



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 40 a, 5/08

Zgłoszono: 12.XII.1966 (P 117 937)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 22 b 5/08

Opublikowano: 25.V.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Rolf Einar Malmström, Simo Mäkipirtti, Olavi Aaltonen

Właściciel patentu: Outokumpu Oy, Helsinki (Finlandia)

Sposób siarkowania stopionego ołowiu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób siarkowania stopionego ołowiu, na przykład do redukcji żużli tlenku ołowiu i/lub do usuwania miedzi z ołowiu.

Znany sposób usuwania miedzi z ołowiu polega na doprowadzeniu elementarnej siarki, przy równoczesnym mieszaniu, to znaczy przez oziębienie metalu, wskutek czego tworzą się zanieczyszczenia w stanie stałym. Sposób ten jest kłopotliwy, zwłaszcza przy wysokiej zawartości miedzi w ołowiu. Znane są ponadto sposoby ciągłego usuwania miedzi.

Większość tych sposobów polega na tym, że elementarną siarkę, dodaje się do ołowiu, w stanie stałym bądź też płynnym. Siarka reaguje przede wszystkim z miedzią zawartą w ołowiu. Siarka reaguje jednak również częściowo z ołowiem przy czym tworzy się kamień ołowiowo-miedziowy. Jako materiały zawierające siarkę stosuje się również blendy siarkowo-ołowiowe i piryty.

Czysty ołów odprowadzany z pieca, mający wysoką temperaturę kieruje się do następnego pieca, w którym oddziela się miedź i gdzie dodaje się siarkę względnie materiał zawierający siarkę. Okazało się nadzwyczaj trudne uzyskanie w ten sposób dobrego współczynnika wydajności, przez siarkowanie gorącego stopu ołowiu. Tłumaczy się to następująco. Temperatura stopionego ołowiu może osiągać 1400°C. W takiej wysokiej temperaturze, zastosowane do tego celu materiały zawierające

2

siarkę mają tak duże ciśnienie par, że następuje nagle parowanie i na powierzchni stopu tworzą się pęcherzyki pary. Jeżeli te materiały doda się do gorącego ołowiu to, uwzględniając ich stosunkowo powolne rozpuszczanie się, straty parowania są niewspółmiernie duże. W wyniku różnych ciężarów właściwych ołowiu i dodawanych materiałów, parowanie następuje głównie bezpośrednio na powierzchni stopu. Do usunięcia tej wady, konieczne jest zastosowanie specjalnych środków.

Przy stosowaniu materiałów odparowujących, zawierających siarkę, na przykład siarkę elementarną, okazało się, że w lepkim stopie ołowiu trudno jest uzyskać pęcherzyki zawieszone i dostatecznie małe, które miałyby powierzchnię niezbędną do zetknięcia się ze stopem ołowiu, uwzględniając czas będący do dyspozycji.

To samo odnosi się do jeszcze innego znanego sposobu wprowadzania siarki do stopionych metali, przy którym stopioną siarkę wprowadza się do zbiornika zanurzonego w kąpeli metalowej, przy temperaturze poniżej zakresu lepkości. Zbiornik ten jest otwarty ku górze, a ku dołowi jest zamknięty przez powierzchnię metalu, przy czym zbiornik utrzymywany jest w tej temperaturze, poniżej zakresu lepkości siarki, w tym celu, aby wprowadzona siarka parowała i w postaci pary przechodziła przez metal.

Ten sposób wymaga dodatkowego nakładu na

oprzyrządowanie razem z łatwo ulegającymi uszkodzeniu urządzeniami dozującymi w postaci zaworów igłowych, służących do doprowadzania stopu siarki utrzymywanej w stanie niskowiskozowym, do kąpeli metalowej. Poza tym, ten sposób ze względu na swoje warunki, jest trudny do przeprowadzenia w skali przemysłowej. Przede wszystkim musi być zapewnione utrzymanie stopu siarki w temperaturze stanu niskowiskozowego. Poza tym, doprowadzanie stopu musi być kontrolowane tak, aby nie dopuścić do tworzenia się pęcherzyków pary siarki na dolnym, zanurzonym w kąpeli metalowej końcu rury, tworzącej komorę doprowadzającą.

Doprowadzanie stopu do rury zanurzonej w kąpeli metalowej, musi być kontrolowane tak, aby z jednej strony utrzymać styk pomiędzy siarką i stopem metalu wyłącznie przez parę siarki, z drugiej jednak strony, unika się za wysokiego ciśnienia pary siarki, które prowadziłoby do niepożądanego tworzenia się pęcherzyków pary.

Z powyższego wynika, że istnieją duże trudności w uzyskaniu dobrego współczynnika wykorzystania doprowadzanej siarki.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wymienionych opisanych niedogodności przez opracowanie skutecznego i ekonomicznego sposobu siarkowania stopionego ołowiu, na przykład do redukcji żużli tlenków ołowiu i/lub usuwania miedzi z ołowiu, przez dodanie siarki lub materiałów zawierających siarkę do stopu ołowiu w piecu rafinacyjnym, w którym w stopionym ołowiu istnieje gradient temperatury.

Cel ten został osiągnięty przez opracowanie sposobu według wynalazku polegającym na tym, że siarkę względnie materiał zawierający siarkę topi się sam lub razem z ołowiem, tworząc wstępną mieszaninę i ta wstępna mieszanina jest dodawana do surowego ołowiu, podgrzanego do odpowiednio wysokiej temperatury w piecu rafinacyjnym lub poza piecem.

Sposób według wynalazku polega na osobnym wstępnym topieniu siarki lub materiału zawierającego siarkę razem z ołowiem w odpowiedniej temperaturze, a nie na dodawaniu siarki lub materiału zawierającego siarkę, na przykład siarczku metalu, który powinien reagować z tlenkiem ołowiu w postaci żużla, do rafinowanego gorącego ołowiu. W praktyce okazało się, to korzystne, ponieważ można przy tym usuwać różne, znajdujące się w materiale zawierającym siarkę zanieczyszczenia, na przykład materiały żużlotwórcze. W ten sposób uzyskuje się wstępny stop nadający się do siarkowania właściwego ołowiu surowego, lub tak zwany stop podstawowy o korzystnym składzie, który następnie miesza się osobno, lub razem z odsiarczonym gorącym surowym ołowiem i w ten sposób doprowadza się do reakcji z zanieczyszczeniami surowego ołowiu.

Dzięki odpowiedniemu składowi wstępnej mieszaniny, można znacznie polepszyć stopień działania siarkowania, w porównaniu ze znanymi sposobami. Okazało się również, że przy odpowiednim składzie i temperaturze siarczku ołowiu, siarczku

żelaza i stopionego ołowiu, korzystnie dla podwyższenia rozpuszczania w stanie stopionym, oraz przy dodaniu tej wstępnej mieszaniny do surowego ołowiu w odpowiednich warunkach, PbS zawarty we wstępnej mieszaninie rozpuszcza się dostatecznie szybko, aby uniknąć odparowania.

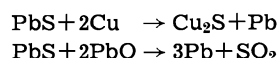
Zadaniem siarczku żelaza we wstępnym stopie jest zmniejszenie ciśnienia par siarczku ołowiu, to znaczy zmniejszenie jego odparowywania. Jest to szczególnie korzystne wówczas, gdy wstępną mieszaninę wprowadza się do gorącego ołowiu. Okazało się także, że siarczek żelaza wpływa korzystnie na wydzielanie ze stopu ołowiu wytworzonego siarczku miedzi w postaci kamienia. Równocześnie siarczek żelaza zmniejsza zauważalnie ilość ołowiu w kamieniu, w porównaniu ze znanymi sposobami.

Stosowanie wstępnej mieszaniny do oczyszczania surowego ołowiu przeprowadza się korzystnie w piecu, w którym utrzymuje się gradient temperatury tak, że temperatura odbieranego ołowiu jest bliska temperaturze topnienia ołowiu, a utworzony kamień usuwa się z powierzchni stopu miedzi w stosunkowo wysokiej temperaturze.

Wytwarzanie stopu wstępnego odbywa się najkorzystniej w podanym przykładzie wykonania według wynalazku w ten sposób, że stopiony czysty ołów odbiera się z pieca rafinacyjnego w punkcie, w którym ołów posiada temperaturę około 500 do 1400°C i doprowadza się do osobnego reaktora mieszania w celu zmieszania z siarką względnie materiałem zawierającym siarkę, lub też można postępować w ten sposób, że czysty ołów podgrzewa się osobno do żądanej temperatury i miesza się w reaktorze mieszania z siarką, względnie z materiałem zawierającym siarkę otrzymując wstępną mieszaninę.

Proces ten można przeprowadzać w reaktorze mieszania, przy czym powstaje wówczas mieszanina wstępna, zawierająca siarczki i stopiony ołów. Ta wstępna mieszanina jest wprowadzana do pieca rafinacyjnego w odpowiednim punkcie (temp.), sama, lub razem z czystym ołowiem, przy czym miedź znajdująca się w czystym ołowiu reaguje z siarką w postaci siarczków i powstaje siarczek miedzi.

Zmieszanie siarczku miedzi powoduje również reakcję z tlenkiem ołowiu znajdującym się w piecu. Następuje redukcja tlenku ołowiu na ołów i dwutlenek siarki, według następującego wzoru:



Przy wytwarzaniu wstępnego stopu można stosować jako środki siarczujące na przykład elementarną siarkę, bluszcz ołowiowy i piryt.

Poniżej podany jest przykład rafinacji ołowiu sposobem według wynalazku:

Przykład. Wstępną mieszaninę przygotowuje się osobno i wprowadza się ją razem z surowym ołowiem do pieca. Wprowadzana ilość czystego ołowiu wynosi 2713 kg, przy czym zawartość ołowiu — 2550 kg i 163 kg miedzi, to znaczy 6% miedzi. Wprowadzana ilość wstępnej mieszaniny wynosi

460 kg, w tym 93 kg siarki, 104 kg żelaza i 263 kg ołowiu (Pb 57%, Fe 22% i S 20%). Ogólna ilość wprowadzanego do pieca wsadu wynosi więc 3173 kg.

Z opisanej ilości uzyskuje się ołów w ilości 2411 kg, o zawartości 0,13% Cu, 0,02% siarki. Usunięta ilość kamienia wynosi 439 kg, o zawartości 10,5% Pb, 36,4% Cu, 25,7% Fe, 19,6% siarki, 2,7% tlenu. Czas pracy pieca przy powyższym przykładzie wynosi około 52 godziny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób siarkowania stopionego ołowiu, na przykład do redukcji żużli tlenków ołowiu i/lub usuwania miedzi z ołowiu, przez dodanie siarki lub materiałów zawierających siarkę do stopu surowego ołowiu w piecu rafinacyjnym, w którym istnieje gradient temperatury, **znamienny tym**, że siarkę, względnie materiał zawierający siarkę topi się sam lub razem z ołowiem uzyskując wstępną

mieszaninę, którą wprowadza się do czystego ołowiu o odpowiednio wysokiej temperaturze, w piecu lub poza piecem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarzaną wstępnie mieszaninę ze stopionego w piecu rafinacyjnym czystego ołowiu, w momencie, w którym ołów posiada temperaturę około 500 do 1400°C, odbiera się z pieca i doprowadza się do reaktora mieszania, w celu zmieszania z siarką względnie ze stopem zawierającym siarkę.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że wstępny stop wprowadza się do pieca w chwili, gdy temperatura stopu czystego ołowiu wynosi około 500 do 1400°C, dzięki czemu zawarte we wstępnym stopie siarczki metalu unoszą się w górę w najgorętszych częściach stopu, gdzie reagują z miedzią i/lub żużlami.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, **znamienny tym**, że wstępny stop zawiera jako składnik siarczek żelaza, który powoduje oddzielanie miedzi od fazy kamienia i zmniejsza w niej zawartość ołowiu.