

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningsskrift nr. 121571**

Int. Cl. C 22 b 13/06 Kl. 40a-13/06

Patentsøknad nr. 167.124 Inngitt 3.III 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 4.IX 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 15.III 1971

Prioritet begjært fra: -

---

Outokumpu Oy,  
Töölönkatu 4, Helsinki, Finland.

Oppfinnere: Rolf Einar Malmström, Pori,  
Simo Mäkipirtti, Pori og  
Olavi Aaltonen, Pori, Finland.

Fullmektig: Siv.ing. Kjell Gulbrandsen.

Fremgangsmåte til sulfidering av smeltet bly.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til sulfidering av smeltet bly til f.eks. redusering av slagg og/eller fjerning av kopper fra bly. Oppfinnelsens formål er å tilveiebringe en fremgangsmåte for til smeltet bly å tilføre svovel eller et svovelholdig stoff i forbindelse med kontinuerlig smelting, hvorved man ved anvendelse av denne fremgangsmåten oppnår en betydelig høyere virkningsgrad, med andre ord mindre forbruk av svovelholdig materiale enn ved benyttelse av tidligere kjente fremgangsmåter.

Fjerningen av kopper fra rått bly skjer ifølge tidligere metoder ved å tilføre elementært svovel i forbindelse med den samtidig forekommende seigring, med andre ord ved å avkjøle metallet med derpå følgende dannelse av dross (en fast forbindelsesfase). Fremgangsmåten

er tungvint og tidskrevende spesielt når Cu-innholdet er høyt. På grunn av dette har man mange steder foretatt eksperimenter for å utvikle en kontinuerlig fremgangsmåte for fjerning av kopper, og slike fremgangsmåter er i bruk hos noen blyprodusenter. I de fleste fremgangsmåter er prinsippet det at elementært svovel tilføres til blyet enten i fast eller flytende form og det får deretter anledning til å reagere med iælt vesentlig det kopper som finnes i blyet hvorved det dannes bly-koppersten. Som svovelkilde har man også benyttet sulfidisk blymalkonsentrat og pyrit.

Når råblyet slippes ut av ovnen, har blyet en høy temperatur. Dette bly ledes som sådant til kopperfjerningsovnen hvor tilføringen av svovel eller svovelholdig materiale finner sted. Det har vist seg meget vanskelig å oppnå en god effektivitet ved på denne måten å sulfidere varm blysmelte, hvilket skyldes at når man arbeider med blysmelter hvis temperatur er nær  $1400^{\circ}\text{C}$  har de for formålet resterende egnede svovelholdige stoffer et så høyt damptrykk at det inntrer en plutselig fordampning, og dampbobler stiger til smeltens overflate.

Hvis disse stoffene som sådanne tilføres det varme blyet under hensyntagen til en relativ langsom omdannelse til oppløsningsform, blir fordampningstapene uforholdsmessig store. På grunn av forskjellen i spesifikk vekt hos de tilførte stoffene og blyet skjer fordampningen dessuten oftest straks på smeltens overflate, og av denne grunn kreves spesielle tiltak for å overvinne disse vanskeligheter.

Hvis det benyttes fordampbare sulfideringsstoffer, f.eks. elementært svovel, har det vist seg vanskelig å tilveiebringe vel-suspenderte tilstrekkelig små bobler i den viskøse blysmelten, hvilke bobler bør ha en tilstrekkelig berøringsoverflate med det smeltede blyet i forhold til den tid som er til disposisjon.

Av det ovenfor nevnte fremgår det at det forekommer betydelige vanskeligheter ved oppnåelse av en god virkningsgrad for det benyttede svovel.

Fra US patent nr. 1 891 978 er det kjent en metode for å befri råbly for kopper ved bruk av en svoveltilsetning, hvorved smeltet bly fra et blybad føres til en reaksjonsbeholder til hvilken svovelet tilføres og reagerer med forurensninger. Fra britisk patent nr. 925 822 er det kjent en metode for fjerning av forurensninger slik som kopper, fra bly ved tilsetning av svovel eller metallsulfider som reagerer med de nevnte forurensninger. Ved fremgangsmåtene i disse

patenter skjer således tilførselen av svovel eller svovelholdig materiale i samme anordning i hvilken også de sluttlige reaksjoner mellom smelten og svovelet foregår.

Hensikten med oppfinnelsen er å tilveiebringe en mer effektiv og mer økonomisk fremgangsmåte for tilføring av svovel og svovelholdig materiale til blysmelten.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til sulfidering av smeltet bly for f.eks. redusering av blyoksydslag og/eller fjerning av kopper fra bly i en ovn under anvendelse av metallsulfider, hvorved det i ovnen holdes en temperaturgradient i det smeltede bly slik at blyets temperatur synker i retning mot blyets uttagningsåpning, kjennetegnet ved at svovel eller et svovelholdig stoff smeltes sammen med bly på egnet måte til en forblending hvor blyulfid er den for avkopring vesentlige bestanddel, forblendingen mates inn i råbly med høy temperatur fortrinnsvis i selve raffineringsovn, idet det fra ovnen uttas en bestemt mengde smeltet bly som sammenblandes med svovelet eller det svovelholdige stoff for dannelselse av forblendingen.

Det smeltede bly for dannelselse av forblendingen i en spesiell blandingsbeholder, uttas ifølge oppfinnelsen ved et sted der blyets temperatur er i området  $500^{\circ}$ - $1100^{\circ}$ C, f.eks.  $700^{\circ}$ C, eller nevnte bly oppvarmes adskilt etter behov, og ved at den dannede forblending mates tilbake til ovnen sammen med råbly ved en temperatur hvor forblendingen holdes i smeltet tilstand. Videre innmates den smeltede forblending i ovnen hensiktsmessig ved et sted hvor temperaturen til det smeltede bly er ca.  $500^{\circ}$ - $1400^{\circ}$ C hvorved de metallsulfidene som forekommer i forblendingen stiger opp til ovnens varmere deler, hvor de reagerer med kopperet og/eller slagget. Det er foretrukket at forblendingen inneholder en viss mengde jernsulfid, som fremmer separeringen av kopper til stenfase og samtidig minsker dets blyinnhold.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen baserer seg på det at svovel og svovelholdig materiale, f.eks. metallsulfid som reagerer med kopper som finnes i blyet eller med blyoksyd i form av slag, ikke tilføres til det varme blyet som skal raffineres, men svovelet eller det svovelholdige materialet smeltes adskilt eller sammen med bly ved en egnet temperatur. I dette tidsrom kan en del av de stoffer som finnes i det svovelholdige materialet med fordel fjernes, og man tilveiebringer en forblending eller såkalt grunnlegering med egnet sammensetning som kan brukes for sulfidering av det egentlige råbly, og denne grunnlegering blandes deretter enten adskilt eller i en ren-

gjöringsovn med det varme råblyet og bringes således til å reagere med forurensningene i råblyet.

Med en egnet sammensetning av forblandingen kan sulfideringsgraden forhøyes betydelig sammenlignet med tidligere fremgangsmåter. Det har vist seg at man under anvendelse av en forblanding med egnet temperatur og sammensetning av blyulfid i smeltet form for å effektivisere oppblanding i oppløsningsform, hvilken blanding tilføres råblyet, kan, ved benyttelse under egnede forhold, få det PbS som finnes i forblandingen til å oppløse seg tilstrekkelig rask for dermed å hindre fordampning.

Ved anvendelse av nevnte forblanding kan man lette selve blyrensingsprosessen hvorved det oppnådde FeS-PbS eutektikum aktiverer og senker damptrykket for PbS samt minsker blytap som forekommer sammen med den dannede koppersten.

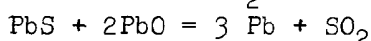
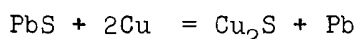
Jernsulfidens oppgave i forblandingen er således å senke blyulfidets damptrykk, med andre ord å minske dets fordampning. Dette er spesielt fordelaktig i det tilfellet forblandingen tilføres bly med høy temperatur.

Dessuten er det fastslått at jernsulfidet har fordelaktig innvirkning på separeringen av dannet koppersulfid fra blysmelten til sten og samtidig senker jernsulfidet klart blyets andel i stenen sammenlignet med tidligere fremgangsmåter.

Anvendelsen av forblandingen til rengjøring av råbly skjer fortrinnsvis i en slik ovn hvor man har tilveiebragt en temperaturgradient således at temperaturen i blyet som tas ut, holdes nær blyets smeltepunkt, mens den smeltede stenen atter fjernes fra overflaten av blysmelten ved en betydelig høyere temperatur. Hensikten med temperaturgradienten er at det rensede bly kan uttas fra ovnen ved en tilstrekkelig lav temperatur hvorved sulfid ikke har oppløst seg i blyet, og videre at den sulfidfase som er dannet av forurensningene foreligger ved en tilstrekkelig høy temperatur i smeltet tilstand slik at den fås flytende ut av ovnen.

Såvidt fremstillingen av forblandingen angår så uttas smeltet bly med egnet temperatur fra ovnen ved et sted hvor blyets temperatur fortrinnsvis er mellom 500° og 1400°C eller blyet oppvarmes adskilt for deretter å blandes med svovelholdig materiale som får reagere med blyet og oppløse seg i blyet. Dette kan f.eks. utføres i en reaksjonsbeholder forsynt med en blander, hvorved man tilveiebringer en forblanding inneholdende sulfider og smeltet bly. Denne forbland-

ing føres adskilt eller sammen med råbly til et egnet sted i ovnen, hvorved kopperet i råblyet reagerer med sulfidet og danner kopper-sulfid. Forblandingen, hvori den viktigste kopperfjernende forbindelse er PbS, fremkaller også en reaksjon med det blyoksyd som finnes i ovnen og reduserer dette til bly og svoveldioksyd. Reaksjonsligningene er som følger:



Til fremstilling av forblandingen kan man f.eks. benytte elementært svovel, blymalkonsentrat samt pyrit som sulfideringsstoff.

Den ovenfor beskrevne fjerningen av kopper og reduseringen av slagget kan meget fordelaktig utføres i en ovn som beskrevet i svensk patent nr. 205 341, men naturligvis også i andre ovnstyper i hvilke man kan oppnå en temperaturgradient.

I det følgende er det vist et eksempel på rengjøring av bly utført ved bruk av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

#### Eksempel

Forblandingen ble fremstilt adskilt og ble innmatet sammen med råblyet i ovnen.

1. Innmatet mengde råbly 2713 kg, inneholdende 2550 kg bly, 163 kg kopper dvs. i en mengde på 6%.
2. Innmatet mengde forblending 460 kg, inneholdende 93 kg svovel, 104 kg jern og 263 kg bly (Pb 57%, Fe 22% og S 20%).

I ovnen ble det totalt innført 3173 kg.

Uttatt blymengde: 2411 kg, inneholdende Cu 0.13%, svovel 0.02%.

Uttatt sten: 439 kg, inneholdende 10.5% Pb, 36.4% Cu, 25.7% Fe, 19.6% svovel, 2.7% oksygen.

Ovnens arbeidstid i det ovenfor nevnte eksempel var omkring 52 timer.

Fremgangsmåten skal videre forklares under henvisning til tegningen som skjematisk viser et strømningsdiagram og de innretninger som anvendes ved utførelse av foreliggende oppfinnelse. Råbly 1 innmates gjennom ledningene 1a og 1b til henholdsvis råblyovnen 2 og forblendingsovn 9. Forblendingsovn 2 er forsynt med en oppvarmingsinnretning 3 og et uttak 5 for gassfjerning. En forblandingscharge 10 føres via en skruemater 11 ned i forblendingsovn 9 som er forsynt med en rører 12. Smeltet råbly fra smelten 6 uttas gjennom uttaket 4 og føres gjennom ledningen 7 samtidig som smeltet forblending uttas fra ovnen 9 gjennom uttaket 13 og føres gjennom ledningen

14. Ledningene 7 og 14 er hensiktsmessig forsynt med en regulerings-ventil 8. Materialet fra ledningene 7 og 14 føres sammen gjennom ledningen 15 ned i raffineringsovn 16 som også er forsynt med en oppvarmingsinnretning 3 og et gassuttak 5. Raffineringsovnen 16 er videre forsynt med rør 19 for gjennomføring av kjølemedium samt et uttak 18 for fjerning av raffinert bly. I raffineringsovn 16 vil det muligens eksistere slagg 20 over det raffinerte råbly 22 og sten 21 medført sammen med det tilførte råmateriale. For fjerning av denne sten og mulig dannet slagg er raffineringsovn 16 forsynt med et uttak 17.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til sulfidering av smeltet bly for f.eks. redusering av blyoksydslag og/eller fjerning av kopper fra bly i en ovn under anvendelse av metallsulfider, hvorved det i ovnen holdes en temperaturgradient i det smeltede bly slik at blyets temperatur synker i retning mot blyets uttagningsåpning, k a r a k t e r i s e r t v e d at svovel eller et svovelholdig stoff smeltes sammen med bly på egnet måte til en forblending hvor bly-sulfid er den for avkopring vesentlige bestanddel, forblendingen mates inn i råbly med høy temperatur fortrinnsvis i selve raffineringsovn 16, idet det fra ovnen uttas en bestemt mengde smeltet bly som sammenblandes med svovelet eller det svovelholdige stoff for dannelse av forblendingen.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det smeltede bly for dannelse av forblendingen i en spesiell blandingsbeholder, uttaes ved et sted der blyets temperatur er i området  $500^{\circ}\text{C}$ - $1100^{\circ}\text{C}$ , f.eks.  $700^{\circ}\text{C}$ , eller nevnte bly oppvarmes adskilt etter behov, og ved at den dannede forblending mates tilbake til ovnen sammen med råbly ved en temperatur hvor forblendingen holdes i smeltet tilstand.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den smeltede forblendingen innmates i ovnen ved et sted hvor temperaturen til det smeltede bly er ca.  $500^{\circ}\text{C}$ - $1400^{\circ}\text{C}$  hvorved de metallsulfidene som forekommer i forblendingen stiger opp til ovnens varmere deler, hvor de reagerer med kopperet og/eller slagget.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at forblendingen inneholder en viss mengde jernsulfid, som fremmer separeringen av kopper til stenfase og samtidig minsker dets blyinnhold.

**Anførte publikasjoner:**

Britisk patent nr. 925.822

Tysk patent nr. 497.312

Tysk utl.skrift nr. 1.199.003

U.S.patent nr. 1.523.980, 1.891.978

Dieff og Hoffmann "Metallurgie des Bleies und Zinkes" (Moskva 1961)

121571

