obsahuje 6 % niklu, představovalo 76 %.

Příklad 7

Použije se kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje tyto základní složky: 0,58 % niklu, 0,02 % kobaltu, 10 % železa, 41 % kyslíčnicku křemičitého, 25 % kyslíčnicku hořečnatého, 1,5 % kyslíčnicku hlinitého, 2,5 % kyslíčnicku vápenatého a 0,7 % kyslíčnicku chromitého. Ztráty žháním činí 14 %. K rudě se přidá 5 % chloridu vápenatého a 2 % naftového koksu s obsahem síry. Potom se vsázka sbaluje na velikost částic 1 až 8 mm a vsadí se do ocelového reaktoru. Postup se vede při teplotě 950 °C po dobu 1,5 h. Ochlazený výpražek se flotuje. Vyloučení niklu do koncentráту, který obsahuje 6,8 % niklu, představuje 70 %. Vyloučení kobaltu do koncentráту, který obsahuje 0,33 % kobaltu, představuje 65 %.

Příklad 8

Použila se kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje tyto základní složky: 1,1 % niklu, 0,038 % kobaltu, 26 % železa, 35 % kyslíčnicku křemičitého, 15 % kyslíčnicku hořečnatého, 3 % kyslíčnicku hlinitého, 1 % kyslíčnicku chromitého a 1,5 % kyslíčnicku vápenatého. Ztráty žháním činí 10 %.

Směs, která sestává z kyslíkaté niklové rudy, 5 % chloridu vápenatého a 1,5 % naftového koksu s obsahem síry, se sbaluje na velikost sbalků 1 až 3 mm, vsází se v množství 200 g do ocelového reaktoru, zahřívá se na teplotu 950 °C po dobu 1,5 h. Analýza plynné fáze, vznikající při segregacním pražení, ukázala, že objemový poměr chlorovodíku, vodní páry a vodíku činí 1 : 1 : 0,5. Poměr niklu k železu ve vznikající metalisované fázi výpražku je 1,5 : 1.

Ochlazený výpražek se flotuje. Vyloučení niklu

209203

do koncentráту, který obsahuje 20 % niklu, představuje 86 % při obsahu 0,18 % niklu v odpadu flotace.

Vyloučení kobaltu do koncentrátu, který obsahuje 0,28 % kobaltu, představuje 70 % při obsahu 0,01 % kobaltu v odpadu flotace.

Příklad 9

Použije se kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje tyto základní složky: 0,7 % niklu, 0,08 % kobaltu, 32 % železa, 29 % kysličníku křemičitého, 3,5 % kysličníku hořečnatého, 7 % kysličníku hlinitého, 2,3 % kysličníku chromitého, 0,4 % kysličníku vápenatého. Ztráty žháním činí 12 %. Ruda se smísí s 5 % chloridu vápenatého a se 2 % koksu s obsahem síry a sbaluje se na velikost sbalků 1 až 3 mm. Sbalky s vsadí do reaktoru s plynulým postupem zpracování a zahřívají se na teplotu 950 °C po dobu 1,5 h. Po flotaci výpražku se odděluje 70 až 74 % niklu do koncentrátu, který obsahuje 5 až 6 % niklu.

Obsah niklu v odpadu flotace činí 0,26 až 0,28 %. Vyloučení kobaltu do koncentrátu, který obsahuje 0,45 % kobaltu, představuje 65 až 75 % a obsah kobaltu v odpadu flotace činí 0,01 %.

Příklad 10

Zpracování se provádí v plynulém postupu. Složení kyslíkaté niklové rudy je stejné jako v příkladu 9. Ruda se smísí s 5 % chloridu vápenatého a se 2 % naftového koksu s obsahem síry, směs se sbaluje na velikost sbalků 1 až 3 mm a vsadí do reaktoru. Zahřívá se na teplotu 880 °C po dobu 1,5 h.

Po flotaci ochlazeného výpražku se vylučuje 85 až 88 % niklu do koncentrátu, který obsahuje 10 až 12 % niklu, při obsahu 0,17 až 0,12 % niklu v odpadu flotace. Vyloučení kobaltu do koncentrátu, který obsahuje 0,5 % kobaltu, představuje 90 % a obsah kobaltu v odpadu flotace je pod 0,01 %.

Příklad 11

Použije se kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje základní složky: 0,58 % niklu, 0,02 % kobaltu, 10 % železa, 41 % kysličníku křemičitého, 25 % kysličníku hořečnatého, 1,5 % kysličníku hlinitého, 0,7 % kysličníku chromitého a 2,5 % kysličníku vápenatého. Ztráty žháním činí 14 %.

Směs rudy s 5 % chloridu vápenatého a 3 % koncentrátu sulfito-lihových výpalků se sbaluje na velikost sbalků 1 až 3 mm, vsadí se v množství 200 g do ocelového reaktoru a zahřívá po dobu 1,5 h na teplotu 950 °C. Ochlazený výpražek se flotuje. Vyloučení niklu do koncentrátu, který obsahuje 5 % niklu, představuje 72 %. Obsah niklu v odpadu flotace činí 0,28 %. Vyloučení kobaltu do koncentrátu, který obsahuje 0,17 % kobaltu, představuje 64 % při obsahu kobaltu 0,015 % v odpadu flotace.

Příklad 12

Ke kyslíkaté niklové rudě, která obsahuje jako základní složky 0,7 % niklu, 0,08 % kobaltu, 32 % železa, 29 % kysličníku křemičitého, 3,5 % kysličníku hořečnatého, 7 % kysličníku hlinitého, 2,3 % kysličníku chromitého, 0,4 % kysličníku vápenatého, se přidává 1,5 % naftového koksu s obsahem síry, 1 % koncentrátu sulfito-lihových výpalků, 5 % chloridu vápenatého a směs se sbaluje na velikost sbalků 1 až 3 mm. Ostatní podmínky zpracování jsou stejné jako v příkladu 11.

Vyloučení niklu do koncentrátu, který obsahuje 11 % niklu, představuje 86,4 %. Obsah niklu v odpadu flotace činí 0,15 %.

Vyloučení kobaltu do koncentrátu, který obsahuje 0,74 % kobaltu, představuje 70,2 %. Obsah kobaltu v odpadu flotace činí 0,028 %.

Příklad 13

Podmínky zpracování jsou stejné jako v příkladu 12, avšak použije se kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje tyto základní složky: 1,45 % niklu, 0,09 % kobaltu, 22 % železa, 21 % kysličníku křemičitého, 15 % kysličníku hořečnatého, 12 % kysličníku hlinitého, 1,2 % kysličníku chromitého a 0,2 % kysličníku vápenatého. Ztráty žháním činí 15 %. Vyloučení niklu do koncentrátu, který obsahuje 13 % niklu, představuje 85,5 %. Obsah niklu v odpadu flotace činí 0,28 %. Vyloučení kobaltu do koncentrátu, který obsahuje 0,71 % kobaltu, představuje 77,5 % při obsahu kobaltu 0,028 % v odpadu flotace.

Příklad 14

Podmínky zpracování jsou stejné jako v příkladu 11, avšak jako materiál s obsahem uhlíku se použije směs koksu a koncentrátu sulfito-lihových výpalků v množství 0,7 % na hmotnost výchozí kyslíkaté niklové rudy.

Vyloučení niklu do koncentrátu, který obsahuje 15 % niklu, představuje 72 % při obsahu niklu 0,22 % v odpadu flotace. Vyloučení kobaltu do koncentrátu, který obsahuje 0,43 % kobaltu, představuje 60 %.

Příklad 15

Použije se kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje tyto základní složky: 0,67 % niklu, 0,096 % kobaltu, 21 % železa, 33 % kysličníku křemičitého, 8,5 % kysličníku hořečnatého, 5 % kysličníku hlinitého, 1,8 % kysličníku chromitého a 1 % kysličníku vápenatého. Ruda se smísí s 0,7 % koksu, 0,7 % naftového koksu s obsahem síry a s 5 % chloridu vápenatého a sbaluje se na velikost sbalků 1 až 3 mm.

Dále se zpracování provádí stejně jako v příkladu 11. Vyloučení niklu do koncentrátu, který obsahuje 13,0 % niklu, činí 81 %. Obsah niklu v odpadu flotace činí 0,2 %. Vyloučení kobaltu do koncentrátu, který obsahuje 1 % kobaltu, činí 65 %. Obsah kobaltu v odpadu flotace je 0,03 %.

Příklad 16

Kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje jako základní složky 0,7 % niklu, 0,08 % kobaltu, 32 % železa, 29 % kysličníku křemičitého, 3,5 % kysličníku hořečnatého, 7 % kysličníku hlinitého, 2,3 % kysličníku chromitého a 0,4 % kysličníku vápenatého, se předem vyžihá při teplotě 950 °C po dobu 1 h k odstranění krystalové vlhkosti. Vyžíhaná ruda se smísí s 1,5 % naftového koksu s obsahem síry a sbaluje se na velikost částic 1 až 3 mm. Sbalky se vsadí do svislého reaktoru s plynulým zpracováním, kde se zahřívají na teplotu 850 °C po dobu 1,5 h. Do horní zóny reaktoru se přivádí směs chlorovodíku, vodní páry a argonu, přičemž objemový obsah složek ve směsi přiměřeně činí 50, 25 % a 25 %. V průběhu segregálního pražení vznikající plynová fáze obsahuje chlorovodík, vodní páru a vodík v objemovém poměru 1,5 : 1 : 1. Výrobnost zařízení činí 50 až 75 kg za den. Průměrné vzorky ochlazeného výpražku se flotují.

Vyloučení niklu do koncentráту, který obsahuje 8 až 11 % niklu, činí 75 až 85 %. Obsah niklu v odpadu flotace činí 0,3 až 0,15 %. Vyloučení kobaltu do koncentráту představuje 70 až 80 %.

Příklad 17

Použije se kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje tyto základní složky: 1,1 % niklu, 0,08 % kobaltu, 30,5 % železa, 25,6 % kysličníku křemičitého, 4,1 % kysličníku hořečnatého, 5,0 % kysličníku hlinitého, 1,6 % kysličníku vápenatého, 2,5 % kysličníku chromitého a ztráty žháním činí 12 %.

Směs, která sestává z výchozí rudy, 5 % chloridu vápenatého a 2 % naftového koksu s obsahem síry, se sbaluje na sbalky o velikosti 1 až 3 mm, vsází se v množství 200 g do ocelového reaktoru a zahřívá po dobu 1,5 h na teplotu 950 °C.

Ochlazený výpražek se rozmělnuje při poměru pevné látky: kapalné: brusivu rovném 1 : 0,5 : 6 na hrubost zrna 80 až 85 % třídy 0,074 mm, rmut se zahřívá na teplotu 60 až 70 °C, přivede se do styku s reagenty a flotuje se. Doba základní flotace je 5 min a kontrolní flotace je 10 min. K flotaci se použije jako reakční činidlo 400 g/t butylxantogenátu a 40 g/t sosnového oleje a 200 g/t butylxantogenátu a 20 g/t sosnového oleje.

V metalisované fázi výpražku po segregálním pražení byl obsah niklu okolo 70 %.

V tab. I jsou uvedeny výsledky srovnávacích zkoušek s předběžnou aktivací kovového niklu ionty mědi (doba aktivace je 30 min, spotřeba sole $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ je 1,0 kg/t) a bez aktivace.

Tab. 1

Výrobek	Výtěžnost v %	Obsah niklu v %	Výtěžnost niklu v %	Poznámka
Koncentrát	6,89	11,9	77,2	Aktiva- ce niklu mědi
Meziprodukt	2,40	1,4	3,2	
Odpady	90,71	0,23	19,6	
Výchozí výpražek	100,0	1,06	100,0	
Koncentrát	5,91	14,0	79,9	Bez aktivace
Meziprodukt	3,44	1,3	4,4	
Odpady	90,65	0,18	15,7	
Výchozí výpražek	100,0	1,04	100,0	

Příklad 18

Pro srovnání s vynálezem se provede postup, který se uskuteční následujícím způsobem.

Použije se kyslíkatá niklová ruda, která obsahuje tyto základní složky: 1,1 % niklu, 0,08 % kobaltu, 30,5 % železa, 25,6 % kysličníku křemičitého, 4,1 % kysličníku hořečnatého, 5,0 % kysličníku hlinitého, 1,6 % kysličníku vápenatého, 2,5 % kysličníku chromitého a ztráty žháním činí 12 %.

Směs výchozí rudy o zrnitosti 2,5 mm s 5 % chloridu vápenatého a s 2 % koksu s obsahem síry se vsadí do ocelového reaktoru a zahřívá se na teplotu 950 °C po dobu 1,5 h.

Podmínky pokusu při úpravě ochlazeného výpražku jsou tyto:

Zkušební vzorek výpražku o hmotnosti 400 g se rozmělní za mokra při poměru pevné látky: kapalné: brusivu rovném 1 : 0,5 : 6 na hrubost zrna 85 % třídy – 0,074 mm. Rozmělněný materiál se přivede do styku se síranem měďnatým při pH 6, poměru pevné látky: kapalné rovném 1 : 2 a teplotě rmutu přibližně 70 °C v době 30 min. Spotřeba síranu měďnatého činí 1 kg/t. Potom se provede základní a kontrolní flotace niklu s jednou kontrolní flotací pěnového produktu. Doba trvání těchto operací přiměřeně činí 5, 10 a 7 min. Do flotace se přivádí 600 g/t butylxantogenátu a 60 g/t pěnidla (sosnový olej). Pěnový produkt kontrolní flotace se podrobí magnetické separaci s intenzitou magnetického pole přibližně rovnou 39790 A.m⁻¹. Magnetický produkt se třídí na třídu 0,044 mm. Výsledky pokusu jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2

Výrobky	Výtěž- nost v %	Obsah niklu v %	Výtěž- nost niklu v %
Magnetická frakce koncentrátu	2,76	20,94	58,82
Nemagnetická frakce koncentrátu	0,79	3,00	2,41
Součet	3,55	16,95	61,23
Odpady kontrolní flotace	1,71	2,22	3,87
Součet (hrubý koncentrát)	5,26	12,18	65,10
Meziprodukt flotace	2,02	2,12	4,36
Odpady flotace	92,72	0,32	30,54
Výchozí výpražek	100,0	0,98	100,0
Rozdělení niklu do velikostních tříd zrna v magnetické frakci koncentrátu			
1. Třída + 44 μm	31,43	11,2	16,81
2. Třída - 44 μm	68,57	25,4	83,19
Výchozí produkt	100,0	20,94	100,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování kyslíkatých niklových rud, zejména chudých rud s hmotnostním obsahem niklu pod 1 %, jejich zahříváním v přítomnosti redukovadla a chloračního činidla s následným vyloučením niklu nebo niklu a kobaltu ze získané-

ho výpražku ve formě koncentrátu metodami obohacování, vyznačující se tím, že se redukce provádí v přítomnosti hliníku a nebo hořčíku a nebo uhlíkatého materiálu s přirozeným obsahem síry a popřípadě s obsahem solí kovů osmé skupiny periodické soustavy prvků jako redukovadla, přičemž množství redukovadla činí 0,5 až 3 %, počítáno na hmotnost výchozí rudy, při teplotách 800 až 950 °C po dobu 0,5 až 1,5 hodiny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že uhlíkatý materiál s přirozeným obsahem síry se dávkuje v množství, zajišťujícím hmotnostní poměr síry k niklu ve výchozí rudě 0,05 až 0,14 : 1.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že hmotnostní poměr kovu solí kovů osmé skupiny periodické soustavy prvků k uhlíkatému materiálu činí 0,005 až 0,025 : 1.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že uhlíkatým materiálem s přirozeným obsahem síry je koks nebo ropný koks obsahující síru nebo výpalky ze sulfitového výluhu.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že během redukčního pražení se udržuje v reakční zóně objemový poměr složek plynné fáze $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2$ rovný 1 až 2 : 1 : 0,5 až 1 v přítomnosti množství redukovadla uvedeného v bodě 1, do 5 % chloračního činidla, například chloridu vápenatého, a 1 až 3 % vlhkosti zadržené v rudě nebo přivedené přídatně, vztaženo na hmotnost výchozí rudy.