

Opublikowano dnia 6 sierpnia 1959 r.



PÓLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

C22b 7/02

Nr 42074

Kl. 40 a, 11/50

Instytut Metali Lekkich i Rzadkich*)

Skawina k. Krakowa, Polska

**Sposób wzbogacania popiołu węgla lub ropy naftowej w pierwiastki
rzadkie, jak gal, german, tytan, wanad, molibden, uran, tor oraz cyna,
kobalt i nikiel**

Patent trwa od dnia 28 lipca 1958 r.

Popiół z węgla kamiennego, brunatnego lub ropy naftowej oraz różne odpady techniczne i naturalne (np. łupki prażone) o podobnym składzie chemicznym, jak popioły z węgla, zawierają oprócz kilku procent żelaza mały procent innych pierwiastków rzadkich jak gal, german, tytan, wanad, molibden, uran, tor oraz cyna, kobalt, nikiel. Istnieją różne metody otrzymywania poszczególnych pierwiastków pod warunkiem, że ich stężenie osiągnie co najmniej granicę opłacalności procesu otrzymywania. Na przykład minimalna zawartość germanu wynosi 0,1%, galu zaś 0,01%, dla wanadu liczba ta wynosi 1%. Przy stężeniu 0,1% Ge i 0,01% Ge istnieją chemiczne sposoby prze-

robu na drodze mokrej przez chlorowanie, oparte o metodę G.T. Morgana.

Zawartość pięciotlenku wanadu w popiele węgla brunatnego z Ameryki Południowej przekracza nawet 30%. Przy przerobieniu tego surowca stosuje się tu normalne ługowanie po uprzednim prażeniu z węglanem sodu lub wodorotlenkiem sodowym. Dla tytanu i molibdenu nie zostały jeszcze opracowane metody przerobu, ponieważ stężenie w popiołach węgla zawsze jeszcze znajduje się poniżej granicy opłacalności przerobu.

Stężenie germanu i galu tylko w bardzo niewielu rodzajach węgla oraz w innych produktach (pyłach gazowniowych lub generatorowych) przekracza dolną granicę opłacalności przerobu. Ilość tych surowców w stosunku do ilości surowców ubogich (jak np. pyły kotłowniane i elektrowniane) jest znikoma. Dla wzbog-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest inż. Michał Ryczek.

gacenia germanu opracowana została przez I. W. Goldschmidta metoda, oparta na łatwości monosiarczku germanu. Surowce o niższej zawartości germanu są poddawane działaniu gazu, zawierającego siarkowodor i stanowiącego poza tym atmosferę redukcyjną. W temperaturze 980 — 1080° C tworzy się łatwo lotny monosiarek germanu, który po ochłodzeniu gazu wydziela się i zostaje w procesie odpylania zatrzymany wraz z innymi pyłami. Metoda ta jest bardzo kosztowna i daje efekty pożądane tylko w tym przypadku, kiedy german znajduje się w surowcu w postaci rozpuszczalnej w HCl.

Sposób według wynalazku różni się od innych tym, że daje możliwości wzbogacenia wszystkich pierwiastków metalicznych, obecnych w rudzie lub popiołach jednocześnie, niezależnie od tego, w jakim stężeniu znajdują się one w surowcu, w jakiej postaci i czy są wbudowane w inne siatki krystaliczne, czy też znajdują się w postaci rozpuszczalnej.

Popiół węgla lub różne odpady hutnicze, zanieczyszczone także związkami żelaza, zostają poddane redukcji w piecach hutniczych różnego typu w temperaturze powyżej 1000° C, na przykład w piecu obrotowym, szybowym lub zawieszeniowym. Namiar ustala się według rodzaju pieca, korygując dodatkami na podstawie trójkąta Rankina, tak żeby w piecu można było obok odpowiedniej lepkości żuźla otrzymywać redukcję tlenku żelaza aż do zjawienia się metalicznego żelaza. W toku tego procesu german redukuje się całkowicie do tlenku dwuwartościowego, przy czym z pieca ulated się on i zostaje osadzony w pyłe piecowym, jako składnik nie związany GeO, gal zaś redukuje się częściowo do Ga₂O. Pył zatem wzbogaca się w gal i german. Przy zbrykietowaniu namiaru maleje zapylenie gazu, przy czym wzrasta stężenie germanu i galu w pyłe piecowym. Znaczna część tlenku galu redukuje się do metalicznego galu, a ponieważ dla niego żelazo jest kolektorem, rozpuszcza się on w fazie metalicznej żelaza. Molibden, znajdując się w surowcu, przechodzi głównie do metalu a częściowo do pyłu jako MoO₃. Wanad, chrom, kobalt, nikiel, uran i tor, które znajdują się w popiele węgla, zostają całkowicie zredukowane do metalu. Tytan tworzy węglik lub krzemek, który zostaje rozpuszczony w stopionym żelazie, a następnie osobno wykrystalizuje się z fazy metalicznego żelaza.

W procesie hutniczym w piecu szybowym oddziela się metal od żuźla po częściowej lub całkowitej redukcji żelaza, w piecach zaś obrotowych przeprowadza się oddzielanie za pomocą magnezu.

W obu tych operacjach otrzymuje się trzy produkty. Pierwszym produktem jest pył piecowy, osadzony poniżej 500° C, zawierający german i gal oraz molibden i cynę z uzyskiem 90, 30 i 25%. Drugim produktem jest żelazo i niecałkowicie zredukowany sztuczny magnetyt, zawierający tytan, gal, molibden, uran i tor z uzyskiem 50, 60, i 50% oraz całkowita ilość wanadu, niklu i kobaltu. Trzecim produktem jest żużel krzemianowy.

Maksymalny stopień wzbogacenia germanu w pyłe w stosunku do jego stężenia w namiarze może być 10 — 20 krotny a przy zbrykietowaniu wsadu wzbogacenie podwyższa się nawet 40-krotnie.

Odmiana sposobu wydzielenia germanu w temperaturze powyżej 500° C polega na bezpośredniej redukcji wodorem.

W tym przypadku tlenek germanu redukuje się do metalicznego germanu, który łączy się z wodorem na czterowodorek germanu. Czterowodorek germanu rozkłada się już w atmosferze pieca i tworzy z dwutlenkiem węgla lotny monotlenek germanu, który osadza się w pyłe piecowym; gal zaś całkowicie redukuje się do metalu i wydziela się ze sztucznym magnetytem.

Faza metalicznego żelaza może być przerobiona w dwojaki sposób, opisany poniżej.

Pierwszy sposób polega na stopieniu, świeceniu i wprowadzeniu V, Ti, Mo i Cr do żuźla, przy czym Ga₂O uchodzi z pyłem konwertorowym, a żużel wanadowo-tytanowy oraz galonowy pył konwertorowy służą do dalszego przerobu.

Według drugiego sposobu faza metaliczna po granulacji zostaje poddana przeróbce chemicznej przez chlorowanie suchym chlorem w temperaturze do 360° C. Jako destylaty otrzymuje się mieszaninę bezwodnych chlorków TiCl₄, VCl₄, GaCl₃, SiCl₄ o małej zawartości FeCl₃, którą poddaje się następnie rektyfikacji. Gąbka, pozostająca po chlorowaniu, jest ługowana wodą, przy czym do roztworu przechodzą chlorki Ni, Co, U i Th oraz małe ilości FeCl₃. Droga ekstrakcji frakcjonowanej otrzymuje się z roztworu wymienione chlorki, wymyte zaś granulki żelaza po przetopieniu mają taką wartość jak złom stalowniczy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wzbogacania popiołu węgla lub ropy naftowej w pierwiastki rzadkie jak gal, german, tytan, wanad, molibden, uran, tor oraz cyna, kobalt i nikiel, znamieny tym, że wsad zawierający związki żelaza poddaje się redukcji w piecach hutniczych dowolnego typu w temperaturze powyżej 1000°C aż do utworzenia metalicznego żelaza, przy czym german i część galu wraz z cyną i molibdenem redukują się na lotne tlenki o najniższym stopniu utlenienia, przez co wzrasta ich stężenie w uchodzącym pyłe, inne zaś składniki redukują się do metalu i gromadzą się w żelazie lub sztucznym magnetycie.
2. Odmiana sposobu wzbogacania według zastrz. 1, znamienna tym, że redukcję przeprowadza się za pomocą wodoru w temperaturze powyżej 500°C , przy czym german łącząc się z wodorem wydziela się jako germanowodór, który utleniając się w atmosferze pieca osadza się w pyłe piecowym.
3. Sposób wzbogacania według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że otrzymane żelazo zawierające składniki jak Ti, Mo, V, Cr, U itp. poddaje się świeżeniu tlenem in statu nascendi, stosując jako środek utleniający nad-tlenek manganu (MnO_2), nadżelazian sodu (Na_2FeO_4) itp.
4. Odmiana sposobu według zastrz. 3, znamienna tym, że żelazo, zawierające ślady składników Ti, V, Mo, Cr, U, Ni, Co itp. poddaje się przeróbce chemicznej przez chlorowanie suchym chlorem w temperaturze do 380°C i po odprowadzeniu destylatów pozostałość ługuje się wodą.

Instytut Metali
Lekkich i Rzadkich
Zastępca: dr Adam Ponikło,
rzecznik patentowy