



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

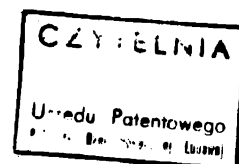
Int. Cl.³ C22B 23/02

Zgłoszono: 29.02.80 (P. 222352)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.81

Opis patentowy opublikowano: 01.03.1984



Twórcy wynalazku: Andrzej Grotowski, Jerzy Godek, Tadeusz Hendrychowski,
Stefan Zieliński, Ryszard Krukiewicz, Stanisława Górnicka

Uprawniony z patentu tymczasowego: Kombinat Górniczo-Hutniczy Miedzi
Zakłady Badawcze i Projektowe Miedzi „CUPRUM”,
Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania koncentratów niklowych

Wynalazek dotyczy sposobu segregacji krzemianowych rud niklu w celu otrzymania koncentratów niklowych.

Dotychczasowy stan techniki. Chociaż rudy krzemianowe stanowią około 75% znanych zasobów niklu to jednak eksploatowane są one jedynie w ograniczonym zakresie, a nikiel produkowany jest głównie z rud siarczkowych. Z uwagi na wyczerpywanie się rud siarczkowych podjęcie eksploatacji krzemianowych rud niklu staje się sprawą coraz bardziej nagłą. Istniejące technologie, jak proces żelrudowy, wytop kamienia, wytop żelazoniklu, ługowanie kwasem siarkowym, czy też redukcja z następującym potem ługowaniem amoniakalnym, znajdują zastosowanie jedynie w ograniczonym zakresie. Odzysk niklu z rud krzemianowych jest utrudniony przez ich złożoną mineralogię oraz dużą zmienność składu chemicznego. Występujący często brak wyraźnie określonych minerałów niklowych uniemożliwia wzbogacanie tych rud tradycyjnymi metodami przeróbki.

Przy realizacji procesu na skalę przemysłową czynnikiem determinującym opłacalność przedsięwzięcia jest konieczność bezprzeponowego ogrzewania mieszaniny halogenków, reduktora i surowca niklonośnego. Taki sposób ogrzewania powoduje jednak znaczne pogorszenie wskaźników wzbogacania w stosunku do ogrzewania przeponowego.

Ogrzewanie samej rudy w piecu bezprzeponowym a następnie prowadzenie segregacji w innym piecu, ogrzewanym przeponowo, również powoduje pogorszenie wskaźników wzbogacania. Prowadzenie ogrzewania w atmosferze utleniającej lub redukującej nie poprawia wyników. Przyczyną tego jest z jednej strony fakt, że na skutek podgrzewania tworzą się połączenia niklowe o gorszej podatności na segregację, a z drugiej strony to, że segregacja podgrzanej rudy odbywa się w warunkach niedoboru wody, niezbędnej do procesu segregacji:



Znany jest z patentu kanadyjskiego nr 965 961 sposób, w którym laterytową rudę niklu podgrzewa się w sposób bezprzeponowy w piecu obrotowym, a proces segregacji prowadzony jest w drugim piecu obrotowym po dodaniu chlorku wapnia i węgla, co w przypadku rud o wysokiej

zawartości niklu (1,65%) pozwala na osiągnięcie uzysku do 75%. W przypadku rud ubogich (0,6% Ni) sposób ten zawodzi.

Istota wynalazku. Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu przemiany trudnych rud krzemianowych niklu w rudy o dobrej wzbogacalności i oparty jest na procesie segregacji, który znalazł już zastosowanie przy przerobie trudnych rud miedzi w tak zwanym procesie TORCO (TREATMENT OF REFRACTORY COPPER ORES).

W procesie segregacji, w odróżnieniu od zwykłej redukcji in situ, atomy niklu z krzemianowej siatki krystalicznej przechodzą w stan gazowy w postaci chlorku niklu, który następnie redukuje się do niklu metalicznego, w obecności stałego reduktora i osadza się na węglu, wypełnia mikropory i pęknięcia oraz, przede wszystkim, tworzy swobodne kuliste skupienia metalu. Skupienia te osiągną wielkość od kilku angstromów do kilkudziesięciu mikronów i w tej postaci już stosunkowo łatwo mogą być wzbogacane tradycyjnymi metodami przeróbki jak flotacja lub separacja magnetyczna.

Sposób według wynalazku polega na prażeniu drobnomielonego materiału nikłonośnego, zawierającego nikiel w postaci tlenków lub krzemianów z dodatkiem 2–10% czynnika chlorującego i 0,6–3% stałego reduktora w temperaturze 950–1050°C.

Zgodnie z wynalazkiem ogrzewając rudę w dwustopniowy sposób bezprzeponowo, wstępnie rudę ogrzewa się we współprądzie przepływających gazów spalinowych oraz ostatecznie dogrzewa się w przeciuprądzie przepływających gazów spalinowych do temperatury o 20 do 50°C wyższej niż wymagana temperatura procesu segregacji i z szybkością nie mniejszą niż 400°C/min, najkorzystniej 500 do 670°C/min.

Dzięki odpowiedniemu dobraniu stosunku czynnika chlorującego do reduktora i do rudy oraz temperatury prażenia — uzyskuje się mieszaninę gazów chlorująco-redukujących, które zapewniają przebieg głównych reakcji segregacji. Uzyskaną prażonkę ochładza się do temperatury poniżej 100°C w atmosferze gazów reakcyjnych miele się ją i flotuje przy użyciu siarczanu miedzi i ksantogenu.

Sposób według wynalazku umożliwia prowadzenie procesu segregacji metodą dwustopniową w piecu ogrzewanym bezprzeponowo i reaktorze stacjonarnym z ogrzewaniem przeponowym wyrównującym ubytki cieplne. W odróżnieniu od tradycyjnego sposobu ogrzewania, w sposobie według wynalazku rudę ogrzewa się według wskazanego reżimu cieplnego, bez pogorszenia wskaźników segregacji.

Przykłady realizacji wynalazku. Poniżej podano przykłady w celu wyjaśnienia możliwości stosowania wynalazku w praktyce. W obu przypadkach stosowano krzemianową rudę nikłową o składzie chemicznym podanym w tablicy I.

T a b l i c a I
Skład chemiczny rudy niklu

Składnik	Zawartość w % wag.
Ni	0,58
SiO ₂	59,60
Fe _c	10,96
CaO	0,80
MgO	10,15
Al ₂ O ₃	3,93
strata prażenia	3,70

Skład ziarnowy badanej rudy podano w tablicy II. Do segregacji używano węgla gazowego typ 33, zmielonego poniżej 0,3 mm oraz CaCl₂ · 5H₂O.

T a b l i c a I I

Skład ziarnowy rudy niklu

Klasa mm	Wychód %	Wychód sumaryczny %
+ 0,750	6,1	6,1
+ 0,430	4,3	10,1
+ 0,300	3,9	14,0
+ 0,150	11,0	25,0
+ 0,102	4,6	29,6
+ 0,075	3,2	32,8
+ 0,044	10,1	42,9
— 0,044	57,1	57,1
N	100,0	100,0

Przykład I. Przykład ten ma na celu pokazanie jakie wskaźniki segregacji można osiągnąć w przypadku tradycyjnego sposobu ogrzewania. Rudę, o składzie chemicznym jak w tablicy I, i o uziarnieniu jak w tablicy II, zgrudkowano na talerzu grudkującym na grudki o wielkości 3–6 mm. Dodatek wody 15% wagowo. Zgrudkowaną rudę podawano do pieca obrotowego 2 z kierunku W zaznaczonego na rysunku strzałką przerywaną w sposób przeciwpądowy, w stosunku do przepływających gazów, to jest od końca komory odciągowej 1 (patrz rysunek). Rudę nagrzewano w tradycyjnym piecu obrotowym 2 z palnikiem 6 na gaz miejski do temperatury o 20–50°C wyższej od temperatury procesu segregacji. Właściwy proces segregacji zachodził w reaktorze 8, po dodaniu mieszaniny $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i węgla, podajnikiem śrubowym 7, który był ogrzewany przeponowo w celu wyrównania strat cieplnych. Dodatki do segregacji to jest chlorek wapnia w ilości 10% i węgiel 1,5%, podawano podajnikiem śrubowym 7. W reaktorze utrzymywano temperaturę 1000°C. Szybkość dosypywania grudek z pieca obrotowego i spuszczenie prażonki były tak dobrane, że materiał przebywał w reaktorze w temperaturze 1000°C przez okres jednej godziny. Po tym okresie czasu materiał przesuwiał się do intensywnie chłodzonego kanału 9, skąd poprzez zamknięcie 10 wypuszczony był do wanny chłodzącej 11 wypełnionej wodą. Następnie prażonkę domielono na mokro i flotowano przy użyciu siarczanu miedzi α -terpineolu i ksantogenu. Wyniki flotacji frakcjonowanej podano w tablicy III.

T a b l i c a I I I

Wyniki flotacji prażonki segregacyjnej ogrzewanej tradycyjnie

Produkt	Wychód %	Zawartość Ni %	Uzysk %
Koncentrat	8,4	3,15	32,9
Półprodukt	9,1	1,36	48,4
Odpady	82,5	0,50	51,6

Przykład II. Używano rudy i odczynników takich samych jak w przykładzie pierwszym, natomiast proces prowadzono w aparaturze, przedstawionej na rysunku, zmodyfikowanej o dodanie leja zasypowego 5 z rynną 3. Zgrudkowaną rudę, poprzez lej zasypowy 5, podawano do pieca 2 rynną 3 umieszczoną współpądowo do przepływających gazów, w wyniku czego następowało wstępne ogrzewanie materiału. Następnie materiał spadał na wymurówkę pieca 2 i przesuwając się w kierunku wylotu nagrzewał się przeciwpądowo do temperatury o 20–50°C wyższej niż temperatury procesu segregacji, to jest w tym przypadku 1020–1050°C. Materiał osiągał tę temperaturę w

ciągu 2–2,5 minuty. Tak szybkie ogrzewanie zapewniał palnik 6 na gaz miejski o dużej wydajności cieplnej. Właściwy proces segregacji zachodził w reaktorze 8, po dodaniu mieszaniny $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i węgla, podajnikiem śrubowym 7. Wsad po przereagowaniu spadał do niższej nie ogrzewanej części reaktora a następnie do intensywnie chłodzonego kanału 9, skąd wypuszczany był do wanny chłodzącej 11 poprzez zamknięcie 10. Takie rozwiązanie reaktora zapewnia chłodzenie prażonki bez dostępu powietrza, co uniemożliwia jej utlenienie.

Następnie prażonkę flotowano, po uprzednim domieleniu, otrzymując wyniki zamieszczone w tablicy V.

T a b l i c a V

Wyniki flotacji prażonki segregacyjnej, ogrzewanej nową metodą

Produkt	Wychód	Zawartość Ni	Uzysk
Koncentrat	7,0	8,79	73,8
Półprodukt	7,4	0,39	3,5
Odpady	85,6	0,22	22,7

Ponieważ ruda ogrzana jest do temperatury wyższej niż wymagana dla procesu segregacji, stąd zapotrzebowanie ciepła przez reaktor jest niewielkie, tak, że można tu również zastosować tradycyjny palnik na gaz, ropę czy też miał węglowy. Stosunkowo niewielka ilość gazów spalinowych, tylko w nieznacznym stopniu zakłóci przebieg procesu.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania koncentratów niklowych przez segregację krzemianowych rud niklu z dodatkiem 1,5% węgla, 10% $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 1000°C przez okres jednej godziny, **znamienny tym, że ogrzewając rudę w dwustopniowy sposób bezprzeponowo wstępnie rudę ogrzewa się we współprądzie przepływających gazów spalinowych oraz ostatecznie dogrzewa się w przeciwprądzie przepływających gazów spalinowych do temperatury o 20 do 50°C wyższej niż wymagana temperatura procesu segregacji i z szybkością nie mniejszą niż $400^\circ\text{C}/\text{min.}$, najkorzystniej 500 do $670^\circ\text{C}/\text{min.}$**

