



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255054

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 22 B 7/00

(22) Přihlášeno 23 10 85

(21) PV 7574-85

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

MARTÍNEK PAVEL, ROUŠAR IVO doc. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob zpracování odpadů niklových slitin

Účelem řešení je zpracování odpadů niklové slitiny obsahujících jako vedlejší složky chrom, wolfram a molybden, vzniklých při mechanickém a elektrochemickém obrábění niklové slitiny, chemickým dělením jednotlivých kovů ve formě chemických sloučenin. Vzniklé odpady se rozpouští ve zředěné kyselině sírové, přičemž zůstává nerozpuštěný podíl obsahující zejména wolfram a do roztoku přechází všechny kovy. Částečně rozpouštěný wolfram a molybden se získá z roztoku oxidací peroxidem vodíku ve formě kyselin. Roztok po oxidaci se podrobí hydrolýze vodným roztokem amoniaku za vyloučení hydroxidů chromu, hliníku, titanu a železa, které se odfiltrují, a zůstává roztok obsahující nikl, který se vyloučí jako hydroxid niklitý roztokem hydroxidu sodného a oxidací roztokem chlornanu sodného. Nerozpouštěný podíl zbylý při rozpouštění kovového odpadu v kyselině sírové se rozpouští dále v koncentrované kyselině dusičné za vyloučení kyseliny wolframové. Oblast využití produktů vzniklých při zpracování odpadů niklové slitiny je v chemickém průmyslu a metalurgii.

Vynález se týká způsobu zpracování odpadů niklových slitin obsahujících jako vedlejší složky chrom, molybden a wolfram, vznikajících při mechanickém a elektrochemickém obrábění. Dosavadní způsoby zpracování niklové slitiny obsahující chrom, wolfram, molybden se provádí buď tavením odpadu vysoce legovaných slitin při teplotě 1 450 až 1 800 °C v přítomnosti pevného oksysočivadla při použití materiálů obsahujících alkalický kov jak je popsáno v SSSR AO 546 659 nebo zpracováním odpadu vícetložkových slitin obsahujících minimálně 30 % niklu roztaveným hořčíkem po dobu 30 až 60 minut za vniku taveniny a tuhého zbytku, který se oxidačně praží při teplotě 700 °C, což je popsáno v SSSR AO 483 447.

Dále je známo složitější zpracování obdobných slitin, takzvaných superslitin, které se provádí několikastupňovým postupem rozpouštěním v roztoku vody, chlorovodíku a chloru a navazující absorpcí na uhlíkovém nosiči a extrakcí organickými a anorganickými činidly. Nikl zůstává v roztoku. Toto řešení je známo z US patentu 3 607 236. Konečně se při oddělování niklu a kobaltu od wolframu a molybdenu odpady taví současně se sulfidizačním materiálem a železosilikátovou struskou při 1 300 až 1 400 °C s následujícím spékáním vzniklé strusky se sodou. Spečenec se louží vodou což je popsáno v SSSR AO 197 954.

Tyto dosavadní způsoby využívají hutnických postupů nebo speciálních chemických postupů, založených na absorpci a extrakci organickými a anorganickými činidly. Nevýhodou hutnických postupů je, že jim nelze zpracovat odpady, vzniklé jak při mechanickém obrábění niklové slitiny tak při elektrochemickém obrábění. Nevýhodou využívaných speciálních chemických postupů je potřeba speciálních anorganických a organických rozpouštědel a vyšší technologická náročnost.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob zpracování odpadů niklových slitin, při kterém se odpady niklových slitin obsahujících jako vedlejší složky chrom, wolfram a molybden, vznikajících při mechanickém a elektrochemickém obrábění, rozpustí v kyselině sírové o koncentraci 10 až 50 % hmotnosti při teplotě 90 až 120 °C, načež se roztok oxiduje peroxidem vodíku o koncentraci 30 % hmotnosti při teplotě 90 až 120 °C, poté se odfiltruje surová kyselina wolframová a filtrát se hydrolyticky rozdělí 8,5% vodným roztokem amoniaku a vyloučené sraženiny hydroxidů se odfiltrují, načež se k filtrátu přidá roztok hydroxidu sodného, vyvaří amoniak, vyloučí hydroxid nikelnatý, který se oxiduje peroxidem vodíku o koncentraci 30 % hmotnosti a vodným roztokem chlornanu sodného, obsahujícího nejméně 140 gramů aktivního chloru na liter, za teploty 60 °C na hydroxid niklitý hydratovaný, který se filtruje a suší.

Podle dalšího význaku se část niklových odpadů nerozpuštěných v kyselině sírové podrobí působení směsi kyseliny dusičné o koncentraci 65 % hmotnosti a kyseliny sírové o koncentraci do 50 % hmotnosti za teploty 90 až 140 °C. Základní výhoda způsobu podle vynálezu spočívá tedy v odstranění nevýhod hutních postupů a využití základní chemické technologie a anorganických chemikálií, nevyžadování speciálního zařízení pro práci za vysokých teplot a tlaků, minimální energetická náročnost a provozní náklady a celková vysoká výtěžnost jednotlivých kovových složek.

Způsob podle vynálezu vychází z rozpouštění odpadů po mechanickém obrábění niklové slitiny a odpadů, kalů vzniklých při elektrochemickém obrábění v kyselině sírové 10 až 50% s výhodou 32% při teplotě 90 až 120 °C, s výhodou 110 °C, v množství 2,4 kg 100% kyseliny sírové na jeden kilogram slitiny nebo 1,2 kg 100% kyseliny sírové, suchých kalů. Tím vznikne v případě odpadů po mechanickém obrábění niklové slitiny základní roztok a cca 10 až 15 % hmotnosti prvních kalů ze vnesených odpadů. Základní roztok obsahuje v 1 litru roztoku 68,8 g niklu, 12,7 g chromu, 2,8 g wolframu, 1,5 g molybdenu a hliník, titan a železo v množství celkem 2 g. První kaly obsahují po vysušení 78,6 % hmot. wolframu, 14,8 % hmot. niklu, 5,1 % hmot. chromu, 0,8 % hmot. molybdenu a 0,7 % hmot. směsi hliníku, titanu a železa.

Základní roztok se oxiduje 30% roztokem peroxidu vodíku v poměru 0,8 litru 30 % peroxidu vodíku na 1 kg slitiny, při teplotě 90 až 120 °C, s výhodou 95 °C za vyloučení druhých kalů

tvořených směsí kyseliny wolframové a kyseliny molybdenové, jež se zpracují běžným způsobem. Po odfiltrování druhých kalů zůstává první roztok. Tentýž první roztok získáme rozpouštěním odpadů, kalů vzniklých při elektrochemickém obrábění v 32% kyselině sírové a navazující oxidací 30% peroxidem vodíku při teplotě 90 až 120 °C, s výhodou 95 °C, v množství 0,2 litru 30% peroxidu vodíku na 1 kg odpadů, kalů vzniklých při elektrochemickém obrábění, přičemž se vyloučí kyselina wolframová.

Zpracování roztoku prvního se provádí řízenou hydrolýzou 8,5% vodným roztokem amoniaku při teplotě 90 až 110 °C a udržováním pH v rozmezí 5,5 až 7,0. Vypadlé produkty hydrolýzy - první sraženina obsahující ve 100 g odfiltrované sraženiny 10,3 g chromu, 9,2 g niklu, 0,5 g wolframu, 0,6 g molybdenu, 1,4 g hliníku, 0,5 g titanu, 0,1 g železa se odfiltruje při teplotě 60 °C a získá se druhý roztok obsahující v 1 litru roztoku 13,5 g niklu, a 0,04 g ostatních kovů. Druhý roztok se zpracovává vytvářením amoniaku roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 10 až 50 % hmot. v množství 3,6 litru na 1 kg odpadů po mechanickém obrábění niklové slitiny nebo 1,2 litru na 1 kg odpadů, kalů vzniklých při elektrochemickém obrábění, čtyřecetiprocenního hydroxidu sodného (vodný roztok) při teplotě 90 až 120 °C.

Vyloučený hydroxid nikelnatý se dále zpracovává oxidací 30% peroxidem vodíku a vodným roztokem chlornanu sodného. Na 1 kg odpadů po mechanickém obrábění niklové slitiny a odpadů, kalů vzniklých při elektrochemickém obrábění se použije až 4,0 litry 30% peroxidu vodíku a 1,3 až 4,0 litry vodného roztoku chlornanu sodného obsahujícího minimálně 140 g aktivního chloru na 1 litr roztoku. Vzniká černý hydratovaný hydroxid niklitý, obsahující na 100 g niklu pouze 0,18 g ostatních kovů, který lze dále sušit.

První kaly se zpracovávají rozpouštěním v 65% kyselině dusičné a až 50% kyselině sírové za použití desetinásobného přebytku podle stechiometrie, za vzniku kyseliny wolframové a třetího roztoku obsahujícího v 1 litru roztoku 1,3 g niklu, 0,4 g chromu a 0,1 g ostatních kovů, který se zpracovává postupem shodným se zpracováním prvního roztoku. Surová kyselina wolframová se zpracovává rozpouštěním ve 25% vodném roztoku amoniaku při teplotě 60 °C, v množství 20 % přebytku nad stechiometrii za vzniku wolframanu amonného. Všechny odpadní vody se vedou na ionexovou stanici obsahující anex nebo katex podle povahy kovu, které zachycují.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na dvou příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Kovový odpad vzniklý po mechanickém obrábění niklové slitiny obsahující nikl, chrom, wolfram, molybden, titan, hliník a železo se rozpouští ve zředěné kyselině sírové 32% při teplotě 95 °C, v množství 2,4 kg 100% kyseliny sírové na 1,0 kg slitiny. Vznikne 10,7 % hmotnosti prvních kalů o složení 78,6 % wolframu, 14,8 % niklu, 5,1 % chromu, 0,8 % molybdenu a 0,7 % směsi kovů titanu, hliníku a železa a základní roztok, který obsahuje v 1 litru roztoku 68,8 g niklu, 12,7 g chromu, 2,8 g wolframu, 1,5 g molybdenu a hliník, titan a železo v množství celkem 2,0 g. Základní roztok se oxiduje 30% roztokem peroxidu vodíku v poměru 0,8 litru 30% peroxidu vodíku na 1,0 kg slitiny při teplotě 95 °C za vyloučení druhých kalů obsahujících směs kyseliny wolframové a kyseliny molybdenové, které se odfiltrují a zůstává první roztok.

Zpracování prvního roztoku se dále ihned provádí řízenou hydrolýzou 8,5% vodným roztokem amoniaku při teplotě 105 °C, v množství 2,8 litru 25% vodného roztoku amoniaku na 1 kg slitiny při udržování pH v rozmezí 6,0 až 7,0. Filtrací prvního roztoku po hydrolýze za teploty 60 °C získáme první sraženinu obsahující v 1 kg odfiltrované sraženiny 103 g chromu, 92 g niklu, 5 g wolframu, 6 g molybdenu, 14 g hliníku, 5 g titanu, 1 g železa a druhý roztok obsahující v 1 litru 13,5 g niklu a 0,04 g ostatních kovů. Promytím první sraženiny vodou o teplotě 60 °C se převede nikl do roztoku a tento roztok se používá na ředění kyseliny sírové používané k rozpouštění slitiny.

Promytá první sraženina se použije jako poloproduct obsahující trojmocný chrom pro přípravu chromitých solí. Z druhého roztoku nejprve po přidavku roztoku hydroxidu sodného v množství 3,6 litru 40% vodného roztoku hydroxidu sodného na 1 kg slitiny se vytěsni při teplotě 110 °C amoniak, přičemž se vyloučí hydroxid nikelnatý, který se dále zpracovává oxidací vodným roztokem chlornanu sodného, obsahujícího v 1 litru roztoku 140 g aktivního chloru, při teplotě v rozmezí 60 až 80 °C za vzniku černého hydratovaného hydroxidu niklitého, obsahujícího na 1 kg niklu 1,8 g ostatních kovů.

První kaly se rozpouštějí v 65% kyselině dusičné v desetinásobném přebytku podle stechiometrie za vzniku sraženiny kyseliny wolframové a třetího roztoku obsahujícího v 1 litru 1,3 g niklu, 0,4 g chromu a 0,1 g ostatních kovů, který se zpracovává postupem shodným se zpracováním prvního roztoku.

P ř í k l a d 2

Odpady, kaly vzniklé při elektrochemickém obrábění niklové slitiny, částečně vysušené, obsahující jako vedlejší složky chrom, molybden a wolfram se rozpouštějí ve zředěné 32% kyselině sírové v množství 1,2 kg 100% kyseliny sírové na 1 kg těchto kalů obsahujících v % hmot. 20 % niklu, 5 % chromu a 3 % wolframu při teplotě 107 °C. Po rozpuštění se směs oxiduje 0,2 litru 30% peroxidu vodíku při teplotě 95 °C za vyloučení kyseliny wolframové, která se odfiltruje, a zůstává čtvrtý roztok, který se zpracovává postupem zcela shodným s postupem dalšího zpracování prvního roztoku s tím, že se používá pouze jedna třetina chemikálií používaných při zpracování odpadů po mechanickém obrábění niklové slitiny.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob zpracování odpadů niklových slitin obsahujících jako vedlejší složky chrom, wolfram a molybden vznikajících při elektrochemickém a mechanickém obrábění, vyznačující se tím, že se odpady niklových slitin rozpustí v kyselině sírové o koncentraci 10 až 50 % hmot. při teplotě 90 až 120 °C, načež se roztok oxiduje peroxidem vodíku o koncentraci 30 % hmot. při teplotě 90 až 120 °C, poté se odfiltruje surová kyselina wolframová a filtrát se hydrolyticky rozdělí 8,5% vodným roztokem amoniaku a vyloučené sraženiny hydroxidů se odfiltrují, načež se k filtrátu přidá vodný roztok hydroxidu sodného a vyvaří se amoniak, vyloučí hydroxid nikelnatý, který se oxiduje 30% peroxidem vodíku a vodným roztokem chlornanu sodného obsahujícího nejméně 140 g aktivního chloru na litr za teploty 60 °C, na hydroxid niklitý hydratovaný, který se filtruje a suší.

2. Způsob zpracování odpadu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se část niklových odpadů nerozpouštěných v kyselině sírové podrobí působení směsi kyseliny dusičné o koncentraci 65 % hmot. a kyseliny sírové o koncentraci do 50 % hmot. za teploty 90 až 140 °C.