

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246139 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439669**

(22) Data zgłoszenia: **2021.11.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.29 BUP 22/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.09 WUP 50/2024**

(51) MKP:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 7/04 (2006.01)

C22B 5/10 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

RYSZARD PRAJSNAR, Gliwice, PL

GRZEGORZ KRAWIEC, Zabrze, PL

RAFAŁ MICHAŁSKI, Katowice, PL

SEBASTIAN KULAWIK, Zakrzów, PL

KATARZYNA KLEJNOWSKA, Gliwice, PL

PIOTR BEDNAREK, Bytom, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Duda, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

**Sposób odzysku metali nieżelaznych z odpadowych żużli z przekształceniem ich
w surowiec mineralny**

PL 246139 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku metali nieżelaznych z odpadowych żużli z przekształceniem ich w surowiec mineralny.

Polimetaliczne, wielofazowe żużle powstają zwykle w procesach przetopu koncentratów i półproduktów w hutnictwie metali nieżelaznych (miedzi, cynku, ołowiu, cyny, srebra) i zawierają 1–30% metali nieżelaznych (Cu, Zn, Pb, Sn, Sb) w postaci metalicznej, tlenkowej lub siarczkowej, znaczne ilości żelaza w postaci krzemianu lub magnetytu, toksyczne zanieczyszczenia (Cd, As, Cl), węgiel organiczny i składniki osnowy żużlowej (SiO_2 , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , MgO , CaO).

Z powodu skomplikowanego składu chemicznego, relatywnie niskiej zawartości użytecznych metali oraz zawartości toksycznych substancji żużle te najczęściej wymagają składowania na składowiskach odpadów niebezpiecznych. Przykładami takich żużli powstających w krajowych hutach metali nieżelaznych są: żużel z przetopu materiałów ołowionośnych z hutnictwa miedzi, żużle z przetopu zgarów z rafinacji ołowiu, żużel z przetopu złomu akumulatorowego, żużel z przerobu pyłów stalowniczych i szlamów poługowniczych w piecu przewalowym, a także żużel z procesu Imperial Smelting.

Znany jest sposób odzysku metali i obniżenia ich zawartości w żużlu do niskiego poziomu w warunkach silnie redukcyjnych w wysokiej temperaturze 1573–1773 K w piecu elektrycznym i plazmowym. Jednak z uwagi na brak możliwości zastosowania procesów utleniania jak i fumingowania trudne jest usunięcie cynku z żużla oraz ingerencja w jakość metalu i usunięcie metali nieżelaznych ze stopu siarczków tworzącego fazę kamienia. Przy tym, proces przerobu żużli w piecu elektrycznym lub plazmowym jest energochłonny co ogranicza praktyczne jego zastosowanie. Znane i rozpowszechnione w praktyce przemysłowej są metody odzysku miedzi z żużli zawieszinowych lub ołowiu i antymonu z żużla Pb-Sb z przerobu złomu akumulatorowego prowadzone z zastosowaniem pieca elektrycznego.

Stosowany jest w kraju sposób odmiedziowania ciekłego żużla z zawieszinowego przetopu koncentratów miedzi realizowany w piecu elektrycznym do zawartości poniżej 1% Cu poprzez zastosowanie silnie redukcyjnych warunków (temperatura – 1673–1723 K, mieszanie żużla dwutlenkiem węgla z rozkładu kamienia wapiennego) oraz zastosowanie odpowiedniego wsadowania do pieca dodatków technologicznych (koksik, kamień wapienny, piasek) i zmiany natężenia prądu elektrycznego i głębokości zanurzenia elektrod w procesie odmiedziowania żużla.

Znane są sposoby i realizowane w praktyce światowej metody utleniająco-redukcyjnego przetopu koncentratów metali (Cu, Pb, Ni, Fe) oraz fumingowania cynku i ołowiu z ciekłych krzemianowych żużli z hutnictwa cynku i ołowiu realizowane metodą topienia w kąpeli w reaktorze z pionową lancą pozwalającą na regulację potencjału tlenu w topie, co umożliwia prowadzenie procesów utleniania siarczków, sedymentacyjną ekstrakcję redukcyjną metali oraz fumingowanie cynku, ołowiu i lotnych substancji z żużla.

Istotą wynalazku jest sposób odzysku metali nieżelaznych z odpadowych wielofazowych polimetalicznych żużli zawierających 1–30% metali nieżelaznych w postaci metalicznej, tlenkowej lub siarczkowej, żelazo, toksyczne zanieczyszczenia i węgiel organiczny, w którym żużel podlega topieniu charakteryzujący się tym, że żużel topi się w temperaturze 1373–1573 K przy dodatku 0–30% materiału zawierającego krzemionkę oraz 1–10% reduktora węglowego w stosunku do masy wsadowanego żużla, wstępnie redukując metale, przy zastosowaniu współczynnika nadmiaru tlenu do spalania paliwa w lancy w granicach 1,0–1,4 z jednoczesnym utlenianiem fazy siarczkowej w czasie 0–4 h przez wprowadzenie do niej lancy poprzez warstwę fazy żużlowej, po czym prowadzi się końcową redukcję i fumingowanie metali w temperaturze 1473–1623 K w czasie 1–5 h przez dozowanie reduktora na powierzchnię topu w ilości 3–20% do masy wsadowanego żużla przy zastosowaniu współczynnika nadmiaru tlenu do spalania paliwa w lancy w granicach 0,9–1,0. Żużel podaje się do pieca w postaci ciekłej lub stałej kawałkowej. Dodatek 0–30% materiału zawierającego krzemionkę oraz 1–10% reduktora węglowego dodaje się w sposób ciągły. Dodatek 0–30% materiału zawierającego krzemionkę 1–10% reduktora węglowego dodaje się okresowo. Jako reduktor i dodatkowe paliwo do pieca stosuje się paliwo stałe jak koksik, antracyt, miał węglowy lub muł węglowy lub paliwo gazowe jak metan i wodór. Reduktor na powierzchnię topu w ilości 3–20% do masy wsadowanego żużla dozuje się w sposób ciągły lub okresowo. Do niezredukowanej pozostałości żużlowej wtapia się materiały zawierające tlenki krzemu, wapnia i żelaza w ilości odpowiednio 0–30%, 0–5% i 0–10% w stosunku do masy wsadowanego żużla pierwotnego. Jako materiały służące do korekty składu żużla stosuje się piasek, kwarcyt, kamień wapienny, odpady wapniowe z instalacji odsiarczania gazów, rudy żelaza lub żużel stalowniczy.

Podczas topienia żużla prowadzi się utlenianie siarczków metali powietrzem lub tlenem wprowadzanym poprzez lancę przy zastosowaniu współczynnika nadmiaru tlenu do spalania paliwa w lancy

w granicach 1,0–1,4. Działanie to ma na celu intensyfikację topienia przez dodatkowe wydzielanie ciepła podczas utleniania siarczaków, usunięcie większości siarczaków metali z pozostawieniem siarczku miedzi w kamieniu, eliminację trudnotopliwego magnetytu z żużła przez przeprowadzenie go w fajalit oraz wstępne odpędzenie cynku dla poprawy topliwości żużła. W kolejnym etapie prowadzi się redukcję tlenków metali (PbO , ZnO , Cu_2O , SnO_2 , Sb_2O_3 , As_2O_3) rozpuszczonych w fazie żużlowej obejmujące sedymentacyjną ekstrakcję nielotnych metali (np. Cu , Sn) oraz fumingowanie lotnych metali (np. Pb , Zn , Cd , Ag) i ich odpędzanie do pyłów. W procesie fumingowania żużła do pyłów odpędzane są również lotne substancje np. PbCl_2 , NaCl , KCl , As_2O_3 , AgCl . Po usunięciu z żużła użytecznych metali nieżelaznych (Cu , Zn , Pb , Sn , Ag) jak i metali toksycznych (As , Cd) do pożądanego poziomu prowadzi się korektę składu chemicznego osnowy żużlowej dla przekształcenia jej w surowiec mineralny nadający się do gospodarczego wykorzystania przez wtopienie w temperaturze 1473–1623 K materiałów zawierających krzemionkę, tlenek wapnia i tlenek żelaza dla uzyskania homogenicznej fazy krzemianowej na bazie roztworu FeO-CaO-SiO_2 zawierającego korzystnie 30–45% SiO_2 . Po homogenizacji żużła zaprzestaje się mieszania topu przez usunięcie z niego lancy i prowadzi się odstawianie żużła od metalu lub kamienia miedziowego w czasie 5–15 minut. Ostatecznie prowadzi się spust z pieca metalu lub kamienia miedziowego dolnym otworem spustowym, a następnie prowadzi się spust żużła krzemianowego górnym otworem spustowym, pozostawiając ok. 10% materiału w piecu do następnego cyklu. Pyły cynkowo-ołowiowe pozyskuje się w procesie odpylania fazy gazowej, korzystnie w filtrze workowym w czasie całego cyklu przerobu żużli.

Sposób według wynalazku został przedstawiony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I

Surowcem do przerobu jest polimetaliczny, wielofazowy żużel zawierający metale (Pb , Fe , FeAs), siarczki (PbS , ZnS , Cu_2S , FeS), chlorki (PbCl_2 , NaCl , KCl), węgiel organiczny i składniki żużłotwórcze pochodzący z przetopu materiałów ołowionośnych o następującym składzie chemicznym (% mas.): 5,12% Pb , 1,25% Cu , 7,13% Zn , 0,72% As , 0,18% Sn , 7,8% S , 0,97% Cl , 0,73% C_{org} , 2,93% Na , 1,87% K , 17,6% Fe , 6,02% Ca , 1,55% Al , 2,04% Mg , 9,53% Si . Żużel w stanie stałym kawałkowym o masie 202 kg topiono w procesie utleniająco-redukcyjnym z dodatkiem 15% piasku i 6% koksiku w temperaturze 1388–1528 K w czasie 4 h w piecu z pionową lancą zasilaną olejem opałowym i powietrzem do spalania paliwa i utleniania fazy siarczkowej przy współczynniku nadmiaru tlenu 1,05. Następnie prowadzono redukcję i fumingowanie metali z żużła w temperaturze 1407–1533 K w czasie 4 h przez dodatek koksiku co 30 minut w łącznej ilości 12% od masy zawsadowanego żużła i przez przedmuchiwanie topu spalinami ze spalania w lancy oleju powietrzem przy współczynniku nadmiaru tlenu 1,00. Ostatecznie stop odstawiono przy wyciągniętej lancy w czasie 5 min dla sedymentacji z niego kamienia i dokonano spustu kamienia i żużła krzemianowego w temperaturze 1545 K. Pyły pozyskiwano z fazy gazowej w filtrze workowym. Produktami przerobu żużła są: kamień miedziowy w ilości 2,6 kg zawierający (% mas.): 37,5% Cu , 3,88% Ni , 0,12% Pb , 0,10% Zn , 0,033% Ag , 28,8% Fe , 24,2% S nadający się do zagospodarowania w hutnictwie miedzi, pyły cynkowo-ołowiowe w ilości 47,5 kg zawierające (% mas.): 30,9% Zn , 15,2% Pb , 4,5% As , 1,8% Sn , 3,7% S , 5,2% Cl , nadające się do przerobu w procesie Imperial Smelting po hydrometalurgicznym odchlorowaniu i odarsenowaniu, żużel krzemianowy w ilości 160 kg zawierający (% mas.): 0,05% Pb , 0,12% Zn , 0,30% Cu , <0,01% As , 0,59% S , 9,5% CaO , 29,3% FeO , 37,2% SiO_2 , spełniający wymogi materiału obojętnego i posiadający własności umożliwiające jego zastosowanie jako kruszywo do budowy dróg.

Przykład II

Surowcem do przerobu jest polimetaliczny, wielofazowy żużel zawierający metale (Pb , Fe), siarczki (PbS , FeS , Na_2S), tlenki metali (PbO , Sb_2O_3 , SnO_2) i składniki żużłotwórcze pochodzący z przetopu pasty akumulatorowej o następującym składzie chemicznym (% mas.): 7,35% Pb , 0,20% Cu , 0,79% Zn , 0,10% Sb , 0,71% Sn , 8,3% S , 1,14% G_{org} , 15,4% Na , 24,4% Fe , 1,6% Ca , 4,4% Si . Żużel w stanie stałym kawałkowym o masie 147 kg topiono z dodatkiem 20% piasku i 5% koksiku w temperaturze 1468–1536 K w czasie 3 h w piecu z pionową lancą zasilaną olejem opałowym i powietrzem do spalania paliwa i utleniania fazy siarczkowej przy współczynniku nadmiaru tlenu 1,25. Następnie prowadzono redukcję i fumingowanie metali z żużła w temperaturze 1498–1575 K w czasie 2,5 h przez dodatek koksiku co 30 minut w łącznej ilości 8% od masy zawsadowanego żużła i przez przedmuchiwanie topu spalinami ze spalania w lancy oleju powietrzem przy współczynniku nadmiaru tlenu 0,95. Przed ostatnią godziną fumingowania wtopiono do żużła piasek w ilości 10% masy żużła wsadowego. Ostatecznie dokonano spustu żużła krzemianowego w temperaturze 1486 K. Pyły pozyskiwano z fazy gazowej w filtrze workowym. Produktami przerobu żużła są: pyły ołowiowo-cynkowe w ilości 22,0 kg zawierające (% mas.): 54,9% Pb , 3,8% Zn , 2,3% Sn , 0,45% Sb , 1,8% Na , 7,9% S , 1,3% Cl , nadające się do przerobu na ołów surowy po hydrometalurgicznym odchlorowaniu i odcynkowaniu oraz żużel

krzemianowy w ilości 138 kg zawierający (% mas.): 0,08% Pb, 0,16% Zn, 0,18% Cu, 0,04% Sb, <0,01% As, 16,3% Na₂O, 2,2% CaO, 27,5% FeO, 39,8% SiO₂, spełniający wymogi materiału obojętnego i posiadający własności umożliwiające jego zastosowanie jako kruszywo do budowy dróg.

Przykład III

Surowcem do przerobu jest krzemianowy żużel zawierający tlenki metali nieżelaznych (ZnO, PbO, Sb₂O₃, SnO₂ i As₂O₃), pochodzący z przerobu siarczkowych i tlenkowych koncentratów ołowiowych o następującym składzie chemicznym (% mas.): 4,45% Pb, 10,4% Zn, 0,93% Sn, 0,54% Sb, 0,14% As, 27,4% Fe, 6,9% Ca, 9,6% Si. Żużel w stanie stałym kawałkowym o masie 200 kg topiono w procesie redukcyjnym z dodatkiem 5% piasku i 10% koksiku w temperaturze 1457–1507 K w czasie 4 h w piecu z pionową lancą zasilaną olejem opałowym i powietrzem przy współczynniku nadmiaru tlenu 1,00. Po stopieniu żużla prowadzono redukcję i fumingowanie metali z żużla w temperaturze 1508–1593 K w czasie 5 h przez dodatek koksiku co 30 minut w łącznej ilości 12,5% masy żużla wsadowego i przez przedmuchiwanie topu spalinami ze spalania w lancy oleju powietrzem przy współczynniku nadmiaru tlenu 0,95. Następnie przed ostatnią godziną redukcji wtopiono do żużla 15% piasku w stosunku do masy żużla wsadowego. Ostatecznie z pieca spuszczonego oczyszczony z metali ciężkich żużel krzemianowy w temperaturze 1566 K. Pyły pozyskiwano z fazy gazowej w filtrze workowym. Produktami przerobu żużla są: pyły cynkowo-ołowiowe w ilości 42,0 kg zawierające (% mas.): 48,4% Zn, 19,1% Pb, 2,2% Sn, 2,3% Sb, 0,39% As, 1,2% S, 0,69% Cl oraz oczyszczony żużel krzemianowy w ilości 198 kg zawierający (% mas.): 0,07% Pb, 0,57% Zn, 0,23% Sn, 0,10% Sb, <0,01% As, 10,2% CaO, 36,0% FeO, 42,3% SiO₂, spełniający wymogi materiału obojętnego i posiadający własności umożliwiające jego zastosowanie jako kruszywo do budowy dróg.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku metali nieżelaznych z odpadowych wielofazowych polimetalicznych żużli zawierających 1–30% metali nieżelaznych w postaci metalicznej, tlenkowej lub siarczkowej, żelazo, toksyczne zanieczyszczenia i węgiel organiczny, w którym żużel podlega topieniu, **znamienny tym**, że żużel topi się w temperaturze 1373–1573 K przy dodatku 0–30% materiału zawierającego krzemionkę oraz 1–10% reduktora węglowego w stosunku do masy wsadowanego żużla, wstępnie redukując metale, przy zastosowaniu współczynnika nadmiaru tlenu do spalania paliwa w lancy w granicach 1,0–1,4 z jednoczesnym utlenianiem fazy siarczkowej w czasie 0–4 h przez wprowadzenie do niej lancy poprzez warstwę fazy żuźlowej, po czym prowadzi się końcową redukcję i fumingowanie metali w temperaturze 1473–1623 K w czasie 1–5 h przez dozowanie reduktora na powierzchnię topu w ilości 3–20% do masy wsadowanego żużla przy zastosowaniu współczynnika nadmiaru tlenu do spalania paliwa w lancy w granicach 0,9–1,0.
2. Sposób odzysku metali nieżelaznych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żużel podaje się do pieca w postaci ciekłej lub stałej kawałkowej.
3. Sposób odzysku metali nieżelaznych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatek 0–30% materiału zawierającego krzemionkę oraz 1–10% reduktora węglowego dodaje się w sposób ciągły.
4. Sposób odzysku metali nieżelaznych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatek 0–30% materiału zawierającego krzemionkę 1–10% reduktora węglowego dodaje się okresowo.
5. Sposób odzysku metali nieżelaznych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reduktor i dodatkowe paliwo do pieca stosuje się paliwo stałe jak koksik, antracyt, miat węglowy lub muł węglowy lub paliwo gazowe jak metan i wodór.
6. Sposób odzysku metali nieżelaznych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reduktor na powierzchnię topu w ilości 3–20% do masy wsadowanego żużla dozuje się w sposób ciągły lub okresowo.
7. Sposób odzysku metali nieżelaznych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do niezredukowanej pozostałości żuźlowej wtopia się materiały zawierające tlenki krzemu, wapnia i żelaza w ilości odpowiednio 0–30%, 0–5% i 0–10% w stosunku do masy wsadowanego żużla pierwotnego.
8. Sposób odzysku metali nieżelaznych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako materiały służące do korekty składu żużla stosuje się piasek, kwarcyt, kamień wapienny, odpady wapieniowe z instalacji odsiarczania gazów, rudy żelaza lub żużel stalowniczy.