

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 158912 B

(21) Patentansøgning nr.: 3414/84

(51) Int.Cl.⁵ C 22 B 13/02

(22) Indleveringsdag: 11 jul 1984

(41) Alm. tilgængelig: 14 jan 1985

(44) Fremlagt: 30 jul 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 jul 1983 SE 8303963

(71) Ansøger: *BOLIDEN AKTIEBOLAG; Box 5508; Sturegatan 22; S-114 85 Stockholm, SE

(72) Opfinder: Kurt Johnny Andreas *Buren; SE, Martin Lennart *Hedlund; SE, Malkolm Severin *Lundstroem; SE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til genvinding af råbly fra blyrestprodukter

(56) Fremdragne publikationer

DK pat. nr. 144738

(57) Sammendrag:

3414-84

Fremgangsmåde til genvinding af bly og i bly anvendte legeringsgrundstoffer fra blyrestprodukter af akkumulatorskrottypen og fraktioner deraf, såsom batterislag og lignende oxidisk-sulfatisk materiale.

Restprodukterne tilføres sammen med fast reduktionsmiddel en ovn, i hvilken der kan tilvejebringes kraftig omrøring, hvorved mængden af fast reduktionsmiddel vælges således, at der sikres reduktion af væsentligst hele det ikke-metalliske blyindhold i restprodukterne samt deri tilstedeværende legeringsgrundstoffer. Det tilførte materiale opvarmes til en temperatur mellem ca. 1050°C og 1250°C under kraftig omrøring til smeltning, spaltning og reduktion af restprodukterne til dannelse af en blysmelte indeholdende legeringsgrundstofferne.

Som ovennævnt foretrækkes anvendelse af en topblæst, roterende konverter af Kaldos-typen, i hvilken der kan tilvejebringes omrøring ved omrotation.

DK 158912 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til gen-
vinding af råbly fra blyrestprodukter, såsom akkumulator-
skrot og batterislam samt lignende oxidisk-sulfatisk mate-
riale, i en ovn, hvori der kan tilvejebringes kraftig om-
5 røring, såsom en topblæst rotorkonverter. Ved fremgangsmåden
sker der en smeltning og reduktion af restprodukterne under af-
drivning af svovlindholdet som svovldioxid og overførsel af
metaller og andre legeringsgrundstoffer i restprodukterne
til en blysmelte.

10 En væsentlig del af det bly, der produceres i dag, fremstil-
les fra sekundært materiale af akkumulatorskrottypen. Brugte
bilbatterier og andre blyholdige akkumulatorer kan oparbejdes
til udvinding af blyindholdet, dels fra metaldele i batteriet,
f.eks. batteriplader, gitre og hylstre, dels fra de blyfor-
15 bindelser af oxidisk-sulfatisk type, der danner det aktive
materiale på batteripladerne. Denne fraktion af akkumulator-
skrottet, der forekommer i form af en tyk masse, kaldes al-
ment batterislam.

Det er således kendt at oparbejde brugte blyakkumulatorer enten
20 fuldstændigt pyrometallurgisk, hvorved batterierne, efter
at batterivæsken eventuelt er hældt fra, føres til forskellige
slags ovneheder, f.eks. skaktovne, flammeovne eller langsomt
roterende rulleovne enten af "Kurztrommelofen"- eller af klink-
ovnstypen.

25 Oparbejdningen kan også bestå af først en mekanisk fase,
f.eks. omfattende knusning, separation og klassificering,
hvorved batterimassen kan frasepareres kvantitativt fra
det øvrige akkumulatormateriale og derefter behandles vid-
ere på egnet måde. En sådan mekanisk oparbejdning beskrives
30 f.eks. i DE, B 1 224 935 og 1 533 129. Den opnåede pasta tør-
res sædvanligvis først, hvorefter den agglomereres og smeltes
i flammeovn, hvor blyforbindelserne reduceres til bly, og
svovl ved hjælp af tilsat jern overføres til og udskilles
som en blyjernsulfidsmelte (bly-kobbersten) (blyskärsten). I USA 4.102.676

beskrives en fremgangsmåde til oparbejdning af slam uden agglomerering, hvorved slammet først tørres og sigtes og derefter tilføres en flamme under stærkt reducerende betingelser, der opretholdes under kun delvis forbrænding af gasbrændslet, hvorved dråber af bly og slagge opsamles i en reaktor, der er anbragt under flammen. For at eliminere problemet med dannelse af svovlholdige produkter foreslås det, at man først behandler slammet med ammoniumcarbonat for at fjerne svovl.

10 Ved skaktovnsoparbejdning tilføres akkumulatorskrottet blandet med stykformet koks. Til optagelse af svovlindholdet tilsættes jern som ved flammeovnssmeltning. Der ved opnås et råbly indeholdende legeringsgrundstoffer såsom antimon, en bly-kobbersten samt en skaktovnsslagge, 15 hvoraf ca. halvdelen tilbageføres i processen. Det er en væsentlig ulempe, at skaktovnsprocesser af denne slags kræver, at chargen er stykformet, og at der kræves så meget returslagge. Det er desuden forbundet med praktiske vanskeligheder at separere bly-kobberstenene 20 fra skaktovnsslaggen, der på sin side er svær at oparbejde til udvinding af blyindholdet deri, der kan gå op til ca. 15%.

Beriget akkumulatorskrot, der i princippet omfatter slammet samt metalliske bestanddele, kan også oparbejdes i 25 elektriske ovne, flammeovne eller langsomt roterende rulleovne af den ovenfor antydede slags. Skrottet smeltes her ved i nærværelse af kul eller koks og jern samt ved tilsætning af et alkalisk flusmiddel, sædvanligvis soda, der har til opgave at tilvejebringe en tilstrækkeligt flydende slagge, som også har til opgave at binde svovl i størst 30 mulig udstrækning, så dannelsen af bly-kobbersten kan undgås, og blytabene dermed mindskes. En alvorlig ulempe ved

disse kendte fremgangsmåder er imidlertid, at den alkaliholdige slagge på grund af sin store vandopløselighed ikke kan deponeres uden risiko for tungmetalkontaminering af jorden.

- 5 I ansøgerens tidligere DK-B-144.738 foreslås oparbejdning af
akkumulatorskrot i en topblæst rotorkonverter i en totrins-
fremgangsmåde, hvor materialet først smeltes til en oxidisk
blysmelte med lavt svovlindhold, hvilken smelte i et andet
trin reduceres under kraftig ovenrotation med koks eller et
10 andet reduktionsmiddel. Ved hjælp af kombinationen af høj tem-
peratur og kraftig omrøring sker spaltningen af tilstedeværen-
de sulfater meget effektivt, hvorved svovlindholdet i chargen
går bort som svovloxid. Tiden for en hel smeltecyklus inklu-
sive tiden for charging og tapning er ca. 5,5 timer i et
15 normalt driftsanlæg. Denne fremgangsmåde har, på trods af at
den håndterings- og miljømæssigt udgør et væsentligt frem-
skridt i forhold til de kendte etablerede fremgangsmåder til
oparbejdning af akkumulatorskrot, endnu ikke har kunnet kon-
kurrere økonomisk ved en sådan håndtering på grund af den
20 relativt lange smeltecyklus og dermed høje energiomkostninger.

- Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse adskiller
sig herfra først og fremmest ved, at nedsmeltningen ikke sker
oxiderende, men reducerende, i det mindste med hensyn til
25 tilstedeværende metaloxider, hvorfor både smeltning og reduk-
tion sker samtidigt i et enkelt procestrin. Fordelene herved
er tydelige, idet der opnås en stor tidsbesparelse og en der-
til svarende produktionsforøgelse.

- 30 Det har således nu overraskende vist sig muligt at anvise en
ny fremgangsmåde, ved hjælp af hvilken man i væsentlig grad
eliminerer ulemperne ved de tidligere kendte fremgangsmåder
til oparbejdning af de indledningsvis beskrevne restblypro-
dukter. Samtidig muliggør den nye fremgangsmåde væsentligt
35 større fleksibilitet i valget af restprodukter, eftersom det
ikke er kritisk eller nødvendigt at separere metallisk eller
organisk materiale fra batterislammet og heller ikke nødven-

digst at agglomerere slammet, såfremt dette skal oparbejdes separat. Fremgangsmåden giver således mulighed for oparbejdning af såvel usepareret akkumulatorskrot som batterislam sammen eller tilsat hver for sig.

5

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

10 Særlige træk ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremgår af de tilhørende uselvstændige patentkrav.

Det er væsentligt ved fremgangsmåden at tilsætte restprodukterne sammen med fast reduktionsmiddel, der består af passende findelt koks med en partikelstørrelse under 20 mm, og at det
15 tilsatte materiale opvarmes under kraftig omrøring til en temperatur mellem 1050°C og 1250°C. Ved at mængden af reduktionsmiddel vælges så stor, at der sikres reduktion af alle ikke-metalliske blyforbindelser og af tilstedeværende ikke-metalliske forbindelser af legeringsgrundstoffer til metal,
20 opnås ved opvarmningen en blysmelte, som også opløser udreducerede legeringsgrundstoffer. Ved opvarmningen spaltes også tilstedeværende sulfater og basiske sulfater under reduktion, hvorved der dannes svovldioxid og blyoxid, som på sin side reduceres til blymetal af et i chargen tilstedeværende fast
25 reduktionsmiddel.

Det ved oparbejdningen dannede svovldioxid kan fjernes fra de dannede luftarter på forskellig måde, f.eks. ved absorption på kalk (kalkscrubber) eller i koldt vand eller citratopløsning,
30 fra hvilken svovldioxid strippes med gas eller damp til fremstilling af ren svovldioxid, eller ved at gassen føres til en svovlsyrefabrik.

Under forudsætning af, at de tilførte materialer er af den
35 ovenfor og i kravene angivne type, kræves heller ingen tilsætning af slaggedannere, da det overraskende har vist sig, at at smelten kan håndteres uden nogen slaggedannelse. De for

oparbejdning ifølge opfindelsen egnede blyrestprodukter kan foruden svovl som sulfat indeholde væsentlige mængder af et eller flere grundstoffer inden for gruppen arsen, antimon, calcium, tin og lignende i bly opløselige grund-

5 stoffer. Sådanne produkter kan foruden i form af anrigningsprodukter og slam fra akkumulatorer opnås i form af f.eks. lakrester og lakslam fra zinkfremstilling.

Til gennemførelse af fremgangsmåden kan anvendes en hvilken som helst ovnenhed, hvori smeltning kan gennemføres

10 under kraftig omrøring af charge og smelte. Det er således muligt at anvende en væsentligst vertikalt anbragt reaktor af konvertertype, f.eks. af LD- eller OBM-type, hvor omrøringen udføres pneumatisk ved hjælp af en gas, der bringes til at passere gennem smelten. Gassen kan f.eks. indføres

15 gennem lanser eller forme, der er anbragt forneden på konverteren. Stationære konvertere af denne type er imidlertid upraktiske, især med hensyn til vanskelighederne ved at sikre effektiv omrøring, når stykformede restprodukter skal behandles. Af disse grunde foretræk-

20 kes det at udføre omrøringen mekanisk ved i stedet at anvende en topblæst roterkonverter, f.eks. af Kaldo-typen, hvorved omrøringen sker ved ovenrotation, hvilket er mere effektivt ved en inhomogen charge bestående af en væsentlig del fast, groft materiale, hvor også omblan-

25 ding af fast materiale er væsentlig. En hensigtsmæssig tilpasset omrøring opnås, såfremt konverteren får lov til at rotere med en periferihastighed målt på dens inderside på ca. 0,5-3 m/s.

Opvarmningen af chargen udføres hensigtsmæssigt af en olie-

30 oxygengasbrænder. Det har vist sig, at det bedste resultat og laveste olieforbrug opnås, såfremt brænderen køres oxiderende.

Det skal også nævnes og understreges, at akkumulatorskrot med et væsentligt indhold af organisk materiale, f.eks. i

35 form af plasthylstre til batterier, kan tilsættes og oparbejdes inden for rammerne af fremgangsmåden ifølge opfin-

delsen. Det organiske materiale kan let brændes af eller
 pyrolyseres før eller endda under selve smeltningssfasen,
 uden at de øvrige reaktioner forstyrres. Det organiske ma-
 teriale kan endda efter indledende pyrolyse eller delvis
 5 forbrænding anvendes som det eneste reduktionsmiddel ved
 fremgangsmåden, men i visse tilfælde kan ekstern tilfø-
 sel af koks være nødvendig. Ved plasthylstre af polypro-
 pylentypen, der nu er det mest almindelige, opnås ingen
 restprodukter ved fremgangsmåden, medens de i de ældre
 10 batterier anvendte ebonitplastarter giver en rest af alumi-
 niumsilikat, der kan kræve en vis flusmiddeltilsætning
 for ikke at forstyrre processen.

Opfindelsen skal nu beskrives nærmere i form af et fore-
 trukke udførelseseksempel.

15 Eksempel 1

12,5 tons batterislam med følgende hovedanalyse:

	63,4%	Pb
	0,58%	Sb
	0,11%	As
20	6,4%	S (som sulfat)
	8,1%	H ₂ O

chargeredes sammen med 1 ton koks i partikelstørrelser mellem
 5 mm og 12 mm til en topblåst roterende konverter af Kal-
 dotypen med en indre diameter på 2,5 m.

25 Chargen opvarmedes med en olie-oxygengasbrænder til dejkonsistens,
 hvilket tog 20 minutter regnet fra chargeringsbegyndel-
 se. Under selve chargeringen og straks derefter roteredes
 konverteren med 3 omdrejninger pr. minut, men rotations-
 hastigheden forøgedes derefter til 10 omdrejninger pr. mi-
 3. nut. Derefter tilsattes yderligere en charge bestående af

12,5 tons slam samt 3 tons koks, og opvarmningen fortsatte med oxiderende flamme under en rotation på 10 omdrejninger pr. minut af konverteren i et tidsrum på 155 minutter. Herved kunne der aftappes en blysmelte med et svovlindhold på 0,5% samt med 1,2% Sb og 0,25% As. Der krævedes i alt et tidsrum på 180 minutter til hele smeltecyklen inklusive chargering og tapning.

Eksempel 2

30 tons væsketømte blyakkumulatorer, hovedsagelig af polypropylentypen samt 10 tons returstøv chargeredes chargevis med 4 tons/charge til en topblæst roterende konverter af Kaldo-typen. Det organiske materiale i hver delcharge forbrændtes med oxygen i ovnen, hvorved oxygentilførslen kontrolleredes, så der bibeholdtes en reducerende atmosfære i ovnen. De carbonmonoxidrige afgangsgasser efterforbrændtes med sekundærluft i en vandkølet afgangsgashætte.

Hver delcharge brændtes med ca. $7,5 \text{ m}^3 \text{ O}_2/\text{minut}$ i 20 minutter, inden næste delcharge blev taget ind i ovnen. Når alt materialet således var chargeret og brændt, blev der foretaget en efterforbrænding med olie-oxygengasbrænderen for at sikre fuldstændig forbrænding og smeltning af materialet. Derefter kunne der aftappes en blysmelte med 3% Sb. I alt krævedes 280 minutter til hele smeltecyklen inklusive chargeringer og tapninger.

25 P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til genvinding af råbly fra blyrestprodukter, såsom akkumulatorskrot og batterislam samt lignende oxidisk-sulfatisk materiale, i en ovn, hvori der kan tilvejebringes kraftig omrøring, såsom en top-

blæst roterkonverter, k e n d e t e g n e t ved, at restprodukterne sammen med fast reduktionsmiddel føres til ovnen, hvorved mængden af fast reduktionsmiddel vælges således, at der sikres reduktion af alle ikke-metalliske blyforbindelser
5 samt forbindelser af deri tilstedeværende legeringsgrundstoffer, og at det tilførte materiale opvarmes til en temperatur mellem 1050°C og 1250°C under kraftig omrøring til smeltning, spaltning og reduktion af restprodukterne og dannelse af en blysmelte indeholdende legeringsgrundstofferne.

10

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som reduktionsmiddel vælges findelt koks, fortrinsvis med en hovedsagelig partikelstørrelse under 20 mm.

15

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at opvarmningen tilvejebringes med en mod chargen rettet brænder.

20

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at brænderen drives med oxiderende olie-oxygenflamme eller kun med oxygen eller oxygenberiget luft.

25

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, hvorved restprodukterne helt eller delvis udgøres af akkumulatorskrot med hylstre af organisk materiale, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske materiale først pyrolyseres eller forbrændes delvis med oxygen i ovnen, hvorefter de carbonholdige rester af det organiske materiale udgør en væsentlig del af eller hele den til reduktionen nødvendige mængde fast reduktionsmiddel.
30

35