



C 22 c 35/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 43106

Feliks Olszak

Kraków, Polska

Zygmunt Osika

Kraków, Polska

Jerzy Wolny

Kraków, Polska

Kl. 18b, 21/01

406,35/00
~~126,5/06~~

Sposób przerabiania żużla martenowskiego

Patent trwa od dnia 3 listopada 1958 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerabiania żużla martenowskiego celem odzyskania zawartego w nim manganu, żelaza i fosforu.

Zużel martenowski mimo że zawiera szereg cennych składników nie znajduje w zasadzie zastosowania przemysłowego i z tego też względu uważany jest jako produkt odpadowy, nie nadający się do dalszej przeróbki technicznej.

Istnieje wiele sposobów przerabiania żużla martenowskiego, niemniej jednak nie dają one pełnego odzysku zawartych w nim składników, a poza tym są to sposoby kosztowne i dlatego nie stosowane na skalę przemysłową.

Sposób według wynalazku usuwa wady dotychczasowych metod i jest od nich znacznie tańszy.

Typowy skład żużla martenowskiego zawiera 4—11% tlenku manganawego MnO , 15—22% tlenku żelazawego FeO , 1,5—3% pięciotlenku fosforu P_2O_5 , 18—24% krzemionki SiO_2 , 35—45% tlenku wapnia CaO , 3—6% tlenku glinu Al_2O_3 oraz 6—8% tlenku magnezu MgO . Z żużla o powyższym lub podobnym składzie chemicznym można otrzymać na skalę techniczną stop, zawierający około 90% żelaza, około 6,5% manganu i około 1,5% fosforu. Ponadto sposobem według wynalazku otrzymuje się chlorek manganawy $MnCl_2$ oraz niewielkie ilości chlorku żelazowego $FeCl_2$, z których następnie można uzyskać mangan metaliczny oraz żelazo, nadające się do procesów metalurgicznych.

Sposób według wynalazku polega na odpo-

wiedząc przygotowaniu mieszaniny żużla, a następnie poddaniu jej prażeniu w odpowiednio wysokiej temperaturze.

Przygotowanie mieszaniny polega na dokładnym wysuszeniu żużla martenowskiego w temperaturze około 150°C przez okres 2–3 godzin zależnie od stopnia wilgotności żużla, przy czym suszenie nie wymaga żadnych specjalnych urządzeń. Do wysuszonego żużla dodaje się 3–5% rozdrobnionego węgla, który w procesie prażenia spełnia rolę reduktora oraz 20–25% bezwodnego chlorku wapnia CaCl_2 jako czynnika chlorującego według proporcji:

$$\frac{\text{kg CaCl}_2}{\text{kg (Fe + Mn)}} = 1,2$$

gdzie (Fe + Mn) równa się sumie zawartości tych składników w żużlu.

Tak przygotowana mieszanina stanowi wsad, który następnie poddaje się dokładnemu rozdrobnieniu oraz wymieszaniu w znanym młynie kulowym, przy czym średnica rozdrobnionych ziarn nie powinna przekraczać 3 mm.

Wsad umieszcza się w znanym lecz nie używanym do tej pory i do tego celu piecu elektrycznym oporowym o wyłożeniu węglowym, do którego podłączono aparaturę, stanowiącą układ zamknięty.

Układ zamknięty aparatury, bezwzględnie potrzebnej do przebiegu procesu odzyskowego, przedstawia fig. 1.

Komora reakcyjna 1 pieca elektrycznego oporowego połączona jest z aparaturą odpowiednimi rurowymi przewodami 2, z kondensatorem 3, odpylaczem 4, pompą 5 oraz z oddleniaczem 6, którego wlot wchodzi do komory 1.

Zastosowanie pieca elektrycznego oporowego do przerobienia żużla martenowskiego według wynalazku w przeciwieństwie do innych znanych pieców elektrycznych np. łukowych, pozwala na utrzymanie w komorze reakcyjnej 1 optymalnej i stałej temperatury w granicach np. 1330–1440°C, która jest bezwzględnie potrzebna dla właściwego przebiegu reakcji chemicznych. Jako elementy grzejne stosowane są opory węglowe.

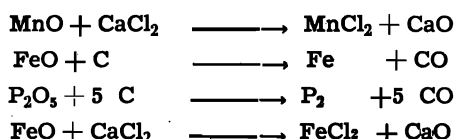
W komorze reakcyjnej 1 wsad poddaje się prażeniu w temperaturze 1300–1500°C przez okres 30–60 minut, co zależy od ilości wsadu i szybkości przepływu gazów transportowych. Przepływ gazów transportowych powoduje pompa 5. Gazy transportowe, krążące w zam-

kniętym układzie jak na fig. 1 charakteryzują się tym, że nie zawierają w swym składzie wolnego tlenu, skutkiem czego w komorze 1 panuje zawsze atmosfera redukująca. Gazy transportowe przenoszą lotne produkty reakcji, a mianowicie pary chlorku manganowego MnCl_2 i chlorku żelazowego FeCl_2 z komory reakcyjnej 1 do kondensatora 3.

Niepożądanemu zetknięciu się lotnych par MnCl_2 i FeCl_2 z tlenem, który by ewentualnie dostał się do gazu transportowego na skutek nieszczelności układu (dzikie powietrze) zapobiega oddleniacz 6, zawierający koks nagrany do temperatury 800–900°C, w którym tlen wiąże się według reakcji:



W czasie prażenia, które odbywa się w atmosferze redukującej powstają trzy fazy, a mianowicie faza lotna zawierająca lotne pary MnCl_2 i FeCl_2 , faza żużlowa zawierająca głównie SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , i CaCl_2 oraz faza metaliczna, do której przechodzi prawie w całości żelazo, znaczna ilość fosforu oraz reszta manganu. Przebieg głównych reakcji chemicznych przedstawia się następująco:



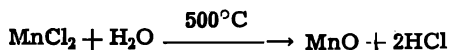
Reakcja pierwsza, druga i czwarta przebiega równolegle z tym, że szybkość przebiegu reakcji drugiej jest większa od szybkości przebiegu reakcji czwartej, skutkiem czego faza lotna zawiera głównie MnCl_2 oraz niewielkie ilości FeCl_2 .

Na skutek zamkniętego obiegu gazu transportowego pary MnCl_2 i FeCl_2 zostają usunięte z komory reakcyjnej 1 do kondensatora 3, gdzie osadzają się w postaci krystalicznej. Zredukowane żelazo skutkiem nawęglenia topi się stosunkowo łatwo i spływa na dno komory reakcyjnej 1, wypłukując po drodze fosfor oraz część zredukowanego manganu.

Przy podniesieniu koncentracji żelaza do 30% we wsadzie w przeliczeniu na FeO następuje praktycznie całkowite usunięcie fosforu z żużla i rozpuszczenie go w płynnym żelazie. W wyniku przerobienia żużla martenowskiego sposobem według wynalazku otrzymuje się następujące produkty: destylat chlorkowy

$MnCl_2$, do którego przechodzi 50—70% Mn zawartego w żużlu, stop żelaza, zawierający około 6,5% manganu, prawie całkowitą ilość fosforu i żelaza zawartego we wsadzie oraz żużel bez zawartości tych trzech składników.

Z otrzymanego tym sposobem destylatu chlorkowego $MnCl_2$ można uzyskać znanymi sposobami koncentrat manganu o dużej czystości według reakcji:



względnie metodą elektrolityczną mangan metaliczny. Otrzymany również tym sposobem stop żelaza może mieć duże zastosowanie do niektórych procesów metalurgicznych, np. jako dodatek stopowy do odlewów cienkościennych.

Przykład: do 100 kg żużla martenowskiego wysuszonego w temperaturze około $150^{\circ}C$ i zawierającego w swym składzie m. in. 20,01% Fe, (które w przeliczeniu na FeO wynosi 25,8%) oraz 5,13% $MnO = 3,97\%$ Mn dodaje się 28,8 kg bezwodnego chlorku wapnia $CaCl_2$ oraz 3 kg rozdrobnionego węgla, po czym całą mieszaninę poddaje się dokładnemu rozdrobnieniu i wymieszaniu w młynie kulowym. Tak przygotowany wsad umieszcza się w komorze reakcyjnej elektrycznego pieca oporowego i poddaje się prażeniu w temperaturze $1440^{\circ}C$ przez okres 40 minut. Prażenie odbywa się w atmosferze redukującej, w której powstają fazy lotna, metaliczna oraz żużlowa. Tworzące się w komorze reakcyjnej pary $MnCl_2$ i $FeCl_2$ unoszone są przez gaz transportowy do kondensatora, gdzie osadzają się w postaci kryształków, natomiast łatwo redukujące się żelazo metaliczne spływa na dno komory reakcyjnej, wypłukując z żużla fosfor i część zredukowanego manganu. W wyniku przebiegu reakcji otrzymuje się z podanej ilości żużla około 6,5 kg $MnCl_2$, około 21,3 kg

stopu żelaza o zawartości około 90% Fe, około 6,5% Mn i około 1,5% P oraz około 100 kg żużla bez zawartości manganu, żelaza i fosforu.

Zasadniczymi produktami reakcji odzyskowych jest stop Fe-Mn-P oraz technicznie czysty chlorek manganawy $MnCl_2$ z niewielką domieszką chlorku żelazawego $FeCl_2$. Chlorek manganawy poddany dalszym znanym reakcjom chemicznym daje mangan metaliczny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerabiania żużla martenowskiego, znamienny tym, że do żużla martenowskiego dodaje się 3—5% rozdrobnionego węgla oraz 20—25% bezwodnego chlorku wapnia, po czym mieszaninę dokładnie się rozdrabnia i miesza w znanym młynie kulowym, całość zaś poddaje się prażeniu w znanym piecu elektrycznym.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że dla przeprowadzenia w komorze reakcyjnej (I) reakcji chemicznych, wymagających optymalnej i stałej temperatury w granicach np. $1380—1440^{\circ}C$, używa się pieca oporowego o wyłożeniu węglowym, w którym elementami grzejnymi są opory węglowe.
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że w wypełnionym rozgrzanym węglem znanym odtleniaczu (6), którego wlot wchodzi do komory reakcyjnej (I) następuje skutkiem ciągłego krążenia gazu stałe wiązanie dostającego się z zewnątrz układu tlenu na tlenek węgla.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że do wsadu dodaje się żelazo w postaci tlenkowych rud żelaza.

Feliks Olszak
Zygmunt Osika
Jerzy Wolny

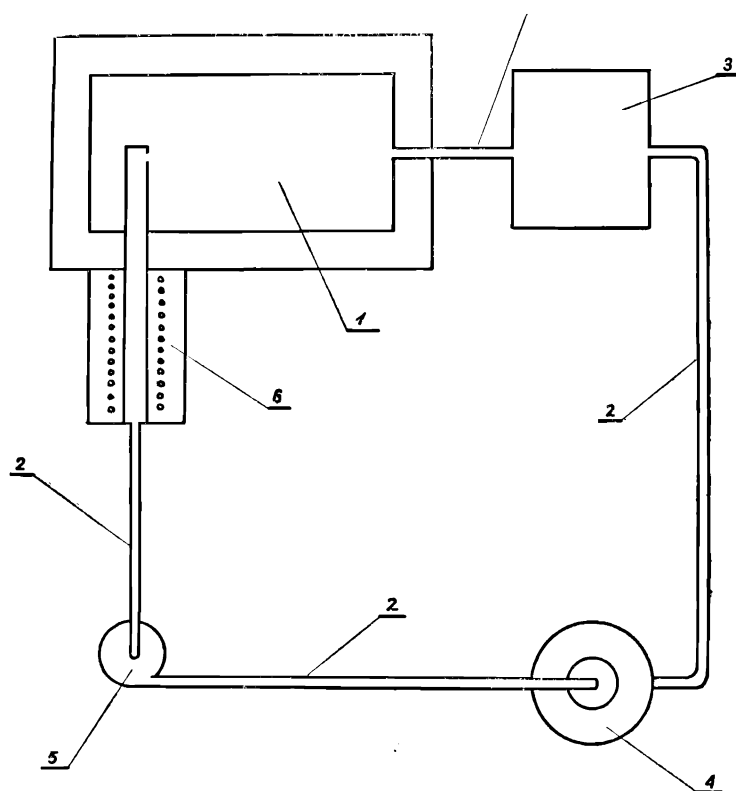


fig 1