

Warszawa, 20 lipca 1935 r.

URZĄD PATENTOWY

C 22 b 55/100



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21640.

Kl. 40 a, ~~46/40~~
55/100

Nicolaus Wark
(Soureth-Heerlen, Niderlandy).

Sposób otrzymywania wanadu, zawartego w surówce.

Zgłoszono 13 grudnia 1933 r.

Udzielono 12 czerwca 1935 r.

Pierwszeństwo: 14 grudnia 1932 r. dla zastrz. 1—3; 22 maja 1933 r. dla zastrz. 4—6 (Niemcy).

W większości rud, przetapianych w wielkich piecach, zawarte są domieszki wanadu, który następnie przechodzi do surówki. Tak więc np. surówka, wytworzona z rudy, zależnie od przyprawienia oraz od warunków procesu, zawiera 0,10 do 0,25% wanadu, surówka zaś, otrzymana z rud północnych, wykazuje zawartość wanadu, dochodzącą do 1%. Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób, umożliwiający odzyskiwanie większej części wanadu, zawartego w surówce, poprzez żużel, tak iż żużel ten można gospodarczo znanymi sposobami przerabiać na żelazo-wanad albo inne związki wanadowe.

Wynalazek opiera się na spostrzeżeniu, że przebieg reakcji chemicznych w kąpielach metalowych zależy w dużym stopniu od

ciepłych, fizycznych i chemicznych właściwości ich żużli, a pewne reakcje dają się wogóle przeprowadzić tylko pod zupełnie określonymi żużlami. Jeśli produkt reakcji nie może być pochłonięty i związany przez żużel bardzo reaktywny, rzadko-płynny oraz posiadający odpowiedni skład, to podlega on w swym nietrwałym stanie równowagi niebezpieczeństwu powrotu do kąpeli pod działaniem innych składników kąpeli.

Dzięki dużemu powinowactwu do tlenu, wynikającemu z położenia wanadu w okresowym układzie pierwiastków, wanad, zawarty w surówce, ulega w znacznym stopniu utlenieniu na bezwodnik kwasu wanadowego. Tego znanego zjawiska nie można było wyzyskać dotychczas całkowicie do odzyski-

wania wanadu, zawartego w surowym żelazie, wskutek tego, że nie uwzględniano zupełnie pozostałych warunków, związanych z wiązaniem bezwodnika kwasu wanadowego. Jeśli nawet, jak to już proponowano, surówkę, zawierającą wanad, poddać krótkiemu procesowi świeżenia w kwaśno lub zasadowo wyprawionym konwertorze, a wytworzony żużel odciągnąć przed dalszym świeżeniem, to żużel ten może zawierać zaledwie niewielkie ilości bezwodnika kwasu wanadowego, a to wskutek tego, że żużel nie był przygotowany do wchłonięcia go. Według znanego prawa w obecności kilku składników w roztworze, przy jednakowych ich udziałach ilościowych, zachodzi zawsze ta reakcja i tworzy się ten związek, przy którego powstawaniu wydzieli się najwięcej ciepła. Podczas świeżenia surówki, zawierającej wanad, tworzy się więc najpierw tlenek wanadowy V_2O_5 , a prawie równocześnie albo zaraz potem spala się również krzem, zawarty w surówce, na SiO_2 . Jeśli żużel fryszerski nie jest odpowiednio przygotowany, a więc jeśli nie jest rzadko-płynny i zdolny do reakcji, czyli dość zasadowy, to obecne zasady, jak CaO , MnO i inne, wskutek swego dużego powinowactwa do żużla zostają szybko i całkowicie związane przez SiO_2 tak, iż tlenek wanadowy, niezwiązany i nietrwały, zostaje rozszczepiony krzemem kąpieli metalowej, a wanad przy jednoczesnym spalaniu krzemu na SiO_2 przechodzi zpowrotem do kąpieli surówkowej. A więc taki nieprzygotowany żużel fryszerski może zawierać tylko niewielkie ilości związanego wanadu i wskutek tego nie nadaje się do odzyskiwania go.

Zgodnie z wynalazkiem, opierając się na powyższym fakcie, do surówki, zawierającej tlenek wanadowy, przed rozpoczęciem utlenienia wanadu na bezwodnik kwasu wanadowego dodaje się zdolnego do reakcji i rzadko-płynnego żużla, np. żużla, którego zasady między innymi tworzą związki sodu albo potasu. Żużel ten w swej postaci cie-

kłej dzięki swej znacznej zasadowości jest zdolny, praktycznie biorąc, do całkowitego związania tworzącego się bezwodnika kwasu wanadowego. Odciąga się go po całkowitem utlenieniu wanadu, a proces świeżenia prowadzi się wtedy dalej na nowo pod normalnym żużlem. W ten sposób otrzymuje się żużel fryszerski, z którego, przy jego wysokiej zawartości wanadu, można łatwo odzyskać ten metal. Jako zasady, obok Na_2O i K_2O , można również stosować inne materiały o podobnym działaniu, jak np. MnO . Aby zapobiec niepotrzebnemu powstawaniu dużych ilości żużla o stosunkowo niewielkiej zawartości wanadu, wskutek rozpoczynającego się praktycznie równocześnie ze spalaniem wanadu spalania krzemu, oraz uniemożliwić powracanie wanadu już zżużlowanego do kąpieli, dobrze jest surówkę, przeznaczoną do obróbki, podświeżyć uprzednio w celu utlenienia krzemu pod żużlem, zawierającym dużo krzemionki, a wytworzoną krzemionkę odciągnąć przez związanie jej z wapnem albo z zasadami metali. Dopiero po odciągnięciu kwaśnego żużla początkowego, zawierającego praktycznie wszystek krzem, uskutecznia się krótkie świeżenie wanadowe pod wymienionym zasadowym i rzadko-płynnym żużlem, a po jego usunięciu — wykończanie ładunku ewentualnie ze stosowaniem dalej żużla początkowego. Proces odbywa się wtedy w trzech fazach. Jeśli ma się do rozporządzenia, dzięki odpowiedniemu prowadzeniu procesu wielkopiecowego, jako materiał wyjściowy surówkę, ubogą w krzem, to świeżenie krzemowe jest zbędne, ładunek wtedy można z powodzeniem przedmuchiwać bezpośrednio na wanad. Ponadto jakość surówki ma znaczenie o tyle, że wyższa zawartość manganu w żelazie przy przedmuchiwaniu już zgóry sprzyja powstawaniu żużla zasadowego i rzadko-płynnego. Odpowiednią zawartość MnO , warunkującą zasadowość i stopień płynności żużla, można więc otrzymać bezpośrednio z surówki albo wytworzyć przez dodanie do żużla

rud manganowych lub żużli manganowych.

Jeśli przygotowany żużel, przed spustem z wielkiego pieca, wprowadzić bezpośrednio do panwi, przeznaczonej na surówkę, to podczas zlewania do panwi wanad zostaje utleniony tlenem powietrza i wchłonięty przez żużel. To utlenienie wanadu można przyspieszyć, wprowadzając do surówki dostateczną ilość tlenu w inny sposób. W ten sposób można z surówki jeszcze w panwi odciągnąć większą część zawartego w niej wanadu i tak wzbogacić żużel bezwodnikiem kwasu wanadowego, że nadaje się on już do dalszej obróbki. Utlenianie wanadu w surówce zgodnie z wynalazkiem powinno się odbywać podczas spuszczenia surówki z wielkiego pieca albo przez zastosowanie większej wysokości spadku jej strumienia albo przez doprowadzenie powietrza, wzbogaconego tlenem, lub pary, albo też przez wprowadzenie do panwi, przeznaczonej na surówkę, łatwo dających się zredukować rud lub materiałów, wydzielających tlen. We wszystkich tych przypadkach rozpoczynające się wtedy utlenianie się wanadu jest przyspieszane przez zdolny do reakcji żużel, pokrywający żelazo, a wytworzony produkt utlenienia zostaje szybko związany. Aby osiągnąć możliwie duże stężenie wanadu w żużlu, należy dbać o to, żeby żużel nie ulegał rozcieńczeniu żużlem wielkopieczowym, porwanym podczas spuszczenia, albo żużlem, wytworzonym z wyprawy panwi.

W procesach świeżenia, np. w znanych procesach świeżenia powietrzem, można wykonywać wszystkie stadja świeżenia wanadowego według wynalazku w jednym i tym samym urządzeniu. Z drugiej strony jednak świeżenie wanadowe można również skutecznie oddzielić. Proces odbywa się wtedy jak niżej.

Surowe żelazo, podświeżone i odkrzemione, zlewa się w celu odzyskiwania wanadu z fryszownika wstępnego do utrzymywania w pogotowiu rzadko-płynnego i zasado-

wego żużla, stosowanego w procesie według wynalazku. Jeśli tlenu, rozpuszczonego w kąpieli metalowej, nie wystarcza do utlenienia wanadu, to do ciekłego żużla wprowadza się odpowiednie dodatki tlenków metali. Przy mocnym zmieszaniu metalu z żużlem następuje szybkie utlenienie wanadu, zawartego w surówce, obecnym tlenem oraz chciwe pochłanianie bezwodnika kwasu wanadowego przez rzadko-płynny i wysoko-zasadowy żużel. Po odciągnięciu tego żużla surówkę, uwolnioną od wanadu, można dalej podać w znany sposób procesowi świeżenia.

Czas trwania świeżenia wanadowego pod mocno-zasadowym i rzadko-płynnym żużlem jest różny w poszczególnych procesach świeżenia. Świeżenie surówki na wanad można zgodnie z wynalazkiem skutecznie przed przejściem przez mieszalnik albo po przejściu, w specjalnej panwi, w kwaśnym lub zasadowym konwentorze, w piecu Siemens'a-Martin'a albo w piecu elektrycznym. Proces świeżenia można również przenieść do mieszalnika. Sposób według wynalazku umożliwia zawsze całkowite (praktycznie biorąc) odzyskanie wanadu, zawartego w surowym żelazie. Wzbogacony żużel, oprócz przeróbki na wanad albo jego związki, daje się jeszcze stosować bezpośrednio do wytwarzania stopów, np. stali.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania wanadu, zawartego w surówce, przez żużlowanie utlenionego wanadu, znamienne tem, że do surowego żelaza, zawierającego wanad, przed utlenianiem wanadu albo podczas utleniania go dodaje się mocno zasadowego rzadko-płynnego żużla, który po skończonym utlenieniu wanadu jest usuwany z kąpieli żelaznej i przerabiany dalej na wanad albo jego związki.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tem, że stosuje się żużel, zawierający, jako zasady, związki sodowe lub potasowe albo

materiały, zawierające MnO i inne, które przy znacznej zasadowości zachowują jego rzadko-płynność.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamieny tem, że przy spuszczeniu surówki z wielkiego pieca wprowadza się żużel do panwi surówkowej, przyczem utlenianie surówki, zawierającej wanad, przyspiesza się albo przez zwiększenie wysokości spadku przy spuszczeniu, albo przez doprowadzenie powietrza, wzbogaconego tlenem, lub pary, albo przez dodanie rud, łatwo się redukujących, lub materiałów, wydzielających tlen.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że surówkę, zawierającą wanad, uwalnia się najpierw od zawartego w niej krzemu pod żużlem, zawierającym krzemionkę, następnie, po usunięciu początkowego kwaśnego żużla, świeży się dalej na wanad pod mocno zasadowym i rzadko-

płynnym żużlem, a po odciągnięciu żużla, zawierającego wanad, świeży się ostatecznie i przerabia dalej.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tem, że odkrzemione żelazo surowe, w celu świeżenia wanadowego, zlewa się do utrzymywanego w pogotowiu rzadkopłynnego i wysoko zasadowego żużla, a po usunięciu wanadu i odciągnięciu żużla, zawierającego wanad, świeży się dalej w znany sposób.

6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tem, że do utrzymywanego w pogotowiu ciepłego żużla, w celu utlenienia wanadu, dodaje się tlenków metali albo innych materiałów, przyspieszających utlenianie.

Nicolaus Wark.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.