

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **111443 B1**
(51) Int.Cl.⁶ **C 01 G 37/14//**
C 22 B 34/32

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-01553**

(22) Data de depozit: **22.09.1994**

(30) Prioritate: **30.09.1993 - DE - P 43 33 350.8**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
31.10.1996 BOPI nr. **10/1996**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4162295; 4244925;
WO 91/17118 (CBI 92-01396)

(71) Solicitant: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE**

(73) Titular: **(71)**

(72) Inventatori: **Uwe Arndt, Ar., Michael Batz, Rainer Bellinghausen, Hans-Dieter Block, Heinrich Helker, Norbert Lönhoff, Hans Heinrich Moretto, Hans-Georg Nieder-Varenholz, Hans Rinkes, Bernhard Spreckelmeyer, Rainer Weber, DE**

Mandatar: **S.C. ROMINVENT S.A., București, RO**

(54) **Procedeu de obținere a cromaților alcalini din minereuri de crom**

(57) **Rezumat:** Procedeu prevede amestecarea minereurilor de crom, de preferință cu carbonat de sodiu și eventual cu un material diluant inert și dezagregarea alcalină a minereului de crom și oxidare, în prima treaptă, prin calcinarea respectivului amestec la temperatura cuprinsă între 1000 și 1400°C într-o atmosferă cu conținut de

maximum 5% oxigen, urmată de oxidare autotermă, în a doua treaptă, în intervalul de temperaturi de 900 ... 1070°C în atmosferă cu conținut de cel puțin 50% oxigen.

Revendicări: 8

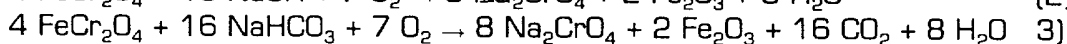
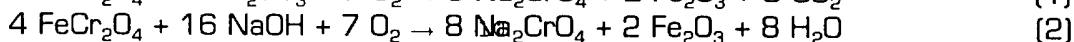
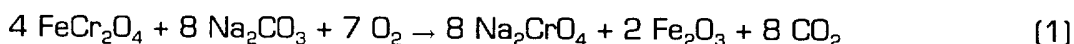
Figuri: 6

RO 111443 B1



Invenția se referă la un procedeu de obținere a cromaților alcalini din mine-reuri de crom, prin reacția respectivilor minereuri cu compuși alcalini și oxidare.

Este cunoscută reacția minereului de crom cu compuși alcalini, în intervalul de temperaturi de 900 la 1100°C, pentru obținerea cromaților alcalini.



În realizarea acestei reacții, apar unele dificultăți, prin faptul că se obțin amestecuri intermediare cu punct de topire scăzut, care pe deoparte conduc la lipituri ale amestecului de reacție pe pereții reactorului și la granulare, iar pe de altă parte împiedică accesul oxigenului în compusul de reacție, astfel încât reacția are loc cu un randament limitat în spațiu/timp, și ca urmare incomplet.

Se cunosc diferite realizări, care vizau îmbunătățirea procedurii descrise, mai ales în aceea ce privește adăugarea unor materiale de diluare în amestecul de reacție, în scopul ca pe deoparte să se prevină lipiturile pe pereții reactorului și granulara amestecului, iar pe de altă parte, să ușureze accesul oxigenului. Alte îmbunătățiri, ale respectivului procedeu, se referă la mărirea conținutului de oxigen în gazele de oxidare, ca de exemplu procedeele ce fac obiectul brevetelor **US 3095266**, **3733389**, **4162295**, **4244925**. S-a luat în considerare și posibilitatea folosirii oxigenului pur ca gaz de oxidare. În acest caz, se impune încălzirea electrică directă sau indirectă a cuptorului sau încălzire indirectă cu arzătoare. Ținându-se cont de faptul că materialele conducătoare termic, pentru construcția cuptorului, sunt foarte costisitoare, de preferință, s-a continuat utilizarea cuptoarelor tubulare rotative, încălzite direct prin arderea materialelor cu conținut de carbon (**US-A 4244925**, coloana 4, rândurile 36...62) în care caz s-a acceptat amestecarea gazelor de ardere a arzătoarelor cu gazele cu conținut de oxigen. În plus este necesar, în conformitate cu procedeele cunoscute,

Reacția se realizează în mod convențional în cuptoare tubulare rotative, încălzite direct. În funcție de compusul alcalin utilizat, procesul se desfășoară, în principal, conform ecuațiilor generale (1), (2) și/sau (3):

să se treacă prin cuptor mai mult oxigen decât este necesar pentru reacția de oxidare, pentru a se menține un conținut ridicat de oxigen în atmosfera cuptorului. Chiar în cazul încălzirii indirecte a cuptorului tubular rotativ și a alimentării oxigenului pur, așa cum este descris în **WO 91/17118**, se acceptă rarefierea atmosferei cuptorului, ca rezultat al degăjării gazelor în timpul calcinării.

Sunt cunoscute propuneri (**DE 544086**) ca reacția conform ecuației (1) să fie separată local în două trepte, astfel încât în prima treaptă să se degaje mai ales CO₂, iar oxidarea să aibă loc în principal în treapta a doua, astfel încât să fie posibil să se lucreze cu adaos de material diluant în șarjă.

Conform brevetului **DE 544086**, la care s-a făcut referire mai sus, se prevede ca în treapta de calcinare să se lucreze la o temperatură cât mai joasă cu putință, în intervalul cuprins între 800 și 900°C, pentru ca procesul să se desfășoare fără adaos de material diluant. În treapta de oxidare, se impune o încălzire suplimentară, de la 900 la 1100°C, astfel încât oxidarea să aibă loc într-o atmosferă de oxigen rarefiată, de gazele de ardere ale arzătorului și la o viteză de oxidare relativ redusă.

Invenția de față are ca obiect un procedeu de obținere a cromaților alcalini, prin reacția minereului de crom cu compuși alcalini, și oxidare într-o atmosferă conținând cel puțin 20% și de preferință cel puțin 50% oxigen. Conform invenției, amestecul constând din mereu de crom, un compus alcalin și eventual un material diluant (inert din punct de

vedere al reacției), este încălzit într-o primă treaptă într-o atmosferă conținând nu mai mult de 5% în volume și de preferință nu mai mult de 2% în volume oxigen, în intervalul de temperaturi cuprins între 1000 și 1400°C și într-o a doua treaptă, este oxidat la o temperatură mai joasă cuprinsă între 900 și 1070°C, într-o atmosferă conținând cel puțin 50% în volume, de preferință 80% în volume oxigen.

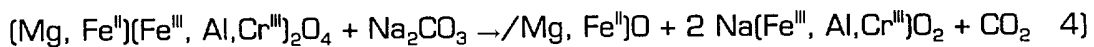
Invenția de față prezintă următoarele avantaje:

- prin conducerea procesului în două trepte cu regim diferențiat de temperatură, se previne depunerea lipiturilor pe pereții interiori ai reactorului;

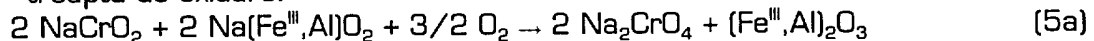
- treapta a doua de oxidare se desfășoară în condiții autoterme, astfel încât procedeul are loc în condiții optimizate.

În cele ce urmează, invenția va fi expusă în detaliu.

Procedeul conform invenției se desfășoară în două trepte, în prima treaptă, are loc calcinarea amestecului (minereu de crom + alcalii eventual + material diluant) la o temperatură ridicată, ceea ce asigură o viteză de reacție foarte mare a carbonatului de sodiu (de regulă folosit ca compus alcalic) cu Al_2O_3 , Cr_2O_3 și Fe_2O_3 din minereu, având loc degajarea CO_2 și formarea unui solid cu punct ridicat de topire, ce conține $NaAlO_2$, $NaFeO_2$ și $NaCrO_2$, astfel



- treapta de oxidare:



și



Minereul de crom și carbonatul de sodiu sunt utilizați în proces cu o mărime medie a particulelor sub 60 μm și de preferință între 5 și 30 μm . Dimensiunea redusă a particulelor este foarte adecvată pentru evitarea granularii, din cauza sodei cu punct de topire intermediar. Cu cât sunt mai mari picăturile de sodă topită, cu atât durează mai mult reacția solid-solid, conform ecuației (4) și cu atât mai mare apare posibilitatea ca picăturile

încât lipiturile și granulara amestecului rezultat prin descompunere, datorită sodei, cu punct intermediar de topire de 847°C, nu pot avea loc, și în plus, treapta a doua a procesului când are loc oxidarea, și care se desfășoară fără alimentare de căldură (adică autoterm). Aceasta permite atât o încălzire directă favorabilă din punct de vedere energetic, prin gaze de flacără fierbinți numai în treapta 1, și o atingere a unor conținuturi ridicate de oxigen în atmosfera în care se desfășoară treapta a 2-a, fără să fie necesară vreo încălzire indirectă.

În condițiile conform invenției, calcinarea este realizată de preferință cu încălzire directă, prin combustia unui material cu conținut de carbon, iar oxidarea se efectuează fără furnizarea căldurii din exterior, amestecarea atmosferelor specifice fiecărei trepte a procesului, fiind împiedicată cu mijloace adecvate. Conținutul de oxigen în treapta de calcinare trebuie să fie menținut suficient de scăzut, astfel ca formarea Na_2CrO_4 să se producă doar în cantitate redusă, în această primă treaptă a procesului. De preferință, conținutul de oxigen în treapta de calcinare trebuie să fie mai mic de 1%. Optim ar fi ca atmosfera, în prima treaptă a procesului, să fie practic lipsită de oxigen. În cele două trepte, au loc următoarele reacții:

- treapta de calcinare:

de sodă să reacționeze în contact cu câteva particule de minereu, care devin astfel efectiv "sudate".

Ca minereu de crom se utilizează un minereu cu un conținut de Cr_2O_3 cuprins între 40 și 47% în greutate, cât și alți constituenți, oxid de fier, oxid de aluminiu, oxid de magneziu, cantități reduse de dioxid de siliciu și alte minerale naturale, în cantități obișnuite sub 1% în greutate.

Constituentul alcalin cel mai frecvent utilizat, cum s-a precizat mai sus, este carbonatul de sodiu (soda). În plus, se poate introduce în amestec o anumită cantitate de hidroxid de sodiu și/sau carbonat acid de sodiu, pentru a influența corespunzător comportarea la topire inițială a amestecului și pentru a accelera reacția inițială. Totuși, în majoritatea cazurilor, soda este utilizată ca unic compus alcalin.

Minereul de crom și compusul alcalin se introduc în amestec în rapoarte aproximativ stoechiometrice, în conformitate cu ecuațiile generale (1), (2) și (3), precizate mai sus. Introducerea în amestec a unei cantități superstoichiometrice a compusului alcalin, conduce în general nu la desăvârșirea reacției, ci la concentrarea compuşilor alcalini nereacționați. Deoarece cromul în minereul de crom este inclus în materialul solid, nu este posibilă conversia totală a acestuia în cromat de sodiu, în timpul de reacție, justificabili din punct de vedere industrial.

Există posibilitatea reducerii consumului de compus alcalin, prin introducerea acestuia în amestec, într-un raport puțin substoichiometric, din motive economice. Se urmărește introducerea unei cantități corespunzătoare de compus alcalin, care să fie transformată în totalitate, ținându-se cont de transformarea incompletă a cromului, dar fără ca prin aceasta să se producă un deficit din punctul de vedere al transformării realizabile a cromului, în condițiile de proces. În funcție de natura minereului de crom utilizat, de temperatura din interiorul cuptorului tubular rotativ și de timpul de reacție, este posibil ca în condițiile conform invenției, să se obțină un grad de conversie a cromului conținut în menereu, de 90 la 99%.

În condițiile, conform invenției, se urmărește ca teoretic întreaga cantitate de sodă să reacționeze, în treapta de calcinare. Într-un proces ce se desfășoară în condiții industriale, este suficient ca cel puțin 95% și de preferință 98% din cantitatea de sodă din amestec să

reacționeze, cu separare de CO_2 . În plus, Fe(II) prezent în minereu poate să fie oxidat la Fe(III) prin preîncălzire într-o atmosferă conținând oxigen, înainte de realizarea treptei 1, la o temperatură cuprinsă între 400 și 800°C, de exemplu prin recuperarea căldurii gazelor de ardere, ale încălzirii directe din prima treaptă.

Atât calcinarea la temperatura ridicată, cât și oxidarea în atmosferă cu conținut ridicat de oxigen, ambele în condițiile conform invenției, au loc instantaneu. În practică, timpul de staționare în treapta de calcinare, este dependent de timpul de încălzire în condițiile conform invenției, la temperatura de regim. Acest timp este bineînțeles cu atât mai lung, cu cât stratul de amestec din reactor este mai gros. Stratul amestecului în curs de descompunere poate să fie, într-un cuptor tubular rotativ, de tip industrial, de exemplu de 50 m lungime și 5 m diametru, până la 120 cm. În acest caz, timpii optimi de staționare ai amestecului, sunt în mod optim de 2 la 3 h, cu condiția ca amestecul supus tratării, să fie preîncălzit, în intervalul de temperatură de 400 la 800°C. În cuptoare tubulare rotative, cu o lungime până la 30 m, și cu un diametru de aproximativ 3 m, durata de staționare, poate să fie redusă la 0,5 ... 2 h. Durata de staționare și grosimea stratului pot să fie optimizați prin înclinarea adecvată a axei cuptorului rotativ și/sau prin alegerea vitezei de rotație a cuptorului tubular rotativ, concomitent cu corelarea debitului de trecere prin cuptor cu capacitatea de ardere a arzătorului.

Pentru timpi de încălzire de peste 2 h, este avantajos să se introducă în amestecul supus tratării materiale de diluare într-o cantitate de 50 până la 150% în greutate față de minereu, pentru a exclude riscul granularii amestecului de descompunere. Aceste materiale de diluare sunt constituite din reziduul insolubil rezultat din faza de leșiere apoasă a amestecului oxidat pentru extragerea cromaților alcalini, rezultați din proces, solubili în apă. Trebuie precizat că, pentru durate lungi

de încălzire, temperatura variază în jurul temperaturii de topire a sodiei (847°C) și o depășește numai foarte încet din cauza naturii endoterme a reacției de calcinare, astfel încât în absența materialelor de diluare, pot apărea lipituri sau granulara amestecului supus reacției, datorită topirii nedefinite a sodiei.

Pentru timpi de staționare mai mici de 2 h, de preferință mai mici de 1 h, variația temperaturii în jurul temperaturii de topire a sodiei, este în general depășită suficient de rapid, astfel încât, cu tot caracterul endoterm de degajare a CO₂, reacția are loc suficient de rapid, astfel încât nu apare o granulare semnificativă. Totuși utilizarea suplimentară a materialului de diluare în proporție de până la 50% în greutate, față de minereu, poate să echilibreze fluctuațiile în distribuția sodiei și a minereului în amestec, ținând cont de faptul că un exces local de sodă, prezintă de asemenea riscul granulării locale. În general, dacă se respectă consumul scăzut de oxigen în treapta de calcinare, și o mărime redusă a granulației materialului din amestec, se poate prevedea utilizarea unor cantități mărite de material de diluare, la timpi de staționare de peste 2 h în treapta 1, deoarece granulara are loc la o scară atât de redusă, încât este încă tolerabilă în treapta a 2-a.

Amestecul de reacție, în principal lipsit de sodă, părăsește treapta de calcinare, la o temperatură cuprinsă între 1000 și 1400°C și este trecut în treapta de oxidare. Temperatura finală a treptei de calcinare este selectată în funcție de structura specială a echipamentului, astfel încât temperatura la intrare în treapta de oxidare să nu depășească 1150°C, de preferință 1100°C. Cele două trepte sunt realizate într-o singură incintă, temperatura de ieșire din treapta de calcinare este situată de preferință, în intervalul temperaturilor mai scăzute. Dacă cele două trepte se realizează în incinte separate, temperatura de ieșire din treapta de calcinare este situată de preferință în intervalul mai ridicat de temperatură, astfel încât

pierderile de căldură din incinta de transfer, dintre cele două trepte, pot să fie absorbite.

În fiecare din cele două cazuri precizate mai sus, cu o alcătuire corespunzătoare a echipamentului, temperatura de ieșire din treapta de calcinare trebuie astfel corelată (chiar cu o temperatură de intrare în treapta de oxidare puțin mai mare de 1070°C) încât să se ajungă rapid la o temperatură mai mică decât temperatura maximă în treapta de oxidare de 1070°C.

Oxidarea are loc pe particule individuale, într-un timp foarte scurt. Un factor de limitare pentru staționarea necesară în timp, în treapta de oxidare, este stratul de amestec de material de descompunere, datorită cărui acces liber al oxigenului este limitat.

Se pot admite timpi de staționare scurți de 5 la 15 min, în treapta de oxidare, dacă grosimea stratului de material, respectiv a amestecului de descompunere, nu depășește 8 mm și de preferință 5 mm.

Asemenea condiții de proces pot să fie realizate în reactoare cilindrice cu film subțire sau în cuptoare tubulare cu diametru mic, având lungimea de 1 la 5 m și diametrul 1/8 la 1/12 din lungime, acest reactor putând avea o construcție combinată, cuprinzând mănunchiuri de tuburi, pentru a ajunge la capacitățile industriale prestabilite.

Cuptoare tubulare mai mari, cu lungimea de 20 la 50 m și diametre de 2 la 5 m, necesită pentru atingerea unor randamente eficiente spațiu/timp, grosimi de strat ale amestecului de reacție care pot atinge de 20 la 120 cm, astfel încât pentru oxidare să fie necesare 30 până la 60 min. Timpul de staționare poate să fie redus la grosimi mai mari de strat, dacă oxigenul necesar oxidării este introdus în stratul de amestec, cu ajutorul unor duze plasate sub patul de material.

Deoarece în treapta de oxidare nu se obțin faze intermediare de lichid, nu se ridică problema granulării amestecului, astfel încât nu este necesară adăugarea materialelor de diluare pentru prevenirea

granulării. Viteza de oxidare poate totuși să fie influențată pozitiv prin proporția de fază poroasă solidă în amestecul supus tratării, deoarece cromatul de sodiu lichid, ce rezultă din proces, este adsorbit pe faza solidă poroasă (material de diluare), iar accesul oxigenului la particulele de minereu reacționate cu sodă, neoxidate încă, este mai puțin obstructată, prin faza de lichid deja formată.

Proporția de material diluat ce se introduce în amestec, este limitată la numai mult de 50% în greutate, față de minereu, dacă în treapta de calcinare nu se găsesc proporții ridicate de material diluant sub formă de zgură provenită din șarjele anterioare. În ambele cazuri, atât la folosirea reziduurilor de la leșiere cât și zgurii respective, materialul de diluare este amestecat cu șarja de minereu de crom și alcalii, înainte de prima treaptă, de preferință înainte de preîncălzire. Oxigenul se introduce de preferință în stare pură în treapta de oxidare, în contracurent cu amestecul supus tratării. Cantitatea de oxigen poate să fie limitată teoretic, la necesarul de oxigen pentru reacție, conform ecuațiilor (5a) și (5b). Pentru a se ține seama de variațiile în timp, este avantajos să se utilizeze un ușor exces de oxigen. Pentru a se evita pierderile de oxigen, este indicat să se amestece oxigenul pur, cu o proporție de aer, în care oxigenul pur alimentat, să fie limitat la cantitatea maximă din punct de vedere stoichiometric necesară reacției. Conform invenției, gazul de oxidare trebuie să conțină cel puțin 50% și de preferință cel puțin 80% oxigen.

Conform invenției, se pot utiliza pentru realizarea procedeului în prima treaptă, cuptoare tubulare rotative, încălzite cu flacără directă, cuptoare cu cuvă, cuptoare cu pat fluidizat sau cuptoare etajate. De preferință, se utilizează cuptoare rotative tubulare.

Pentru realizarea treptei a două din cadrul procedeului conform invenției, sunt adecvate aceleași reactoare ca pentru treapta 1, cât și reactoare rotative legate în mănunchiuri și reactoare de tip cilindric cu film subțire.

În varianta în care se folosesc

cuptoare tubulare rotative în ambele trepte, este de preferat ca ambele trepte să se realizeze într-un cuptor tubular rotativ uniform. Această variantă preferată a procedeului este caracterizată prin faptul că între treapta 1 și 2 se prevede separarea atmosferei gazoase, adică se suprimă amestecarea atmosferei cuptorului a treptelor 1 și 2 și în mod ideal se previne această amestecare. Încălzirea cuptorului tubular rotativ poate să se realizeze prin plasarea corespunzătoare a arzătorului în porțiunea cuptorului în care se realizează treapta 1.

Separarea atmosferei cuptorului se poate realiza prin prevederea unor șicane mecanice corespunzătoare. De exemplu, șicanele se pot plasa perpendicular față de axa cuptorului tubular rotativ, ceea ce asigură o trecere doar pentru amestecul supus tratării, dar se previne într-o mare măsură trecerea curentului de gaz între zonele din cuptorul tubular rotativ, în care se realizează treptele 1 și 2. Este posibil de asemenea, ca cu ajutorul unui tub care se extinde paralel față de axa cuptorului rotativ, și în interiorul acestuia, de-a curmezișul zonei în care este realizată treapta a 2-a, să se restrângă în așa măsură secțiunea transversală interioară a corpului rotativ, încât să se mențină un curent aproximativ în bloc constând din aer îmbogățit în oxigen sau oxigen, și atmosfera bogată în oxigen este astfel reglată dinspre capătul de ieșire al corpului rotativ, încât oxigenul este în principal complet consumat în timpul curgerii curentului prin zona corpului rotativ în care se desfășoară treapta a 2-a.

Conform uneia din realizările preferate ale procedeului conform invenției, pentru separarea atmosferelor gazoase, oxigenul este introdus prin duze sub patul de amestec supus tratării, prin căpușeala tubului rotativ. Separarea atmosferei cuptorului se realizează prin suprafața stratului de amestec, dacă nu se introduce în sistem mai mult oxigen decât este necesar pentru oxidarea cantității de amestec.

Dacă cele două trepte sunt efec-

tuatate în agregate separate, este de preferat ca prima treaptă să se realizeze într-un tub rotativ, iar pentru cea de a doua treaptă într-un agregat care permite realizarea oxidării la o grosime redusă de strat și în timp redus de staționare a amestecului, fie în reactoare tubulare rotative înmănunchiate sau în reactoare cilindrice cu film subțire.

Se prezintă, în continuare, cinci exemple de realizare a procedurii, conform invenției, în legătură și cu fig. 1 la 6, care reprezintă:

- fig. 1, vedere în secțiune a unei instalații cuprinzând două cuptoare, pentru realizarea procedurii conform invenției;

- fig. 2, o vedere în secțiune a unui cuptor tubular rotativ pentru realizarea procedurii conform invenției;

- fig. 3, o vedere în secțiune a unui cuptor tubular rotativ, cu alimentarea oxigenului prin duze în treapta a 2-a, pentru realizarea procedurii conform invenției;

- fig. 4, o vedere în secțiune după A-A a cuptorului din fig. 3;

- fig. 5, o vedere în secțiune a unei instalații cuprinzând un reactor cu cilindri cu film subțire, pentru treapta a 2-a a procesului;

- fig. 6, o vedere în secțiune a unei instalații cuprinzând un reactor cu mănunchi de tuburi rotative, pentru realizarea procedurii conform invenției.

Exemplul 1. În fig. 1, este prezentat un cuptor tubular rotativ **1**, pentru realizarea treptei 1 a procedurii, care este suportat pe niște role de ghidare **2**, astfel încât cuptorul tubular **1** se rotește în jurul axei sale orizontale **3**. Într-un siloz **4** printr-un melc **5** se alimentează amestecul de reacție în cuptorul tubular **1**, în direcția săgeții **6**.

Încălzirea tubului rotativ **1** se realizează cu ajutorul unui arzător **7**, în care se alimentează combustibil prin direcția **8**, și serul de combustie, prin direcția marcată de săgeata **9**. Gazele de ardere și CO₂ rezultat prin descompunerea amestecului, sunt evacuate în direcția săgeții **10**. De preferință, căldura gazelor

de ardere, evacuate din cuptorul tubular **1**, este utilizată pentru preîncălzirea amestecului de reacție, eventual cu adăugarea de oxigen din atmosferă, pentru preoxidarea amestecului de reacție. Amestecul de reacție calcinat este evacuat printr-un traseu marcat cu săgeata **11**, în cel de al doilea cuptor rotativ **21** cu funcționare autotermă, în care se desfășoară treapta a 2-a a procesului. Acest cuptor **21** este suportat pe niște role **22** și se rotește în jurul axului său **23**. Oxigenul necesar oxidării este alimentat de-a lungul direcției săgeții **99**, iar excesul de oxigen este evacuat la capătul opus al cuptorului **21**, de-a lungul direcției săgeții **13**. Amestecarea atmosferei conținând oxigen din treapta a 2-a cu atmosfera lipsită de oxigen din treapta 1 este prevenită de o clapă articulată **12**. Materialul oxidat, conținând cormat de sodiu, este evacuat din cuptorul **21** printr-un traseu marcat cu săgeata **98** și dirijat spre fazele de prelucrare ce urmează, în sine cunoscute, pentru extracția respectivului cormat de sodiu. Pentru pornirea cuptorului **21**, este prevăzut un arzător **27**, alimentat cu combustibil și aer prin direcțiile notate cu săgețile **28** și **29**, pentru încălzirea cuptorului rotativ **21**, înainte de introducerea primei șarje de amestec calcinat, la temperatura de regim de 950 ... 1070°C.

Exemplul 2. În fig. 2, este prezentat un singur cuptor tubular rotativ **31**, în care se realizează ambele trepte ale procedurii, conform invenției. Arzătorul **7** este împins în interiorul corpului cuptorului **31**, la o astfel de distanță, încât să încălzească secțiunea cuptorului în care se realizează treapta de calcinare. În interiorul cuptorului **31**, este prevăzută o sită **32**, care previne amestecarea atmosferelor din cele două trepte ale procedurii.

Exemplul 3. În fig. 3, se prezintă o altă variantă de realizare a cuptorului **31**, în care alimentarea cu oxigen are loc cu ajutorul unor duze **33**, sub patul de amestec, dispuse pe suprafața secțiunii

cuptorului **33**, în care se desfășoară treapta a 2-a a procedurii conform invenției. Duzele **33** menționate sunt alimentate printr-o conductă circulară **36** dispusă în jurul axei **3** a cuptorului tubular **31**, și respectiv prin niște conducte longitudinale **35**. Niște ventile **34**, care asigură racordul dintre duzele **33** și conductele de alimentare **35**, sunt astfel reglate, încât oxigenul este alimentat, numai dacă respectiva duză **33** este acoperită de stratul de amestec calcinat. În plus, se alimentează numai cantitatea de oxigen care este consumată în timpul trecerii prin amestecul de reacție. Pentru ca oxigenul conținut în atmosfera primei trepte de reacție, să nu depășească limita admisă prestabilită, excesul de oxigenare descărcat cu ajutorul unui dispozitiv uzual de absorbție în direcția săgeții **13**.

După cum se poate vedea în fig.4, alimentarea duzelor **33** cu oxigen se realizează prin conducta circulară **36**, fixată pe circumferința cuptorului tubular **31**, și care se otește împreună cu el, racordarea realizându-se prin conductele **35** și ventilele **34**. Conducta circulară **36**, cuprinde niște ventile de contact **37**, dispuse periferic, la care pot să fie racordate niște conducte flexibile **39 a** și **39 b**, prin intermediul unor ventile de contact **38 a** și **38 b**. Cel puțin unul din ventilele **38 a** și **38 b** este conectat alternativ la unul din ventilele **37** (aici **37 a**) și este deplasat în continuare pe conducta **36** care se rotește împreună cu cuptorul **31** în măsura în care conducta flexibilă **39 a** o permite. Legătura ventilului respectiv este apoi slăbită (cu mijloace uzuale nefigurate) și ventilul **37** (aici **37 b**) este deplasat înapoi în sensul contrar direcției de rotație a cuptorului **31**, și conectat la ventilul **37** disponibil următor (aici **37 b**).

Exemplul 4, în fig.5, se poate vedea o instalație în care treapta a doua a procedurii conform invenției, este efectuată într-un reactor cu cilindri cu film subțire. Acesta constă dintr-o carcasă izolată termic **52**, în care sunt

dispuși perechi de cilindri **50** dispuși în poziții adiacente și care se rotesc în sens contrar fiecare. Amestecul calcinat care părăsește treapta 1, de-a lungul săgeții **11**, cade într-un canal **41**, format de perechea superioară de cilindri **50**, și ca efect al rotației acestora, se formează un film **40** pe suprafața periferică a respectivilor cilindri **50** și cade sub respectiva pereche de cilindri **50**, în zona zidului **42** al carcasei izolate **52**, și respectiv în canalul **41** al perechii inferioare de cilindri **50**. În incinta delimitată de carcasa **52**, se pot prevedea niște șicane **51**, formate din plăci pentru colectarea eventualelor picături de topitură. Pentru pornirea reactorului cu cilindri cu film subțire, sunt prevăzute mai multe arzătoare **27**, pentru atingerea temperaturii de regim înainte de alimentarea primei șarje de amestec calcinat, în prima treaptă a procesului.

Exemplul 5. În fig.6, este prezentată o instalație în care treapta de oxidare, a procedurii conform invenției, se efectuează în reactoare cu mănunchiuri de tuburi. Fiecare mănunchi de tuburi **67** constă dintr-o multitudine de tuburi **65**, dispuse concentric în jurul axei de rotație **66** și care se rotesc în comun în jurul acesteia. Pe figură, sunt prezentate șase tuburi, ale fiecărui mănunchi **67**, care se află în planul axei **66**. Fiecare din mănunchiurile **67** arătate, cuprinde **36** de tuburi **65**.

Amestecul de reacție calcinat, părăsește prima treaptă în direcția săgeții **11** și cade într-un buncăr intermediar **60**, prevăzut cu un fund de repartizare **61**, și este introdus, eventual după distribuție, cu ajutorul unui dispozitiv de repartizare (nefigurat) în niște conducte de alimentare **62**, care corespund numărului de tuburi **65**. La capătul de intrare a mănunchiului de tuburi **67**, sunt prevăzute, prin intermediul unui ansamblu de tije **64**, fixate la axa **66**, niște jgheaburi **63**, repartizate fiecare, la un anumit tub **65**. Jgheaburile **63** se pot roti în raport cu ansamblul de tije **64**, deasupra centrului lor de greutate, astfel

încât deschiderea lor este îndreptată întotdeauna în jos în timpul rotației ansamblului de tije **64**, în jurul axei **66**. În timpul rotației, mănunchiului de tuburi **67** în jurul axei **66**, fiecare jgheab **63** este repartizat în timp la o linie de alimentare prestabilită. După desăvârșirea oxidării, amestecul conținând cromat de sodiu este evacuat din fiecare tub **65**, în direcția săgeților **98**.

Revendicări

1. Procedeu de obținere a cromaților alcalini din minereuri de crom, prin amestecarea minereurilor de crom cu compuși alcalini și de preferință cu carbonat de sodiu și eventual cu un material diluant inert, și tratarea amestecului rezultat în trepte, pentru dezagregarea alcalină a minereului de crom și oxidare, într-o atmosferă cu conținut de peste 20% oxigen, urmată de prelucrarea uzuală a calcinatului pentru separarea cromaților alcalini astfel obținuți, **caracterizat prin aceea că** se realizează calcinarea în prima treaptă a amestecului, la o temperatură cuprinsă între 1000 și 1400°C, într-o atmosferă conținând maximum 5% oxigen în volume, urmată de oxidare în a doua treaptă, în intervalul de temperaturi de 900 la 1070°C, prin alimentare în incinta de reacție, a unei atmosfere cu conținut de cel puțin 50% oxigen.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se supune tratării amestecul de reacție constituit din particule cu o mărime medie de 5 până la 60 μm și de preferință de 5 la 30 μm.

3. Procedeu conform reven-

dicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** se supune tratării amestecul de reacție, în care proporția de material diluant nu depășește 50% în greutate, în raport cu cantitatea de minereu de crom pe care îl conține.

4. Procedeu conform revendicărilor 1 la 3, **caracterizat prin aceea că** se alimentează în prima treaptă de tratare amestecul de reacție preîncălzit în atmosferă de oxigen, în intervalul de temperaturi cuprinse între 400 și 800°C.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, dezagregarea alcalină în prima treaptă, în incinta de reacție, se realizează la grosimi ale stratului de amestec de reacție, cuprinse între 20 și 120 cm.

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, tratarea termică în a doua treaptă a amestecului de reacție, se realizează, fără furnizarea căldurii din exterior.

7. Procedeu conform revendicărilor 1 și 6, **caracterizat prin aceea că**, în a doua treaptă de tratare, se aduce în contact gazul conținând oxigen, cu amestecul de reacție la grosimi de strat nu mai mari de 8 mm.

8. Procedeu conform revendicărilor 1 la 7, **caracterizat prin aceea că**, cele două trepte de tratare ale amestecului de reacție, se realizează de preferință într-un singur cuptor, rotativ, în care cele două zone de tratare sunt separate, în zona pentru a doua treaptă de tratare, cantitatea necesară de gaz conținând oxigen, fiind alimentată cu ajutorul unor duze uzuale, sub patul de amestec de reacție.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Barbu Mara**

Examinator: **ing. Panin Elena**

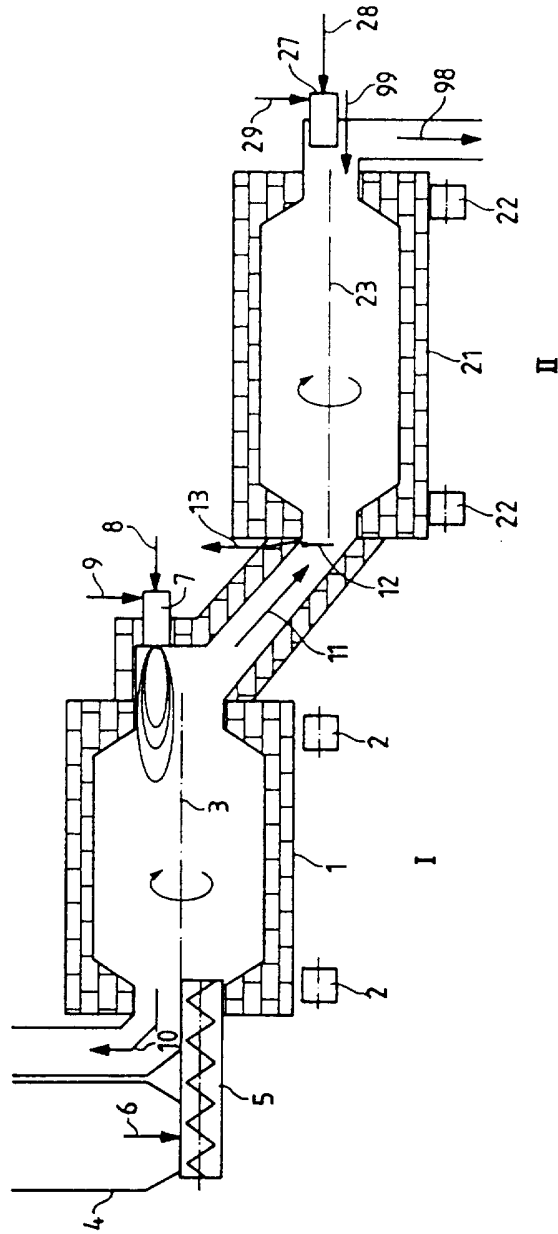


Fig.1

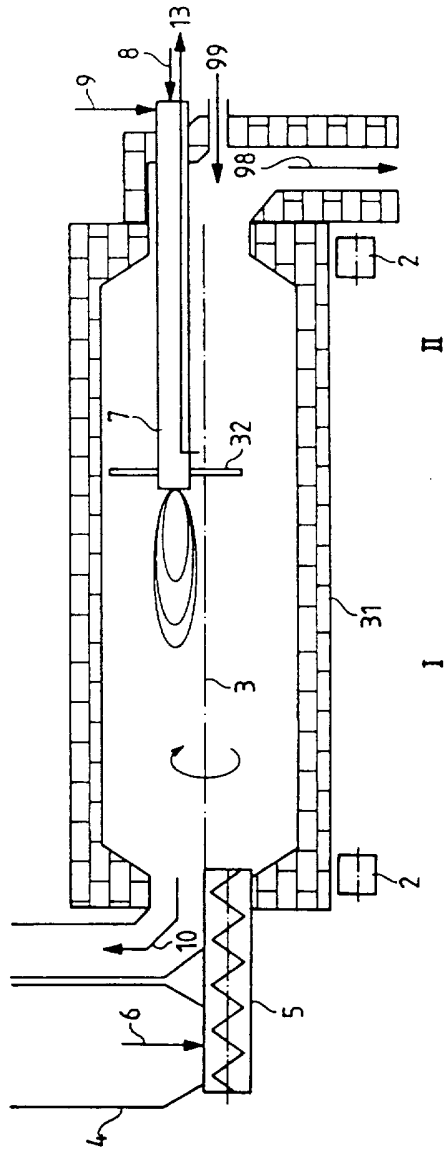


Fig. 2

111443

(51) Int.Cl.⁶ C 01 G 37/14//
C 22 B 34/32

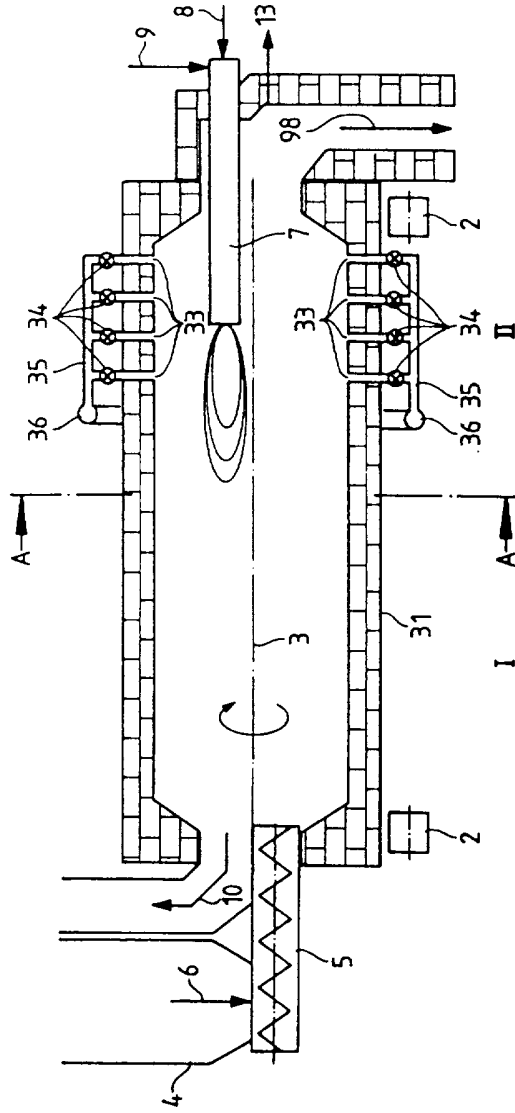


Fig. 3

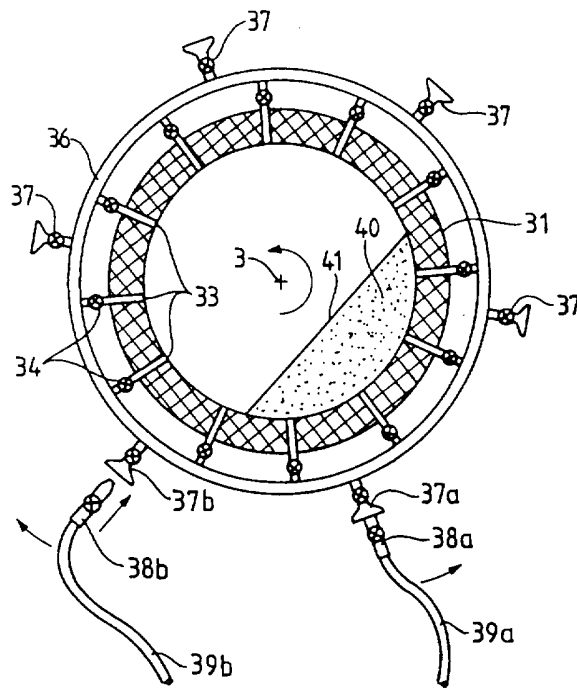


Fig. 4

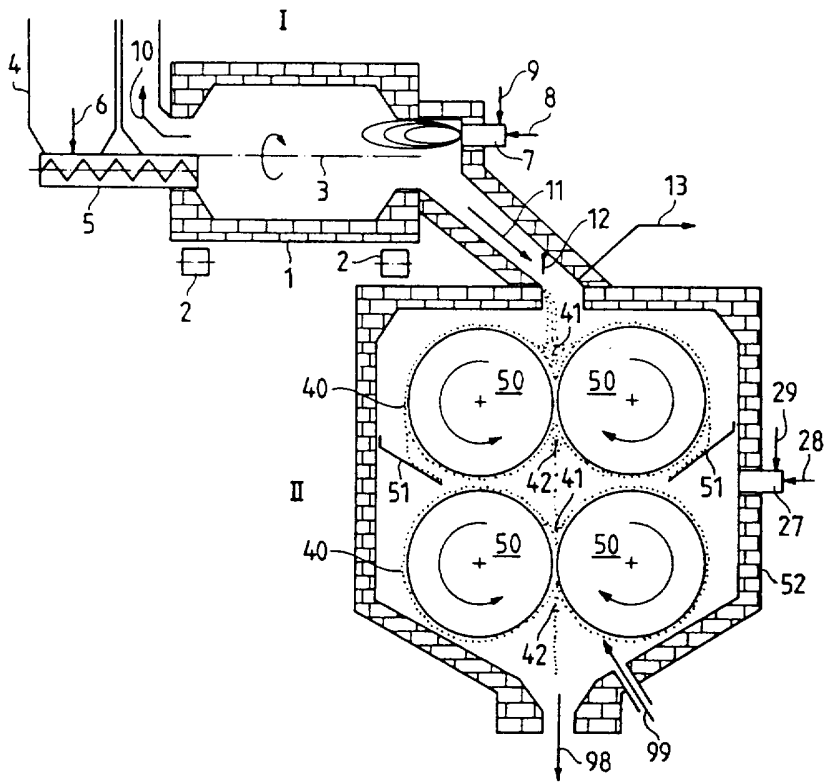


Fig.5

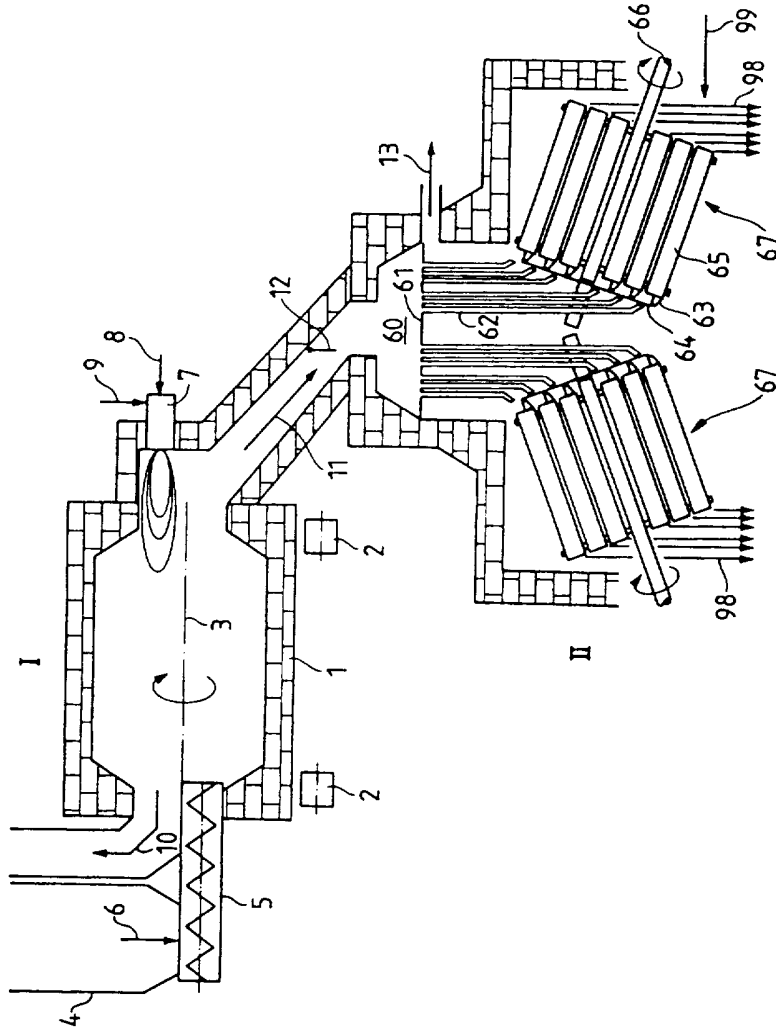


Fig.6