



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 25.I.1963 (P 100 581)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 10.VII.1967

Kl. 12 m, 11/00

MKP C 01 f 11/00

UKD
661.842/844

Współtwórcy wynalazku: Aurelia Woźnicka, Wiesław Widerski, Fryderyk Penno, Marian Makulec, Stanisław Łukasiewicz, Lidia Bukalska, Józef Niedźwiecki

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Rudniki”, Rudniki Częstochowskie (Polska)

Sposób utylizacji błota pochromowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utylizacji błota pochromowego stanowiącego odpad w procesie utleniania rudy chromowej na drodze spiekania jej z sodą i dolomit. Błoto pochromowe pod względem chemicznym stanowi mieszaninę tlenków metali, głównie tlenków wapnia, magnezu, glinu, żelaza i chromu, zawierającą w warunkach przemysłowych około 40% wody.

Znane dotychczas metody przeróbki błota pochromowego polegają albo na wydobyciu tylko niektórych jego składników np. CrO_3 lub MgO , albo na zastosowaniu go do wyrobu materiałów ceramicznych, co jest jednak uciążliwe, bo wymaga zmiennej technologii przerobu błota, dla ujednolicenia produktu ceramicznego.

Wynalazek ma na celu opracowanie ekonomicznego sposobu wykorzystania wszystkich składników błota pochromowego. Istotą wynalazku jest więc cały cykl przerobu błota pochromowego, przy czym w poszczególnych etapach procesu wykorzystuje się znane sposoby przerobu poszczególnych składników. Znany jest np. sposób wydobycia CaO z surowca zawierającego ten składnik (np. z dolomitu) przez działanie roztworem chlorku amonowego, jak również znane są poszczególne sposoby oczyszczania roztworów, czy wytrącania węglanów, chromianów itp.

Nowością jest dobranie takiej kolejności operacji, takich reagentów i parametrów, aby proces był ekonomicznie opłacalny i praktycznie bezod-

2

padowy. W sposobie według wynalazku błoto pochromowe zadaje się 10–25% roztworem wodnym NH_4Cl i wygrzewa w temperaturze 70–100°C około 3 godziny.

5 W czasie wygrzewania zawarty w błocie pochromowym tlenek wapnia reaguje z chlorkiem amonowym dając CaCl_2 w roztworze i amoniak. Wydzielający się gazowy NH_3 absorbuje się w znany sposób w roztworze wodnym CO_2 , zaś roztwór chlorku wapnia oczyszcza się od soli chromu VI przez wytrącenie chromianu baru (farba mineralna) za pomocą BaCl_2 a następnie od MgCl_2 przez strącenie MgO mlekiem wapiennym dodanym w takiej ilości, aby pH roztworu osiągnęło 11–12.

15 Oczyszczony od związków chromu i magnezu roztwór CaCl_2 zadaje się 7–26% roztworem wodnym $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w ilości stechiometrycznej, w wyniku czego powstaje węglan wapniowy oraz chlorek chromowy. Węglan wapniowy odsącza się a następnie suszy uzyskując produkt o czystości 99%, zaś oddzieloną ciecz zawierającą roztwór chlorku amonowego, po uzupełnieniu do stężenia około 20%, zawraca się do początkowej fazy pierwszego etapu, w celu zmieszania z następną porcją błota pochromowego. Bardzo istotne w tym procesie jest to, że roztwory chlorku wapnia i węglanu amonu bezpośrednio przed ich zmieszaniem, ogrzane do temperatury 80°C przeprowadza się przez rurociągi zaopatrzone w urządzenia do

wytwarzania pola magnetycznego (aparaty „Cepi”).

Poddanie roztworów działaniu pola magnetycznego powoduje znaczne rozwinięcie powierzchni wydzielonego po ich zmieszaniu węglanu wapniowego. Osad stanowiący pozostałość po ługowaniu błota pochromowego chlorkiem amonu, zawierający głównie tlenki magnezu, glinu, żelaza i chromu poddaje się działaniu kwasu siarkowego. Kwas o stężeniu 10—30% dawkuje się stopniowo w takiej ilości, aby pH mieszaniny reakcyjnej doprowadzić do wartości około 6, po czym mieszaninę reakcyjną wygrzewa się w temperaturze 80°C około 3 godziny.

W wyniku reakcji powstaje siarczan magnezu przechodzący do roztworu. Wraz z nim przechodzą do roztworu niewielkie ilości związków chromu, glinu i żelaza, od których oczyszcza się roztwór znanymi metodami. Oczyszczony roztwór siarczanu magnezu miesza się z 15—30% roztworem węglanu sodu lub amonu, przy czym obydwie roztwory bezpośrednio przed zmieszaniem poddaje się działaniu pola magnetycznego.

Wytrącony z roztworu zasadowy węglan magnezu charakteryzuje się silnie rozwiniętą powierzchnią. Oddziela się go przez odsączenie a następnie suszy. Osad powstały po odsączeniu siarczanu magnezu albo suszy się, praży i miele w młynach kulowych, w wyniku czego otrzymuje się farby mineralne albo poddaje się dalszej obróbce chemicznej kwasem siarkowym.

W czasie roztwarzania pH mieszaniny reakcyjnej doprowadza się najpierw do wartości około 4, przeprowadzając Al_2O_3 w siarczan glinowy, a po odsączeniu roztwór siarczanu glinu osad traktuje się dalej kwasem siarkowym do uzyskania pH około 2, przy którym do roztworu przechodzą związki żelaza. Pozostały po odsączeniu roztworu siarczanu żelaza osad, zawierający głównie związki chromu, suszy się i zwraca do procesu utleniania rudy chromowej.

Sposób według wynalazku umożliwia pełne wykorzystanie składników błota pochromowego i

otrzymanie z nich wartościowych produktów końcowych. Ponadto utrzymanie podstawowego reagentu pierwszego etapu chlorku amonowego — w obiegu zamkniętym, czyni sposób wysoce ekonomicznym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utylizacji błota pochromowego stanowiącego odpad w procesie utleniania rudy chromowej na drodze spiekania jej z sodą i dolomitom, **znamienny tym**, że błoto pochromowe zadaje się 10—25% roztworem wodnym chlorku amonu i wygrzewa w temperaturze 70—100°C, po czym otrzymany z reakcji roztwór chlorku wapnia oczyszcza się od soli chromu VI przez wytrącanie chromianu baru za pomocą $BaCl_2$, a następnie od $MgCl_2$ przez strącenie MgO mlekiem wapiennym dodanym w takiej ilości, aby pH roztworu osiągnęło wartość 11—12, po czym z oczyszczonego roztworu $CaCl_2$ wytrąca się $CaCO_3$ za pomocą 7—26% roztworu wodnego $(NH_4)_2CO_3$, przy czym w celu uzyskania produktu o silnie rozwiniętej powierzchni, obydwie roztwory poddaje się uprzednio działaniu pola magnetycznego, zaś oddzielony od roztworu $CaCl_2$ osad stanowiący pozostałość po ługowaniu błota pochromowego chlorkiem amonu, zawierający głównie tlenki magnezu, glinu, żelaza i chromu poddaje się działaniu kwasu siarkowego, ługując przy $pH = 6$ zawarty w osadzie tlenek magnezu, a z otrzymanego roztworu siarczanu magnezu, po oczyszczeniu go znanymi metodami, wytrąca się zasadowy węglan magnezu o silnie rozwiniętej powierzchni przez zadanie roztworem węglanu sodowego lub amonowego, po uprzednim poddaniu tych roztworów działaniu pola magnetycznego, zaś osad pozostały po wyługowaniu soli magnezu albo suszy się i rozdrabnia otrzymując farbę mineralną albo ługuje dalej kwasem siarkowym wydobywając kolejno przy malejącym pH tlenki glinu i żelaza, a pozostałość zawierającą głównie związki chromu suszy się i zwraca do procesu utleniania rudy chromowej.