

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 120788

Int. Cl. C 01 g 31/00 kl. 12n-31/00

Patentsøknad nr. 3953/68 Inngitt 5.X 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 22.IV 1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 7.XII 1970

Prioritet begjært fra: 20.X 1967 USA,
nr. 676703

Union Carbide Corporation,
270 Park Avenue, New York, N.Y., USA.

Oppfinner: Robert Amos Hard, 1115 Escarpment Drive,
Lewiston, N.Y., USA.

Fullmektig: A/S Bryns Patentkontor Harald Bryn.

Fremgangsmåte til gjenvinning av vanadium fra
vanadiumholdige malmer.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til gjenvinning av vanadium fra vanadiumholdige malmer. Mer spesielt angår oppfinnelsen en forbedret vanadium-gjenvinningsprosess av "saltröstings"-typen.

Det er kjent å gjenvinne vanadiumforbindelser fra vanadiumholdig malm ved å blande salt, natriumklorid, med findelt malm, vanligvis i området fra 100 til 200 gram per kilo, for å tilveiebringe en fast masse inneholdende vannoppløselige vanadiumforbindelser. Denne masse utlutes deretter med vann hvorved opptil 50% av det vanadium som finnes i malmen, gjenvinnes i oppløsning. Den resulterende oppløsning behandles deretter ved hjelp av kjente teknikker for å ut-

Kfr. kl. 40a-55/00

felle vanadiumet som gjenvinnes som vanadiumoksyd.

Selv om den saltröstingsprosessen som nå anvendes gir et godt vanadiumutbytte, vil det ved kommersiell drift i stor målestokk hver dag ugjenkallelig gå tapt flere tusen kilo vanadium i den kasserte malm-avgang.

Det er derfor et formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en forbedring ved saltröstings-metoden for gjenvinning av vanadium hvorved øket vanadiumgjenvinning oppnåes.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til gjenvinning av vanadium fra vanadiumholdige malmer, hvor findelt vanadiummalm gjennombløtes i en konsentrert oppløsning av natriumklorid, hvoretter den gjennombløtte malm tørkes for å gi en blanding av natriumklorid og vanadiummalm; den således tilveiebragte blanding røstes for å oppnå en masse inneholdende en vannoppløselig vanadiumforbindelse, og denne massen utlutes for å gjenvinne vanadiumforbindelsene.

Ved hjelp av foreliggende oppfinnelse kan all malm som lar seg anvende i saltröstingsteknikken, behandles med fordel. Tabell I nedenunder viser forskjellige malmer fra Arkansas og malmsammensetningene.

Tabell I
Sammensetning - vektprosent *

<u>V₂O₅</u>	<u>Fe₂O₃</u>	<u>FeO</u>	<u>SiO₂</u>	<u>Al₂O₃</u>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>
0.6-3.4	4-21	0.-1.6	22-62	12-25	0.6-3.9	0.5-11
1.2-1.7	10-21	0.-0.8	54-66	5-7	0.1-1.8	0.1-0.9
2.0-4.5	26-32	Ingen	24-32	15-18	3-6	0.10

* Materialbalansen tilsvarer tap ved gløding (fuktighet).

Ved en spesiell utførelse av oppfinnelsen blir den vanadiumholdige malm findelt, f.eks. fra 0.84 til 0.15 mm og de finkornede partiklene gjennombløtes i en konsentrert natriumkloridoppløsning i et lengre tidsrom, slik at ved påfølgende tørking av den gjennombløtte malm vil massen inneholder minst 14 vektprosent natriumklorid. Oppløsninger inneholdende minst 300 g NaCl per liter er egnet for dette formål. Dette kan oppnåes ved å neddykke den findelte malmen i en kokende konsentrert natriumkloridoppløsning i en time eller mer hvoretter den flytende fasen gjenvinnes og den gjennombløtte massen tørkes.

Det er funnet at den findelte malmen vil absorbere opp til ca. 45% av sin vekt av oppløsningen. Den gjennombløtte malmen inneholder således ca. 16-18 vektprosent natriumklorid når den har opptatt ca. 45%

av en mettet oppløsning. Den faste massen inneholder etter tørking natriumklorid i intim kontakt med vanadiummalmen og behandles ved røsting, f.eks. i området fra ca. 750° til 900°C ved å følge den praksis som anvendes i den tidligere kjente saltrøstingsteknikk. Etter røstingen utlutes massen med vann idet også her de konvensjonelle metoder benyttes og vanadiumforbindelsene gjenvinnes.

Analysen har vist at det ved utførelse av foreliggende oppfinnelse oppnåes vanadiumgjenvinninger av en størrelsesorden på 90%. Dette er en betydelig forbedring i forhold til den vanlige gjenvinningsmengde på ca. 80% og når det taes i betraktning at en slik forbedret gjenvinning ved kommersielle operasjoner praktisk talt halverer det daglige tap på flere tusen kilo vanadium, blir nyttevirkningen av oppfinnelsen åpenbar.

I en ytterligere utførelse av oppfinnelsen, gjennombløtes den findelte malmen i kalde natriumkloridoppløsninger, dvs. under kokepunktet, for å oppnå det ønskede saltinnhold i malmen. Bruken av kalde saltoppløsninger krever en lengre gjennombløtningstid og de oppnådde saltinnhold er ikke riktig så høye som ved bruk av kokende oppløsninger. Ved utførelsen av foreliggende oppfinnelse kan saltinnholdet i malmen innstilles til den ønskede verdi ved å variere gjennombløtningstiden, dvs. ved å bruke korte gjennombløtningstider for å oppnå lavere innhold. Konsentrasjonen av saltoppløsningen kan også varieres for å tilveiebringe forskjellige sluttelige saltinnhold. Som oftes er det imidlertid foretrukket å anvende mettede natriumkloridoppløsninger (39.8 g NaCl per 100 g H_2O ved 100°C), fordi slike oppløsninger, ved lett oppnåelige innhold på ca. 40%, gir ca. 160 g per kilo malm i tørket tilstand, og denne mengde er godt egnet til saltrøstingsmetoden.

Mens den gjennombløtte malm kan tørkes før røsting ved utførelsen av oppfinnelsen, er det av og til fordelaktig å tørke den gjennombløtte malmen i løpet av røstingen, eller ved hjelp av en oppvarming like før røstingstrinnet.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel 1

200 g vanadiumholdig malm fra gruver i Arkansas, ble findelt til en kornstørrelse på 0.15 mm eller mindre. Sammensetningen av malmen var som følger:

1.3%	V_2O_5	1.5%	CaO
8 %	Fe_2O_3	0.5%	MgO
60 %	SiO_2	6 %	Tap ved gløding (fuktighet)
23 %	Al_2O_3		

Malmen ble plasert i en 100 ml's kolbe sammen med 500 ml av en mett (25°C) oppløsning av natriumklorid og kokt under tilbakeløp med kontinuerlig omrøring i 2 timer. Det oppnådde filtrat utgjorde 415 ml og inneholdt mindre enn 0.01 g per liter av vanadium. Den gjenombløtne malmen ble tørket ved 110°C i omtrent 12 timer og ved slutten av denne periode inneholdt den 13.5 g NaCl per 100 g malm. Dette materialet ble deretter røstet i en silisiumdioksydskål (10 x 15 x 2.5 cm) i to timer ved 810°C og deretter luftavkjølt. Det røstede materialet ble utlutet med vann ved 80°C i en time. En analyse viste at 88.2% av vanadiumet i malmen var gjenvunnet.

Eksempel 2

I alt vesentlig samme metode som angitt i eksempel 1 ble benyttet med unntagelse av at gjennombløtningen foregikk i løpet av 6 timer. Etter tørking inneholdt malmen ca. 25 g NaCl per 100 g malm, (ekvivalent med ca. 250 g per kilo) og den sluttlige vanadiumgjenvinning var 94%.

Gjentatte undersøkelser ved bruk av i alt vesentlig tørre blandinger av natriumklorid og findelt malm, ga ikke en gjenvinning på mer enn 80-85% ved bruk av en 14% tilsetning av NaCl, og 90% ved bruk av en NaCl-tilsetning på 25-30%.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til gjenvinning av vanadium fra vanadiumholdig malm ved røsting av en blanding av vanadiummalm og natriumklorid for dannelse av en masse inneholdende en vannoppløselig vanadiumforbindelse og deretter utlutning av massen for å gjenvinne vanadiumforbindelsene, k a r a k t e r i s e r t v e d at det tilveiebringes en blanding av vanadiummalm og natriumklorid ved gjennombløtning av findelt vanadiummalm i en konsentrert oppløsning av natriumklorid og tørking av den gjenombløtne malm.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at findelt vanadiummalm gjenombløtes i en kokende mett oppløsning av natriumklorid.

Anførte publikasjoner:

Tysk patent nr. 733.560 (40a-55/00)

U.S. patent nr. 3.210.151 (23/320)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 48, Vanadium A 1, 8. opplag, Weinheim 1968, side 241, avsnittet: "Für V-haltige Magnetite. Ostanmäki-Verfahren".