



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.10.75 (P. 184266)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.05.77

Opis patentowy opublikowano: 29.02.1980

Int. Cl.²

C22B 7/02

Twórcy wynalazku: Jan Sosin, Zbigniew Śmieszek, Stanisław Sobierajski, Ryszard Chamer, Zbigniew Pachon, Lech Adamkiewicz, Tadeusz Pomianek

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób przerobu ołowiowych pyłów tlenkowych z hut miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu ołowiowych pyłów tlenkowych z hut miedzi zawierających głównie, ołów, cynk i miedź, otrzymanych z procesu odmiedziowania żużla z pieca zawieszinowego oraz z procesu świeżenia w konwertorach stopu metalicznego zawierającego głównie miedź, ołów i żelazo.

Pyły z odmiedziowania żużla z pieca zawieszinowego zawierają w % wagowych: od 50 do 75% Pb, od 5 do 25% Zn, od 0,5 do 4% Cu i inne składniki, natomiast pyły z procesu świeżenia w konwertorach stopu metalicznego zawierają od 60 do 90% Pb, od 0,3 do 6% Zn, od 0,5 do 5% Cu i inne składniki. Metale zawarte w pyłach, przede wszystkim ołów, cynk i miedź, znajdują się głównie w związkach tlenkowych oraz częściowo w formie metalicznej.

Dotychczas w światowym przemyśle metali nieżelaznych nie występowały tego rodzaju pyły i nie ma opracowań dotyczących ich technologicznego przerobu. Wynika to stąd, że ołowiowe pyły tlenkowe zawierające miedź otrzymuje się podczas procesu zawieszinowego topnienia koncentratów miedzi w celu bezpośredniego otrzymania miedzi czarnej oraz dalszego przerobu żużla z pieca zawieszinowego metodą redukcji tlenkowych związków metali z żużla do stopu metalicznego.

Dotychczas otrzymywane z przerobu koncentratów miedzi pyły technologiczne są materiałami, w których podstawowe metale użyteczne to jest

2

ołów i miedź występują w formie związków siarczanych lub siarczanowych, a technologia ich przerobu nie może być zastosowana do przerobu pyłów tlenkowych, nie może więc być przedmiotem porównania jako dotychczasowy stan techniki.

Według wynalazku sposób przerobu ołowiowych pyłów tlenkowych z hut miedzi polega na tym, że ołowiowe pyły tlenkowe miesza się i zbryla z dodatkami technologicznymi. Zbrylanie przeprowadza się w urządzeniu granulującym, najlepiej w granulatorze bębnowym. Jako dodatki technologiczne dodaje się sodę węglanową, koksik i wodę lub sodę węglanową, koksik, wodę i zgranulowany żużel pomiedziowy lub sodę węglanową, koksik, wodę, piasek i kamień wapienny. Zgranulowaną mieszankę wsadową poddaje się redukcji w łukowo-oporowym piecu elektrycznym. W przypadku gdy w trakcie przygotowania wsadu nie dodano do mieszanki wsadowej żużla pomiedziowego ani piasku i kamienia wapiennego, to żużel pomiedziowy dodaje się w formie płynnej bezpośrednio do łukowo-oporowego pieca elektrycznego.

Dodatek sody węglanowej i wody ma na celu uzyskanie granulek o odpowiedniej wytrzymałości, zapobiegającej mechanicznemu porywaniu pyłów przy wsadowaniu, oraz gotowanie się kąpieli w procesie przetopu w piecu elektrycznym wpływające na rozwinięcie powierzchni kontaktowej między stopionym metalem a reduktorem w postaci koksiku. Dodatek granulowego żużla pomiedzi-

wego ma na celu związanie odpowiedniej ilości cynku. Tlenek cynku podwyższa temperaturę topliwości żużla pomiedziowego. Natomiast tlenek ołowiu przechodzący częściowo z wsadu do żużla, jak i soda węglanowa obniżają jego temperaturę topliwości.

W zależności od zawartości cynku w przetapiających pyłach ołowiowych stosuje się mniejszy lub większy dodatek żużla pomiedziowego. Żużel pomiedziowy może być zastąpiony mieszaniną piasku i kamienia wapiennego. Materiały te jednak wtapiają się w żużel pieca elektrycznego o wiele trudniej. Dodatek koksiku ma na celu redukcję tlenków ołowiu, cynku i innych metali. W celu jak najszybszego zredukowania tlenków ołowiu do ołowiu metalicznego stosuje się koksik o ziarnistości od 0 do 10 mm, przy czym frakcja poniżej 5 mm stanowi 50% całej ilości dodawanego koksiku. Tlenki ołowiu o niskiej temperaturze topliwości ulegają szybkiemu stopnieniu. Równocześnie następuje proces redukcji stopionego tlenku ołowiu do ołowiu metalicznego, powolne przechodzenie stopionego tlenku ołowiu do żużla i odparowanie tlenku ołowiu do pyłów. Im szybciej przebiega proces redukcji stopionego tlenku ołowiu, tym mniejsze są straty ołowiu w pyłach.

W łukowo-oporowym piecu elektrycznym następuje redukcja tlenków ołowiu, miedzi oraz częściowo redukcja tlenków cynku i innych metali. Ołów, miedź i inne metale gromadzą się w wannie pieca elektrycznego, skąd spuszcza się je okresowo jako ołów surowy, który poddaje się procesowi rafinacji.

W trakcie przerobu mieszanki w piecu elektrycznym, temperaturę uzyskiwanego metalu utrzymuje się w każdym przypadku w granicy od 900 do 1000°C, a temperaturę żużla od 1150 do 1250°C. Cynk gromadzi się głównie w żużlu. Proces wytopu prowadzi się tak aby zawartość cynku w żużlu wynosiła od 10 do 25% wagowych, korzystnie od 12 do 20% wagowych. Żużel po wypuszczeniu z pieca i schłodzeniu poddaje się dalszej przeróbce znanym sposobem w piecu przewalowym. Pyły z odpylania gazów technologicznych procesu wytopu ołowiu w piecu elektrycznym zawierają od 20 do 50% wagowych cynku, od 15 do 50% wagowych ołowiu i inne składniki. Pyły te w całości, lub część tych pyłów zwraca się korzystnie do mieszanki wsadowej dla łukowo-oporowego pieca elektrycznego, bądź też kieruje się je do przerobu w przemyśle cynkowo-ołowiowym jako koncentrat cynkowo-ołowiowy.

W trakcie przygotowania wsadu do łukowo-oporowego pieca elektrycznego pyły tlenkowe miesza się i zbryla z dodatkiem sody węglanowej w ilości od 1 do 5% wagowych, korzystnie od 2 do 3% wagowych, koksiku w ilości od 4 do 8% wagowych, zgranulowanego żużla pomiedziowego w ilości od 10 do 25% wagowych, korzystnie od 12 do 20% wagowych w stosunku do ołowiowych pyłów tlenkowych. Jeśli żużel pomiedziowy dodaje się do pieca elektrycznego w postaci płynnej to stosuje się go również w ilości od 10 do 25% wagowych,

korzystnie od 12 do 20% wagowych w stosunku do ołowiowych pyłów tlenkowych.

W przypadku otrzymania w piecu żużla o zawartości powyżej 25% wagowych Zn, co może wystąpić na przykład w przypadku zaburzeń pracy pieca elektrycznego lub w okresach awaryjnych, dla polepszenia własności fizycznych żużla do pieca elektrycznego wprowadza się dodatki korygujące jak koksik, żużel pomiedziowy lub mieszaninę piasku i kamienia wapiennego. Koksik przez zwiększenie stopnia redukcji cynku z żużla polepsza jego płynność, a żużel pomiedziowy lub mieszanina piasku i kamienia wapiennego zwiększa masę żużla w piecu i przez to obniża w nim zawartość cynku.

Podstawową zaletą sposobu według wynalazku jest skoncentrowanie zawartego w pyłach tlenkowych cynku w żużlu i pyłach z odpylania gazów technologicznych łukowo-oporowego pieca elektrycznego. Pyły te są wysokojakościowymi surowcami dla odzysku z nich cynku i ołowiu w przemyśle cynkowo-ołowiowym. Dodatkową zaletą jest zastosowanie agregatu topielnego łukowo-oporowego pieca elektrycznego, który pracuje w sposób ciągły, jest łatwy do zhermetyzowania, mechanizacji i automatyzacji procesu. Ponadto mała ilość gazów technologicznych nie wymaga zastosowania rozbudowanych instalacji odpylających.

Sposób według wynalazku przedstawiono dokładnie w przykładach wykonania.

Przykład I. Do przerobu w piecu elektrycznym kieruje się: pyły z odmiedziowania żużla z pieca zawieszinowego o składzie chemicznym: 60% Pb, 15% Zn, 1,5% Cu i inne składniki, oraz pyły z przerobu stopu metalicznego o składzie chemicznym: 80% Pb, 3% Zn, 4% Cu i inne składniki. Stosunek ilościowy pyłów z odmiedziowania żużla z pieca zawieszinowego do pyłów z przerobu stopu metalicznego wynosi jak 3 do 1.

Do procesu sporządzania mieszanki wsadowej i granulowania w granulatorze bębnowym wprowadza się poza ołowiowymi pyłami tlenkowymi sodę węglanową w ilości 2% wagowych od wsadu metalonośnego, koksik w ilości 6% wagowych od wsadu metalonośnego, przy czym ziarnistość koksiku wynosi 0 do 10 mm z tym, że 50% koksiku posiada ziarnistość 5 do 10 mm, oraz zgranulowany żużel pomiedziowy zawierający ok. 0,5% Cu, w ilości 18% wagowych od wsadu metalonośnego. Przygotowanie mieszanki w granulatorze bębnowym prowadzi się z dodatkiem wody, dla otrzymania zbrylonego materiału o zawartości 7% wilgoci.

Skład chemiczny mieszanki wsadowej otrzymanej z granulatora bębnowego jest następujący: 51,6% Pb, 9,5% Zn, 2,1% Cu i inne składniki. Mieszanke wsadową poddaje się redukcji w piecu elektrycznym. Temperaturę uzyskiwanego metalu utrzymuje się w granicy 930—980°C, a temperaturę żużla w granicy 1150—1200°C. Otrzymuje się: ołów surowy, zawierający 95% Pb, 3,4% Cu i inne składniki, który kierowany jest do procesu rafinacji, żużel zawierający 5% Pb i 21% Zn, który granuluje się wodą i kieruje do przerobu w pie-

cach przewalowych oraz pyły zawierające 40% Pb i 35% Zn stanowiące koncentrat cynkowo-ołowiowy kierowany do przemysłu cynkowo-ołowiowego. Odzysk cynku do żużla i pyłów kierowanych do przemysłu cynkowo-ołowiowego wynosi 97% od ilości zawartej we wsadzie do pieca elektrycznego.

Przykład II. W piecu elektrycznym przerabia się następujące materiały: pyły z odmiedziowania żużla z pieca zawieszinowego o składzie chemicznym: 60% Pb, 12% Zn, 1,5% Cu i inne składniki, pyły z przerobu stopu metalicznego o składzie chemicznym: 70% Pb, 4% Zn i 3% Cu, oraz pyły zawrotowe z procesu wytopu ołowiu w piecu elektrycznym o składzie chemicznym 45% Pb, 30% Zn 0,5% Cu i inne składniki. Stosunek ilościowy pyłów z odmiedziowania żużla z pieca zawieszinowego, pyłów z przerobu stopu metalicznego i pyłów zawrotowych jest jak 20 do 10 do 3.

Do sporządzenia mieszanki wsadowej i granulowania, w granulatorze bębnowym wprowadza się poza materiałami metalonośnymi sodę węglanową w ilości 3% wagowych od wsadu metalonośnego, koksik w ilości 7% wagowych od wsadu metalonośnego, zgranulowany żużel pomiedziowy w ilości 20% wagowych od wsadu metalonośnego, oraz piasek do korekty składu żużla w ilości 3% wagowych od wsadu metalonośnego. Przygotowanie mieszanki prowadzi się w granulatorze bębnowym, dla otrzymania granulatu o zawartości 8% wilgoci. Skład chemiczny mieszanki wsadowej otrzymanej z granulatora bębnowego jest następujący: 46,5% Pb, 8,5% Zn, 1,5% Cu i inne składniki.

Mieszankę wsadową poddaje się redukcji w piecu elektrycznym. Temperaturę uzyskiwanego metalu utrzymuje się w granicy od 900 do 1000°C, a temperaturę żużla od 1150 do 1250°C. Otrzymuje się ołów surowy zawierający: 95% Pb, 3,4% Cu i inne składniki, który poddaje się procesowi rafinacji, oraz żużel zawierający: 5% Pb i 20% Zn, który granuluje się wodą na rynnę granulującą i kieruje do przerobu w piecach przewalowych. Całość pyłów z odpylania gazów technologicznych jest zwracana do mieszanki wsadowej pieca elektrycznego. Odzysk cynku do żużla wynosi 95% od ilości zawartej we wsadzie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu ołowiowych pyłów tlenkowych z hut miedzi, zawierających głównie ołów, cynk i miedź, otrzymywanych z procesu odmiedziowania żużla z pieca zawieszinowego oraz z procesu świeżenia w konwertorach stopu metalicznego zawierającego głównie miedź, ołów i żelazo, **znamienny tym**, że ołowiowe pyły tlenkowe miesza się i zbryla z dodatkami technologicznymi, przy czym jako dodatki technologiczne dodaje się sodę węglanową, koksik i wodę lub sodę węglanową, koksik, wodę i zgranulowany żużel pomiedziowy lub sodę węglanową, koksik, wodę, piasek i kamień wapienny i tak przygotowaną mieszankę wsadową poddaje się redukcji w łukowo-oporowym piecu elektrycznym, a w przypadku gdy pyły tlenkowe miesza się i zbryla bez dodatku żużla pomiedziowego, piasku i kamienia wapiennego, to żużel pomiedziowy dodaje się w formie stałej lub płynnej bezpośrednio do łukowo-oporowego pieca elektrycznego, przy czym w trakcie przerobu mieszanki w piecu elektrycznym temperaturę uzyskiwanego metalu utrzymuje się w każdym przypadku w granicy od 900 do 1000°C, a temperaturę żużla od 1150 do 1250°C, i proces wytopu prowadzi się tak aby zawartość cynku w żużlu wynosiła od 10 do 25% wagowych, korzystnie od 12 do 20% wagowych, po czym żużel po spuszczeniu z pieca i schłodzeniu poddaje się dalszej przeróbce znany sposóbem w piecu przewalowym, a pyły technologiczne lub część tych pyłów zwraca się korzystnie do mieszanki wsadowej.

2. Sposób przerobu ołowiowych pyłów tlenkowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ołowiowe pyły tlenkowe miesza się i zbryla z dodatkiem sody węglanowej w ilości od 1 do 5% wagowych, korzystnie od 2 do 3% wagowych, koksiku w ilości od 4 do 8% wagowych, zgranulowanego żużla pomiedziowego w ilości od 10 do 25% wagowych, korzystnie od 12 do 20% wagowych, w stosunku do ołowiowych pyłów tlenkowych, lub żużel pomiedziowy dodaje się do pieca elektrycznego w postaci płynnej w ilości od 10 do 25% wagowych, korzystnie od 12 do 20% wagowych w stosunku do ołowiowych pyłów tlenkowych.