



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

209 852

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 22 B 5/18

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 22 B/ 2512 434  
(31) 8203320-0

(22) 25.05.83  
(32) 28.05.82

(44) 23.05.84  
(33) SE

(71) siehe (73)  
(72) ERIKSSON, SUNE;BJOERLING, GOTTHARD, PROF.;SE;  
(73) SKF STEEL ENGINEERING AB;HOFORS, SE

(54) VERFAHREN ZUR TRENUNG VON EISEN UND SEINEN LEGIERUNGSMETALLEN VON FEINKOERNIGEN OXIDISCHEN ROHPRODUKTEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung und Herstellung reiner Ferrolegierungsmetalle von feinkörnigen oxidischen Rohmineralprodukten durch Reduktionsschmelzung und nachfolgende anodische Freisetzung des Eisengehaltes. Der Reduktionsschmelzprozeß wird in einem plasmaerhitzten Ofen durchgeführt, in welchen das feinkörnige Oxidmaterial zusammen mit Kohlepulver und umlaufendem Abgas, welches in einem Plasmagenerator stark überhitzt wird, eingeblasen, wobei die Menge an Kohlepulver derart dosiert wird, daß das oder die Legierungsmetall(e) während des Reduktionsprozesses größtenteils Karbide bilden. Nach der Elektrolyse besteht dann der Anodenrückstand hauptsächlich aus Legierungsmetallkarbiden, welche durch bekannte Verfahren weiterbehandelt werden können.

Verfahren zur Trennung von Eisen und seinen Legierungsmetallen von feinkörnigen oxidischen Rohprodukten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Eisen und einem oder mehreren Ferrolegierungsmetallen von feinkörnigen oxidischen Rohmineralprodukten durch Reduktionsschmelzung zur Herstellung einer als Anodenmaterial beim elektrolytischen Freisetzen ihres Eisengehaltes und beim Ausfällen von reinem Eisen aus den Kathoden verwendbaren Ferrolegierung, wobei sich gleichzeitig ein Anodenrückstand aus einem Konzentrat des Metalls oder der Metalle der Legierung bildet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ferrolegierungsmetalle gibt es hauptsächlich in den Gruppen IV a, V a und VI a des periodischen Systems. Oftmals kommen sie in oxidischem Mineral zusammen mit Eisenoxiden vor und können durch mechanische Anreicherung nicht vom Eisen getrennt werden. Beispiele derartiger oxidischer Mineralien sind Ilmenit  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ , Niobit  $\text{FeO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$  und Chromit  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Wenn man beispielsweise von oxidischem Mineral der vorgenannten Art ausgeht, kann die entsprechende Ferrolegierung, d. h. Ferrotitan, Ferroniobit und Ferrochrom in den vorgenannten Fällen durch Reduktionsschmelzung hergestellt werden. Da die Legierungsmetalle in den vorgenannten Gruppen alle weniger edel sind als Eisen, können sie nicht in reiner Form erzeugt werden, indem man das Eisen durch Entschlackung entfernt.

Auch eine anodische Freisetzung des Eisens bietet keine Lösung. Obwohl die Legierungsmetalle vor dem Eisen angegriffen werden, können sie in neutraler Wasserlösung keine löslichen Salze bilden, sondern werden in einen feinen Hydroxidschlamm umgewandelt, welcher eine Suspension bildet, welche sich nicht absetzt. Die Suspensionsteilchen vereinigen sich daher mit dem Kathodeneisen und verschmutzen dieses. Es tritt auch eine elektrochemische Unausgeglichenheit auf, da sowohl das Eisen wie das Legierungsmetall an der Anode oxidiert werden, während lediglich Eisen an der Kathode ausgefällt wird. Dies verträgt sich nicht mit den Faraday'schen Gesetzen.

Stattdessen besteht die Aufgabe darin, eine Ferrolegierung herzustellen, welche bei der elektrolytischen Freisetzung von Eisen als Anodenmaterial verwendbar ist, um einen Anodenrückstand zu bilden, welcher im wesentlichen eisenfrei ist.

Durch Bindung der Legierungsmetalle als Karbide im Reduktionsprozeß, d. h. durch Herstellung einer karburierten Legierung, werden für die elektrolytische Ausfällung von Eisen günstigere Bedingungen geschaffen. Alle Legierungsmetalle haben eine stärkere Affinität zu Kohlenstoff als Eisen, so daß Kohlenstoff in der Schmelze vorzugsweise an sie gebunden wird. Wenn die Schmelze erstarrt, werden Karbide, welche im allgemeinen hohe Schmelzpunkte besitzen, ausgeschieden und bilden in der Eisenmasse separate Kristalle. Bei anodischer Freisetzung einer derartigen Legierung werden die Karbidkristalle ohne oxidiert zu werden freigelegt und bilden bei mäßigen Anteilen einen Anodenrückstand, welcher aus einem zusammenhängenden Skelettgefüge besteht, welches zu sehr geringem Stromwiderstand Anlaß gibt. Da nun elektrochemische Ausgeglichenheit herrscht, d. h. die einzige Anodenreaktion in

einer Freisetzung von Eisen und die einzige Kathodenreaktion in einer Ausfällung von Eisen besteht, kann die Elektrolyse weitergehen, bis praktisch das gesamte Eisen freigesetzt ist.

Zur Zeit wird die Reduktionsschmelzung normalerweise in Lichtbogenöfen durchgeführt. Dafür kann jedoch feinkörniges Ausgangsmaterial nicht verwendet werden und muß daher zunächst beispielsweise durch Pelletisierung agglomeriert werden. Die hier in Frage kommenden Oxidstoffe haben jedoch extrem hohe Schmelzpunkte und einige werden sogar als feuerfestes Material verwendet. Eine Agglomerierung ist daher ein äußerst komplizierter und kostenaufwendiger Prozeß, welcher vorzugsweise vermieden werden sollte.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu verwirklichen, durch welches reine Ferrolegierungsmetalle aus feinkörnigem oxidischem Ausgangsmaterial herstellbar sind.

Dies wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß der Reduktionsschmelzprozeß in einem plasmabeheizten Ofen durchgeführt wird, in welchen das feinkörnige Oxidmaterial zusammen mit Kohlepulver und in einem Plasmagenerator stark erhitztem, umlaufendem Abgas eingeblasen wird, wobei die Menge an Kohlepulver so dosiert wird, daß das Metall oder die Metalle der Legierung hauptsächlich Karbide während des Reduktionsprozesses bilden und

der Anodenrückstand nach der Elektrolyse hauptsächlich aus Legierungsmetallkarbiden besteht, welche anschließend auf an sich bekannte Weise, wie z. B. durch Direktchlorierung usw., anschließend zu dem reinen Metall bzw. den reinen Metallen der Legierung weiterbehandelbar sind.

Die Erfindung macht daher die Verwendung von Koks unnötig. Kohlenstaub wirkt ausgezeichnet. Das umlaufende Abgas, welches hauptsächlich aus Kohlenmonoxid besteht, erhält vorzugsweise einen Wärmegehalt von 4 bis 6 kWh/Nm<sup>3</sup>, wenn es im Plasmagenerator erhitzt wird, wodurch die stark endothermische Reduktion und die karbidbildenden Reaktionen ermöglicht werden.

Nach einem Ausführungsbeispiel der Erfindung wird ebenfalls im Plasmagenerator erhitztes Stickstoffgas in den Ofen zusammen mit dem umlaufenden Abgas eingeblasen, wodurch eine Ferrolegierung gebildet wird, welche eine Mischung aus Karbiden und Nitriden der Legierungsmetalle enthält. Diese Mischung ist dann in dem während der elektrolytischen Behandlung entstehenden Anodenrückstand enthalten.

In der Regel haben die Legierungsmetalle eine stärkere Affinität zu Stickstoff als Eisen und die Kohlenstoffnitride, d.h. die Mischung aus Karbiden und Nitriden, verhalten sich ebenso wie die Karbide. Bei bestimmten Metallen, wie beispielsweise Zirkon, ergibt die Karbonitrierung eine bessere Ausbeute als selbst die Karbidbildung.

Der Reduktionsschmelzprozeß selbst kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden. Gemäß einem Ausführungsbeispiel der

Erfindung werden das oxidhaltige Ausgangsmaterial und das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel in eine Reaktionskammer eingeblasen, welche ständig durch die im Plasmagenerator erhitzten Gase in einem koksgefüllten Schachtofen ausgebildet wird, wobei die Reaktion in dieser Reaktionskammer stattfindet und die entstehenden Schmelzen an karburiertes Ferrolegierung und die entstehende Schlacke im Boden des Schachtofens ablaufen und dort abgezapft und getrennt werden. Dieses Verfahren ergibt ein starkes Aufkohlen von der Kokssäule.

Nach einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung werden die plasmaerhitzten Gase, das oxidhaltige Ausgangsmaterial und das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel unter die Oberfläche eines Schlackenbettes geblasen, woraufhin die Reaktion in den entstehenden Gasblasen erfolgt und die karburierte Ferrolegierung am Boden des Schlackenbettes zur Ausscheidung gelangt. Bei diesem Durchführungsbeispiel kann die Karbidbildung sehr genau eingestellt werden, indem die Menge an kohlenstoffhaltigem Reduktionsmittel kontrolliert und gesteuert wird. Oxidmaterial in Klumpen kann allerdings auch auf die Oberfläche des Schlackenbettes zugegeben werden.

Gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel der Erfindung werden die plasmaerhitzten Gase, das oxidhaltige Ausgangsmaterial und das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel unter die Oberfläche einer Schmelze der fraglichen Ferrolegierung geblasen, von welcher die entstehende Schlacke ausgeschieden wird. Dies Verfahren führt ebenfalls zu einer starken Aufkohlung und erlaubt den Zusatz von festem Oxidmaterial zur Oberfläche des Schlackenbettes.

Ausführungsbeispiel

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der eingehenden Beschreibung einer Anzahl von Anwendungsbeispielen und einem Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand des beiliegenden Schaubildes, welches einen Programmablaufplan für die Herstellung von reinem Titan darstellt.

Die Erfindung wird zunächst im Zusammenhang mit der Herstellung von reinem Titan beschrieben. Zu bemerken ist jedoch, daß die Erfindung keineswegs nur auf die Herstellung von Titan beschränkt ist, sondern, wie bereits erwähnt, sich besonders zur Herstellung aller Ferrolegierungsmetalle der Gruppen VI a, V a und VI a eignet.

Das üblichste Titanmaterial ist Ilmenit, dessen volle chemische Formel mit  $\text{FeTiO}_3$  beschrieben werden kann. Die in der erfindungsgemäßen Reduktion gebildete karburierte Legierung enthält Karbid  $\text{TiC}$ , welches äußerst stabil ist und einen Schmelzpunkt von  $3250^\circ\text{C}$  hat. Es läßt sich auch leicht zu  $\text{TiCl}_4$  chlorieren, worauf noch in der Beschreibung zurückgegriffen werden soll.

Als oxidisches Ausgangsmaterial wird ein Ilmenit-Konzentrat der folgenden Analyse verwendet:

$\text{TiO}_2$	45 %	}	Fe 35,4 %
FeO	35 %		
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	11,5 %		
MgO	4,5 %		
$\text{SiO}_2$	2,5 %		
Andere Oxide	1,5 %		

Das Erzkonzentrat wird in einem Ofen mit einem koksgefüllten Schacht reduziert und die erforderliche Energie wird mittels eines Plasmagenerators zugeführt. Unter den herrschenden extremen Reduktionsbedingungen werden etwa 90 % des Titan-gehaltes und etwa 95 % des Eisengehaltes herausreduziert und das karburierte Ferrotitan wird zweck weiterer Behandlung entfernt.

Wenn man 1 t an Ilmenit-Konzentrat als Grundlage für die Berechnung nimmt, erhält man die in der nachstehenden Tabelle wiedergegebene Materialbilanz.

Tabelle

Oxid	Konzentrat		Schlacke		Ferro-Kohlenstoff-Verbindung		Karbid		Eisen	
	(kg)	(%)	(kg)	(%)	(kg)	(%)	(kg)	(%)	(kg)	(%)
TiO <sub>2</sub>	450		45	29,4						
SiO <sub>2</sub>	25		25	16,3						
FeO	350		23	15,0						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115		-	-						
Umgewandelt in reines										
Ti	270	27	-	-	243	38,0	238	78,3		
Umgewandelt in reines										
Fe	354	18	-	-	336	52,5	6	2,0	330	99,5
MgO	45		45	29,4						
Andere Oxide	15		15	9,8						
C	-		-	-	61	9,5	60	19,7		
Total	1000		153		640		304		330	

Das gewonnene karburierte Ferrotitan wird granuliert und in Netzkörbe aus einem inerten Material, wie beispielsweise Titan, eingefüllt. Die Körbe werden in Zellen angeordnet mit einem zum Ausfällen von Eisen geeigneten Elektrolyt, wie beispielsweise  $\text{FeCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$ , in einer Konzentration von 15 g Fe/l und 135 g  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{l}$ , wobei das Ammoniumchlorid zugesetzt wird, um ein Ausfällen des Ferrohydroxids zu verhindern, obwohl der pH-Wert nahe bei 6 liegt. Die Körnchen werden konzentrisch angegriffen und lassen die skelletstrukturierten Karbide mit extrem geringem Eisengehalt zurück. Diese können als Konzentrat angesehen werden, d. h. in diesem Falle als Titankonzentrat.

Die erhaltenen Eisenkathoden, welche oft als "flakes" bekannt sind, werden als äußerst reiner Eisenschrott verwendet. Unter der gleichen Berechnung wie vorstehend erhält man 304 kg Titan und 330 kg Eisen.

Titankarbid ist ein äußerst günstiges Ausgangsmaterial für weitere Behandlung. Zur Herstellung von reinem Legierungsmetall ist es oftmals erwünscht, zuerst Metallchlorid zu bilden, und das Titankarbid ist äußerst leicht zu chlorieren, insbesondere im Vergleich mit dem Oxid.

Die Oxide erfordern eine "reduzierende Chlorinierung", d. h. ein Erwärmen auf 800 - 900 °C in Brikettform mit Kohlenstoff, während Karbide direkt mit Chlor bei etwa 600 °C reagieren. Reines Metall wird dann aus dem Chlorid hergestellt, und zwar mittels metallothermischer Reduktion.

Wie bereits erwähnt, ist die Erfindung in gleicher Weise zur Abscheidung von Eisen und zur Herstellung anderer reiner Legierungsmetalle geeignet. Anhand von nachstehenden Beispielen sind das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorteile der Erfindung im Hinblick auf andere Legierungsmetalle als Titan beschrieben. Die Liste erhebt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit, vielmehr sind auch viele andere Anwendungen der Erfindung ebenfalls durchführbar.

Zirkon  $ZrSiO_4$  ist das üblichste Metall, welches Zirkon enthält. Es ist äußerst vorteilhaft, die Erfindung bei eisenreichem Zirkon anzuwenden, es ist jedoch nicht so ergiebig, wenn der Eisengehalt gering ist. Zirkon bildet ohne Schwierigkeiten Karbonitride. Das erfindungsgemäße Verfahren sollte vorzugsweise mit einem koksgefüllten Schachtofen durchgeführt werden, wodurch die Entfernung des größten Teiles des Siliziumgehaltes als gasförmiges SiO möglich wird.

Stahlschlacken enthalten oftmals Vanadium. Bei relativ hohen Vanadiumgehalten kann karburiertes Ferrovanadium erfindungsgemäß direkt aus der Schmelzschlacke reduziert werden. Bei geringeren Vanadiumgehalten ist jedoch ein zweistufiges Verfahren anzuraten, bei welchem zunächst eine leichte Reduktion durchgeführt wird, welche so viel Eisengehalt entfernt, daß eine vanadiumreiche Ferrolegierung in der nächsten Stufe zwecks weiterer Behandlung gemäß der Erfindung hergestellt werden kann. Vanadiumhaltiges Magnetit und andere ähnliche Stoffe können ebenfalls in der gleichen Weise erfindungsgemäß behandelt werden.

Niob und Tantal sind im allgemeinen in den Mineralien Niobit und Tantalit anzutreffen, welche außer schwankendem Gehalt an Pentoxiden dieser Metalle auch Oxide von Eisen und Mangan enthalten. Bei den herkömmlichen Verfahren werden Eisen- und Manganoxide in Salzsäure freigesetzt, woraufhin die restlichen Pentoxide in Borfluorwasserstoffsäure gelöst werden müssen, um später zu Chloriden umgewandelt zu werden, welche in einer wäßrigen Lösung durch flüssige Extraktion als reines Niobchlorid und Tantalchlorid abgeschieden werden. Die reinen Metalle können schließlich nach Hydrolyse zu Oxiden hergestellt werden.

Erfindungsgemäß kann karburiertes Ferro-Niob-Ferro-Tantal sofort hergestellt werden, wovon ein Karbidkonzentrat durch Anoden-Freisetzung von Eisen und Mangan hergestellt wird. Das Karbidkonzentrat kann direkt chloriert werden, und die Niob- und Tantalchloride werden von der Mischung der ausgebildeten Tantalchloride durch Destillation getrennt, welche, da sie wasserfrei sind, ohne Schwierigkeiten in die freien Metalle durch metallothermische Reduktion umgewandelt werden können.

Tantal ist oftmals in Zinnerz enthalten und bleibt zurück, nachdem Zinn in der Schlacke ausreduziert wurde. Wenn eine derartige Schlacke erfindungsgemäß behandelt wird, kann karburiertes Ferrotantal direkt aus der flüssigen Schlacke hergestellt werden.

Chrom kommt fast nur in der Form von Chromit (Fe, Mg)  $\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  vor. Reines Chrom wird nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt, gemäß welchem eine Art karburiertes

Ferrochrom durch Reduktion von stückigem Erz oder Pellets mit Koks hergestellt wird, woraufhin mit Schwefelsäure ausgelaugt werden kann. Das Auslaugen wird mit Rücklaufschwefelsäure von der elektrolytischen Ausfällung von Chrom durchgeführt und es ergibt sich infolgedessen Ammoniumsulfat. Von der Chrom-Eisen-Sulfat-Lösung kann man durch Reihenkristallisation ein reines Ammonium-Chrom-Sulfat herstellen, welches bei elektrolytischem Kracken Chromkathoden und Rücklaufschwefelsäure ergibt. Das Eisen muß als Eisensulfat verworfen werden.

Durch Anwendung der Erfindung werden zahlreiche Vorteile erzielt: Feinkörniges Chromit in konzentrierter Form aus der Anreicherung von geringwertigen Erzen kann als Ausgangsmaterial verwendet werden, die Reaktion kann mit Kohle durchgeführt werden, es erfolgt keine Freisetzung von Chrom vom Anodenmaterial im neutralen Elektrolyt, der Anodenrückstand kann direkt mit Rücklaufschwefelsäure gelaut werden, die Herstellung von reinem Chromsalz für die Elektrolyse wird erleichtert und schließlich der Eisengehalt für reine Eisenkathoden verwendet werden.

Es darf auch darauf hingewiesen werden, daß Chromerze oftmals Metalle der Platingruppe enthalten. Diese können auch durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnen werden, in welchem Fall der Prozeß in zwei Stufen aufgeteilt wird. In der ersten Stufe wird eine mäßige Reduktion durchgeführt und nur ein Teil des Eisens reduziert, woraufhin dieses Eisen die Metalle der Platingruppe in Form von Metal-

19.8.1983

62 412/13

len, d. h. nicht als Karbide, mit sich führt. Nach der elektrolytischen Freisetzung des Eisens erhält man die Metalle der Platingruppe in einem Anodenschlamm.

Die Erfindung kann auch zur Gewinnung von reinem Molybdän aus eisenhaltigem Abfallmaterial angewendet werden, und sogar Wolfram und Uran können durch das erfindungsgemäße Verfahren gewonnen werden.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Trennung von Eisen und einem oder mehreren Ferrolegierungsmetallen von feinkörnigen oxidischen Rohmineralprodukten durch Reduktionsschmelzung zur Herstellung einer als Anodenmaterial beim elektrolytischen Freisetzen ihres Eisengehaltes und beim Ausfällen von reinem Eisen auf den Kathoden verwendbaren Ferrolegierung, wobei sich gleichzeitig ein Anodenrückstand aus einem Konzentrat des Metalls oder der Metalle der Legierung bildet, gekennzeichnet dadurch, daß der Reduktionsschmelzprozeß in einem plasmabeheizten Ofen durchgeführt wird, in welchen das feinkörnige Oxidmaterial zusammen mit Kohlepulver und in einem Plasmagenerator stark erhitztem, umlaufendem Abgas eingeblasen wird, wobei die Menge an Kohlepulver so dosiert wird, daß das Metall oder die Metalle der Legierung hauptsächlich Karbide während des Reduktionsprozesses bilden und der Anodenrückstand nach der Elektrolyse hauptsächlich aus Legierungsmetallkarbiden besteht, welche anschließend auf an sich bekannte Weise, wie z. B. durch Direktchlorierung usw., anschließend zu dem reinen Metall bzw. den reinen Metallen der Legierung weiterbehandelbar sind.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß im Plasmagenerator erhitztes Stickstoffgas zusammen mit dem umlaufenden Abgas in den Ofen eingeblasen wird, wodurch eine Ferrolegierung gebildet wird, welche eine Mischung aus Karbiden und Nitriden der Legierungsmetalle enthält, wobei diese Mischung dann einen Teil des während der elektrolytischen Behandlung ausgebildeten Anodenrück-

standes bildet.

3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das oxidhaltige Ausgangsmaterial und das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel in eine Reaktionskammer eingeblasen werden, welche ständig durch die im Plasmagenerator erhitzten Gase in einen koksgefüllten Schachtofen ausgebildet wird, wobei die Reaktion in dieser Reaktionskammer stattfindet, und daß man die entstehenden Schmelzen an karburierter Ferrolegierung und die entstehende Schlacke zum Boden des Schachtofens ablaufen läßt und dort abzapft und trennt.
4. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die plasmaerhitzten Gase, das oxidhaltige Ausgangsmaterial und das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel unter die Oberfläche eines Schlackenbettes geblasen werden, woraufhin die Reaktion in den entstehenden Gasblasen erfolgt, und das karburierete Ferrolegierung am Boden des Schlackenbettes zur Ausscheidung gelangt.
5. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die plasmaerhitzten Gase, das oxidhaltige Ausgangsmaterial und das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel unter die Oberfläche einer Schmelze der fraglichen Ferrolegierung geblasen werden, von welcher die entstehende Schlacke ausgeschieden wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

