



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

228201

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 07 01 67
(21) (PV 160-67)

(51) Int. Cl.³

C 22 B 3/00//
C 22 B 23/04

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

ŠULC VÍTĚZSLAV ing., ŠVEJDA ZDENĚK dr. ing., KLÁN PŘEMYSL ing.,
PODUŠKOVÁ IRENA ing., ŘÍHA MILOŠ, PRAHA

(54) Způsob odstraňování chromu ze železných rud s malým obsahem niklu a chromu

Předmětem tohoto vynálezu je způsob odstraňování chromu ze železných rud s malým obsahem niklu a chromu nebo ze železných rud s obsahem chromu nebo ze železnato-nikelnatého loužence tlakovým alkalicko-oxidačním loužením, který je zejména vhodný pro komplexní zpracování lateritových Fe-Ni-Cr rud a surovin na nikl a kobalt, sloučeniny nebo slitiny chromu nebo kovový chrom a surové železo nebo ocel.

Lateritové Fe-Ni-Cr rudy se v současné době používají převážně pouze k výrobě niklu a kobaltu v podstatě různými obměnami metody Caronovy. Představitelem tohoto typu rud je i albánská Fe-Ni-Cr ruda (viz tab.č.1). Ruda se přitom postupně drtí, suší, jemně mele (z 90 % pod 0,1 mm), redukčně praží při teplotě kolem 700 °C a nakonec se louží amoniakálním roztokem uhlíčitanu amonného.

T a b u l k a 1

složka	albánská Fe-Ni-Cr ruda	Ni-louženec
	hmot. %	hmot. %
Fe cel.	49,0 až 51,0	55,0 až 58,0
Ni	0,95 až 1,05	0,28 až 0,30
Cr	2,2 až 3,0	2,32 až 2,78
Co	0,05	0,02 až 0,03
Al ₂ O ₃	4,5 až 6,5	5,0 až 6,0
SiO ₂	4,5 až 6,5	5,0 až 6,1
CaO	1,4 až 1,8	1,5 až 1,9
MgO	1,2 až 1,5	1,3 až 1,6

228201

Tabulka 1 pokračování

složka	albánská Fe-Ni-Cr ruda	Ni-louženec
	hmot. %	hmot. %
Mn	0,3 až 0,4	0,3 až 0,4
P	0,04	0,04
S	0,05	0,05
Na ₂ O	0,07	0,08

Nikl a kobalt při loužení přecházejí do výluhu, z něhož se pak získávají známými způsoby. Pevný zbytek po loužení niklu, tzv. Ni-louženec (viz tabulku 1), v suchém stavu obsahuje vedle 55 až 58 hmot. % Fe také 2,3 až 2,8 hmot. % Cr. Při zpracování Ni-louženec ve vysoké peci je možno sice získat chudé chromové železo (ocel), avšak tato možnost nemá praktického významu jednak pro potíže spojené s jeho výrobou, jednak pro omezené použití tohoto materiálu. Nezbytným předpokladem pro použití Ni-louženec k výrobě železa je tudíž podstatné snížení obsahu chromu. Veškeré pokusy v tomto směru byly však dosud neúspěšné, přestože byla zkoušena řada metod hutnických a hydrometalurgických.

Metody hutnické spočívaly jednak v úplné redukci kyslíčnicků železa a chromu na kov ve spojení s další oxidací vzniklé slitiny Fe-Cr vzduchem nebo kyslíkem v konvertoru, páni apod., přičemž se podařilo převést část chromu spolu s částí železa do strusky, jednak v neúplné selektivní redukci železa, přičemž veškerý chrom zůstal ve strusce. Nedostatkem hutnických metod je vedle znehodnocení části obsahu železa a chromu hlavně zcela nedostatečný stupeň odstranění chromu.

Dosud zkoušené metody hydrometalurgické byly většinou obměnou klasické metody na výrobu chromanů a spočívaly v alkalicko-oxidačním pražení Ni-louženec ve spojení s dalším loužením vzniklého pražence vodou. Nedostatkem těchto metod je vedle poměrně vysokého obsahu chromu a alkálií v pevném zbytku po loužení zejména málo příznivá ekonomie, což je způsobeno asi 15 až 20krát nižším obsahem chromu v Ni-louženci ve srovnání s běžnými chromovými rudami.

Je známo, že některé sloučeniny trojmocného chromu, jako $\text{Cr}(\text{OH})_3$ apod., je možno oxidovat na chroman v roztoku alkalických hydroxidů oxidačními činidly, jako H_2O_2 , PbO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_3/\text{Fe}(\text{CN})_6/$ apod., a že téhož účinku je možno dosáhnout při použití vzduchu nebo kyslíku.

Je-li chrom ve formě Cr_2O_3 , pak probíhá reakce obtížnější a vyžaduje vyšších tlaků a teplot. Při tom je možno použít jako oxidační činidla vedle výše uvedených též činidla s obsahem alkálií, která se vyznačují schopností za vyšší teploty odštěpovat vázaný kyslík, jako NaNO_2 , NaNO_3 apod.

Dále je známo, že rovněž Cr_2O_3 , vázaný ve formě chromitu $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, je možno částečně oxidovat v alkalickém prostředí na chroman, a to buď pomocí NaClO neb $\text{Na}_3/\text{Fe}(\text{CN})_6/$ za zvýšené teploty při atmosférickém tlaku nebo pomocí kyslíku či vzduchu při úměrně vyšší teplotě a tlaku.

Veškeré dosud známé pokusy o využití této zajímavé reakce skončily neúspěšně jednak pro značnou složitost procesu, vyvolanou nutností regenerace oxidačních činidel v případě loužení za atmosférického tlaku, jednak pro nízkou reakční rychlost a hlavně pro nedostatečnou loužitelnost chromu v případě loužení za vyšších teplot a tlaků.

Na základě toho nebylo možno očekávat, že tuto ze zpracování chromových rud známou reakci bude možno prakticky využít pro podstatné snížení obsahu chromu v Ni-louženci a podobných materiálech.

Za této situace se však překvapivě ukázalo, že za určitých podmínek je možno dosáhnout pomocí tlakového alkalicko-oxidačního loužení snížení obsahu chromu v Ni-louženci a jiných materiálech pod 0,2 hmot.% chromu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že Ni-louženec se smísí s roztokem NaOH o koncentraci 200 až 600 g.l⁻¹ NaOH, nejlépe 390 až 460 g.l⁻¹ NaOH, o koncentraci 0 až 80 g.l⁻¹ CrO₃ a vzniklý rmut se louží buď bez přísady nebo s přísadou CaO, která se přidává do vsázky v takovém množství, aby molární poměr M CaO/SiO₂ byl roven 1, za teploty 200 až 360 °C, nejlépe 330 až 350 °C, po dobu 15 až 120 minut, nejlépe 30 až 60 minut, přičemž se do rmutu uvádí kyslík nebo vzduch s parciálním přetlakem o 0,98 až 5,88 MPa, nejlépe pak o 1,96 až 4,9 MPa, vyšším, než odpovídá tensi par použitého loužicího roztoku při dané teplotě.

Toto tzv. tlakové alkalicko-oxidační loužení je možno provádět za intenzivního míchání buď šaržovitě ve stabilním autoklávu s míchadlem, nebo lépe kontinuálně v průtokovém autoklávu. Při tom chrom obsažený v Ni-louženci ve formě chromitů se prakticky kvantitativně oxiduje na CrO₃ a přechází do roztoku jako chroman sodný. Vedle chromu se však louží i jiné složky Ni-loužence, loužitelné roztokem NaOH, zejména SiO₂ a Al₂O₃. Tyto látky se odstraní z výluhu srážením pomocí CaO po dobu 2 až 4 hodin při teplotě nad 100 °C a po od-filtrování vápenatých solí nečistot se z výluhu získá známým způsobem chroman sodný buď přímou krystalizací nezahuštěného výluhu při teplotě -10 °C nebo krystalizací výluhu zahuštěného nad 650 g.l⁻¹ NaOH při teplotě 0 až 30 °C.

Z chromanu sodného se pak známými metodami získává chrom nebo sloučeniny chromu. Matečný roztok po krystalizaci se použije k novému loužení. Pevný zbytek z tlakového alkalicko-oxidačního loužení Ni-loužence, tzv. tlakový louženec (viz tabulku 2), po filtraci a promytí obsahuje spolehlivě pod 0,2 hmot.% Cr a 60 až 62 hmot.% Fe. Je to v podstatě kvalitní Fe-koncentrát a po vysušení a zkusování se použije přímo na výrobu železa.

T a b u l k a 2

Tlakový louženec z loužení Ni-loužence

složka	bez CaO	s CaO, M CaO/SiO ₂ = 1
Fe cel	60,0 až 62,0	54,0 až 56,0
Ni	0,30 až 0,35	0,28 až 0,32
Cr	0,04 až 0,10	0,03 až 0,08
Co	0,02	0,02
SiO ₂	1,50 až 2,0	4,70 až 6,1
Al ₂ O ₃	0,40 až 0,70	0,35 až 0,70
CaO	1,5 až 1,8	7,5 až 8,1
MgO	1,5 až 1,8	1,5 až 1,8
Mn	0,4 až 0,50	0,4 až 0,50
P	0,02 až 0,03	0,02 až 0,03
S	0,02 až 0,03	0,02 až 0,03
Na ₂ O	0,30 až 0,80	0,30 až 0,90

Naprosto stejným způsobem je možno loužit chrom přímo z Fe-Ni-Cr rud a z Fe-Cr rud nebo surovin. V tomto případě se nikl a kobalt získávají metodou Caronovou až z tlakového loužence a teprve pevný zbytek po vyloužení niklu a kobaltu se použije jako Fe-koncentrát k výrobě železa.

Vynález tedy umožňuje jednak komplexní zpracování Fe-Ni-Cr rud nebo surovin na nikl a kobalt, chrom nebo sloučeniny chromu a železa, jednak komplexní zpracování Fe-Cr rud nebo surovin na železo a chrom nebo sloučeniny chromu.

Příklad 1

122 kg vlhkého Ni-loužence s obsahem 18 % vlhkosti, který vznikl loužením niklu a kobaltu z albánské Fe-Ni-Cr rudy metodou Caronovou a v suchém stavu obsahuje 55,0 hmot.% Fe a 2,5 hmot.% Cr, se smíchá se 700 l vratného loužicího roztoku o koncentraci $460 \text{ g.l}^{-1} \text{CrO}_3$. Vzniklý rmut se pak čerpá tlakovým čerpadlem do průtokového autoklávu, který současně slouží jako tepelný výměník. Do autoklávu spolu se rmutem se uvádí kyslík nebo vzduch o parciálním tlaku o 1,36 až 4,9 MPa vyšším, než je tense par loužicího roztoku při uvedené teplotě, takže celkový tlak činí 12,75 až 17,65 MPa. Při průtoku autoklávem se rmut postupně vyhřeje na teplotu 330 až 350 °C a na této teplotě se udržuje po dobu 30 až 60 minut. Po ochlazení, expansi a filtraci rmutu, po promytí a vysušení tlakového loužence se získá 88,5 kg Fe-konzentrátu s obsahem 62,0 hmot.% Fe a 0,10 hmot.% Cr. Výtěžnost chromu činí 96,5 %.

Příklad 2

100 kg jemně mleté (90 % pod 0,1 mm) sušené albánské Fe-Ni-Cr rudy s obsahem 49 hmot.% Fe, 1,05 hmot.% Ni, 2,5 hmot.% Cr a 5,5 hmot.% SiO_2 se smíchá se 725 l vratného loužicího roztoku o koncentraci $460 \text{ g.l}^{-1} \text{NaOH}$ a $40 \text{ g.l}^{-1} \text{CrO}_3$ a s 5,2 kg CaO. Rmut se pak čerpá do autoklávu průtokového, kam se současně uvádí vzduch nebo kyslík o parciálním tlaku 1,96 až 4,9 MPa, a zde se postupně vyhřeje na teplotu 340 až 350 °C. Po šedesáti minutách loužení na této teplotě, po ochlazení, expansi a filtraci rmutu a po promytí a usušení se získá 80 kg tlakového loužence, z něhož se po vyloužení niklu a kobaltu metodou Caronovou získá Fe-konzentrát s obsahem 61,5 hmot.% Fe a 0,19 hmot.% Cr. Výtěžnost chromu přitom činí 94 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování chromu ze železných rud s malým obsahem niklu a chromu nebo ze železných rud s obsahem chromu nebo ze železnato-nikelnatého loužence tlakovým loužením, vyznačený tím, že se jemně mletá ruda nebo louženec louží roztokem hydroxidu sodného o koncentraci nad 200 g.l^{-1} v autoklávu při teplotě nad 200 °C za uvádění vzduchu nebo kyslíku o tlaku vyšším než 0,98 MPa, přičemž se chrom převede jako chroman sodný do roztoku, z něhož se po vysrážení nečistot (SiO_2 , Al_2O_3) vápnem získá krystalizací chroman sodný a tento se dále zpracuje na sloučeniny nebo slitiny chromu nebo na kovový chrom.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se z rudy předem vylouží nikl a kobalt amoniakálním roztokem uhlíčitanu amonného a získá se tak železnato-nikelnatý louženec.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že pevný zbytek po vyloužení niklu a chromu, obsahující nad 60 hmot.% železa a pod 0,2 hmot.% chromu, se zpracuje na surové železo nebo ocel.

4. Způsob podle bodů 1, 2 a 3, vyznačený tím, že se k rudě nebo louženci před tlakovým loužením přidá vápno v takovém množství, aby ve vsázce do autoklávu molární poměr CaO/SiO_2 byl roven jedné.