

1.

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53995

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28. I. 1965 (P 107 156)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. IX. 1967

Kl. 40 a, 61/00

MKP C 22 b

UKD 669.1.018.6

Współtwórcy wynalazku: inż. Franciszek Grzesiak, mgr inż. Józef Malinowski, mgr Tadeusz Kobos, Leon Forner, mgr inż. Antoni Żmudka, mgr inż. Witold Charewicz, dr inż. Andrzej Idzikowski, doc. dr inż. Jan Niemiec

Właściciel patentu: Huta Miedzi im. H. Waleckiego, Legnica (Polska)

Sposób odzyskiwania renu w procesie produkcji miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania renu w procesie produkcji miedzi z koncentratów miedziowych, a zwłaszcza w procesie świeżenia kamienia miedziowego poprzez koncentrację wychwytywanego siedmiotlenku renu (Re_2O_7) zawartego w oczyszczanych gazach konwertorowych w obiegowym kwasie siarkowym wież płuczących.

Drugim co do wielkości surowcem zawierającym ren obok molibdenitów są rudy miedziowo-molibdenowe i miedziowe. Dotychczas przeważnie otrzymywano towarzyszący rudom miedzi ren z pyłów szybowych i narostów piecowych (wilków) powstających w procesie hutniczej przeróbki rud i koncentratów miedziowych. Stosowane technologie można podzielić na dwie zasadnicze metody: wstępnej termicznej przeróbce koncentratów miedziowych i pyłów hut miedzi, oraz metody bezpośredniej chemicznej przeróbki pyłów i narostów piecowych.

Metoda pierwsza polega na prażeniu pyłów szybowych w piecach muflowych, obrotowych lub fluidyzacyjnych w strumieniu powietrza w temperaturze 500 do 700°C, przy czym gazy odlotowe są zchładzane w skrubarach lub elektrofiltrach. Wykorzystuje się tu lotność siedmiotlenku renu, który osadza się w chłodnych urządzeniach odpylających. Otrzymany pył wtórny, będący koncentratem renowym poddaje się ługowaniu wodą przy stosunku faz 1:1 w ciągu godziny. Rozpuszczalny siedmiotlenek renu przechodzi do roztworu w postaci kwa-

2

su nadrenowego a stąd jest wytrącany jako nadrenian potasu przy pomocy chlorku potasowego.

Inną odmianą tej technologii jest sposób przewidujący spiekanie pyłów z wapnem w celu przeprowadzenia renu w nielotny nadrenian wapnia, który jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Pył wyjściowy miesza się z wapnem gaszonym w stosunku 3:2 a następnie praży się w piecu muflowym w temperaturze 570–670°C przy okresowym mieszaniu co 2–3 godziny. Otrzymany spiek jest ługowany wodą w zbiornikach żelaznych przy stosunku faz 3:1 w ciągu dwóch godzin w temperaturze 60–80°C uzyskiwanej za pomocą nagrzewnic parowych. Roztwór po oddzieleniu osadu jest zawracany do ługowania świeżej partii spieku. Ług potrawienny zagęszcza się na wyparkach do zawartości 20–30 g na litr i wytrąca się zeń nadrenian potasu przy pomocy chlorku potasowego.

Otrzymywanie wyjściowego nadrenianu wapnia przeprowadzano również przez bezpośrednią reakcję siedmiotlenku renu zawartego w gazie odlotowym pieców prażalniczych z rozgrzanym tlenkiem wapnia umieszczonym w reaktorze absorpcyjnym lub przez wdmuchiwanie tlenu wapnia w strumień płynących gazów.

Druga z metod wykorzystuje takie własności renu i jego związków jak rozpuszczalność w wodzie, kwasach, zasadach i roztworach utleniaczy, nierozpuszczalność siarczków renu w wodzie, względną

rozpuszczalność nadrenianu potasu w wodzie i tym podobnie.

Otrzymywanie renu z narostów piecowych polega na ich rozdrobnieniu i ługowaniu 3n kwasem siarkowym w skrzyniach wyłożonych blachą ołowianą w temperaturze 40°C. Ług potrawienny zawiera siarczany Fe, Ni, Co, Ga a szlam Cu, Ag, Mo, Fe, Ni i Re. Przemyty szlam składa się w przeciągu kilku tygodni na wolnym powietrzu celem utlenienia renu. Utleniony szlam ługuje się wodą uzyskując roztwór zawierający siarczany i nadreniany. Otrzymany ług zagęszcza się na wyparkach, oddziela wytrącone siarczany i strąca nadrenian potasu chlorkiem potasowym.

Dla pyłów i koncentratów zawierających ren w postaci związków siarczkowych lub innych na +3, +2 stopniach utlenienia, stosuje się ługowanie wodą z dodatkiem utleniacza na przykład chlor, podchloryny i piroluzyt. Na kg pyłu zużywa się 60 l chlorku lub 4–5 kg podchlorynu. Ług potrawienny zawiera 0,2 g renu w litrze i znaczną ilość zanieczyszczeń głównie Fe, Cu, które wytrąca się roztworem wodorotlenku sodowego. Roztwór podgęszcza się i z przesączu wytrąca nadrenian potasu chlorkiem potasu.

Pyły i koncentraty zawierające renu do 40 g/t poddaje się działaniu wodorotlenku sodowego o koncentracji 100 g/l w temperaturze wrzenia, z dodatkiem 50 g/l siarcznanu miedziowego. Proces prowadzi się przy równoczesnym przedmuchiwanie pulpy powietrzem w ciągu jednej godziny. Otrzymany roztwór zawierający ren poddaje się cementacji na blachach cynkowych. Otrzymaną gąbkę ołowio-renową utlenia się na powietrzu w temperaturze 50°C w czasie od kilkunastu godzin do kilku tygodni a następnie wymywa wodą lub słabą zasadą nadrenian. Roztwór odparowuje się do stężenia 15 do 20 g/l i wytrąca nadrenian potasu przy pomocy chlorku potasowego.

Pyły konwertorowe poddaje się przeciwprądowemu trawieniu 3–5% roztworami węglanu sodowego przy stosunku faz 1 : 5, temperaturze około 90–95°C w ciągu 2 godzin. Do roztworu przechodzi około 80% renu, który osiąga w ługu stężenie 30–50 mg/l. Zużycie sody wynosi 25% ciężaru pyłu. Z otrzymanych ługów ren praktycznie całkowicie odzyskuje się na węglowych filtrach adsorpcyjnych.

Inny sposób przewiduje działanie siarczkiem sodowym roztwór zawierający nadreniany (na przykład ług potrawienny) a wydzielony siedmiosiarczek stapia się w temperaturze 350°C z węglanem sodu, a powstały nadrenian przeprowadza się do roztworu przez ługowanie wodą skąd wydziela się ren jako nadrenian potasu przy pomocy chlorku potasowego.

Niezależnie od metody przeróbki surowca, ren metaliczny otrzymuje się kilkoma zasadniczymi metodami:

przez redukcję nadrenianu potasu w temp. 500–550°C i następnie 800–900°C w strumieniu wodoru. Tak otrzymany ren zawiera 0,1–0,4% wagowych potasu.

Ponadto proszek renowy otrzymuje się przez redukcję w strumieniu wodoru nadrenianu amonowego otrzymanego z roztworów zawierających

ren w temperaturze 800–850°C. Techniczny proszek renowy otrzymany w ten sposób utlenia się tlenem w rurze kwarcowej w temperaturze 800°C. Powstający siedmiotlenek renu kondensuje na chłodzonych częściach rury. Siedmiotlenek renu rozpuszcza się w wodzie i zubożnia powstały kwas nadrenowy przy pomocy amoniaku. Do osadu przechodzi ren w postaci nadrenianu amonowego. Tak otrzymany nadrenian poddaje się ponownej redukcji wodorem otrzymując proszek renowy zawierający poniżej 0,005% wagowych potasu.

Te ilości potasu są usuwane w czasie wysokotemperaturowego procesu prażenia proszku renowego (2300–2500°C) pod próżnią 0,01 mm Hg. Inne, rzadziej stosowane sposoby przewidują otrzymywanie renu metalicznego przez redukcję wodorem tlenku renowego lub nadrenianu potasowego. Można również otrzymać ren metaliczny przez elektrolizę kwaśnych roztworów nadrenianów lub rozkład termiczny karbonylków renu.

Stosowane dotychczas metody otrzymywania renu przewidywały przeważnie przeróbkę pyłów, koncentratów lub narostów pieca szybowego. Poza tym, że technologie te wymagały prowadzenia dodatkowych procesów ogniowych (prażenie utleniające, spiekanie) lub chemicznej obróbki dużych ilości surowców zawierających mały procent renu. Wadą tych metod jest fakt, że w praktyce jedynie 50–60% wagowych renu zawartego we wsadzie pieca szybowego produkującego kamień miedziowy przechodzi do gazów i pyłów pieca szybowego. Pozostałe 40% do 50% renu zawartego we wsadzie przechodzi prawie w całości do kamienia miedziowego otrzymanego w wyniku stapiania rud lub koncentratów miedziowych nie tylko w piecach szybowych.

W procesie świeżenia kamienia miedziowego w konwertorach prawie cała ilość renu zawartego w kamieniu miedziowym przechodzi do gazów konwertorowych. Część renu zawartego w gazach konwertorowych może przechodzić do pyłów konwertorowych otrzymywanych w procesie wstępnego odpylania tych gazów. Jednakże duża lotność siedmiotlenku renowego powoduje, że prawie cała ilość renu zawartego w gazach konwertorowych przechodzi z nimi do dalszych urządzeń odpylających zraszanych roztworem obiegowym w którym siedmiotlenek renu ulega rozpuszczeniu. Gdy gazy konwertorowe posiadają niewielką ilość dwutlenku siarki i trójtlenku siarki to w zasadzie stosunkowo łatwo można odzyskać z pyłów konwertorowych zawarty w nich ren metodami opisanymi dla pyłów szybowych.

W przypadku gdy gazy konwertorowe są wykorzystywane do produkcji kwasu siarkowego i gdy stężenie dwutlenku i trójtlenku siarki jest w nich wysokie, znane sposoby odzysku renu w procesie produkcji miedzi z koncentratów nie dają wyraźnych efektów technicznych. Poza tym, ren, który występuje w gazach konwertorowych w postaci siedmiotlenku renu jest wychwytywany w procesie mokrego odpylania w roztworze obiegowym wraz z innymi pyłami i parami związków chemicznych i stanowi szkodliwe zanieczyszczenie dla technolo-

gii produkcji kwasu siarkowego nawet systemem nitrozowym. Z tego powodu, roztwór obiegowy zawierający w sumie około 50% wagowych kwasu siarkowego i siarkawego powstający z zawartych w gazie konwertorowym trójtlenku i dwutlenku siarki jest zanieczyszczony w takim stopniu, że stanowi uciążliwy odpad wymagający kłopotliwego zubożnienia (neutralizacji) przed odprowadzeniem go do ścieków.

Tak więc w przypadku gdy gazy konwertorowe kierowane są do produkcji kwasu siarkowego, a tym samym są poddawane odpylaniu na drodze mokrej, żadna ze znanych technologii nie pozwala na odzyskanie zawartego w nich renu, ponieważ żadna z nich nie obejmuje technologii opartej na odzysku renu z roztworów obiegowych oczyszczających gazy konwertorowe.

Sposób odzyskiwania renu w procesie produkcji miedzi z koncentratów rud miedzi według wynalazku polega na tym, że przez świeżenie kamienia miedziowego w konwertorach zawarty w kamieniu ren ulega utlenieniu i w postaci gazowego siedmiotlenku renu przechodzi wraz z gazami konwertorowymi do pustej wewnątrz wieży płuczającej, a z kolei do wieży wypełnionej pierścieniami Raschiga gdzie jest wmywany przez roztwór obiegowy. Część roztworu obiegowego odprowadza się okresowo, przy czym ilość odprowadzanego roztworu odpowiada przeważnie przyrostowi tworzącego się kwasu siarkowego i siarkawego przy jednoczesnym utrzymaniu w nim zawartości renu w ilości do 0,25 g Re na litr roztworu. Okresowe usuwanie roztworu obiegowego uzależnione jest także od ilości zawiesziny stałej w roztworze obiegowym. Siedmiotlenek renu może być także wmywany w innych mokrych odpylaczach, a w szczególności przez roztwór obiegowy wieży nawilżającej przed elektrofiltrem.

Odprowadzony z obiegu roztwór poddaje się dekantacji w czasie której usuwany jest osad złożony z nierozpuszczalnych składników (zawiesina). Oczyszczony z zawiesziny roztwór przedmucha się powietrzem w celu usunięcia rozpuszczonego w roztworze dwutlenku siarki, po czym poddaje się roztwór przedmuchiowaniu siarkowodorem w celu wytrącenia siedmiosiarczku renu i innych siarczków metali. Uzysk renu w postaci osadu po przedmuchiowaniu siarkowodorem wynosi średnio do 95% wagowych renu zawartego w roztworze obiegowym.

Roztwór pozostały po procesie siarkowodorowania zawierający około 50% wagowych kwasu siarkowego zanieczyszczony siarczanem cynku i żelaza miesza się ze stężonym kwasem siarkowym w takim stosunku aby otrzymać roztwór zawierający od 72 do 76% wagowych H_2SO_4 . Podczas mieszania następuje wydzielenie siarczanów cynku i żelaza, które oddziela się przez dekantację uzyskując jednocześnie oczyszczony handlowy kwas siarkowy o stężeniu od 72 do 76%. Otrzymany w wyniku siarkowodorowania roztworu obiegowego, osad, po przemyciu wodą, ługuje się roztworem wodorotlenku sodowego lub węglanu sodu w temperaturze od 50 do 70°C. Ilość wodorotlenku sodowego lub węglanu sodu dodaje się w takiej proporcji, aby końcowe pH roztworu wynosiło od 8 do 9.

W procesie ługowania do roztworu przechodzą głównie: arsenian sodu, antymonian sodu, tioarsenian sodu i tioantymonian sodu. Otrzymaną pulpę poddaje się filtracji a uzyskany roztwór zawierający arsen może być kierowany do odsiarczania gazu koksowniczego. Pozostałe w osadzie siarczki stanowią koncentrat renowy, który poddaje się utlenieniu w roztworze wodorotlenku sodowego w aparacie bezciśnieniowym przy pomocy perhydrolu w temperaturze około 80—100°C, bądź w autoklawie tlenem pod ogólnym ciśnieniem 30 atmosfer i przy temperaturze od 150 do 160°C. W czasie utleniania do roztworu przechodzi ren w postaci nadrenianu sodu, molibden w postaci molibdenianu sodu oraz pewna ilość arsenu, antymonu i cyny w postaci związków tlenowych i tiosoli. Stałą pozostałość w czasie operacji utleniania stanowią związki miedzi i ołowiu w postaci tlenków i wodorotlenków. Następnie, z roztworu usuwa się trudno rozpuszczalne związki wapnia przez dodanie do roztworu chlorku wapnia z 50% wagowym nadmiarem. Utworzone siarczany, arseniany, antymoniany i molibdeniany wapnia przechodzą do osadu. Pozostały roztwór oczyszcza się przez dodanie chlorku lub wodorotlenku barowego z 20% wagowym nadmiarem. Dodatek związków baru powoduje prawie całkowite oczyszczenie roztworu, przy czym otrzymany osad przemycia się wodą a roztwór przemycający zawraca się do roztworu podstawowego.

Oczyszczony roztwór zawierający nadrenian sodu $NaReO_4$ i nadrenian wapnia $Ca(ReO_4)_2$ zakwasza się kwasem solnym do pH od 0 do 0,8 i nasycza gazowym siarkowodorem powodując wytrącenie technicznego siedmiosiarczku renu. Po czym tak otrzymany siarczek renu rozpuszcza się w stężonym kwasie azotowym lub w perhydrolu w obecności NaOH, odfiltrowuje wydzieloną siarkę i w wypadku stosowania kwasu azotowego, po dodaniu stężonego kwasu solnego odparowuje w temperaturze około 100°C aż do momentu odparowania tlenków azotu. Z kolei tak oczyszczony roztwór rozcieńcza się wodą destylowaną i zubożnia wodorotlenkiem amonowym lub gazowym amoniakiem do osiągnięcia pH = 8 i po odfiltrowaniu osadu oraz zakwaszeniu HCl do pH = 0,6 ponownie wysycza gazowym siarkowodorem lub traktuje nasyconym roztworem wodnym tiosiarczanu sodowego na gorąco powodując wytrącenie czystego siedmiosiarczku renu.

Czysty siarczek renu przemycia się 2n kwasem solnym HCl oraz wodą destylowaną, suszy się a następnie redukuje w piecu rurowym strumieniem wodoru w temperaturze od 900 do 950°C uzyskując metaliczny proszek renu.

Zastosowanie sposobu odzyskiwania renu w procesie produkcji miedzi z koncentratów rud miedzi według wynalazku umożliwia produkcję metalicznego proszku renu ze znacznym stosunkowo uzyskiem przy jednoczesnym odzysku roztworu obiegowego w postaci kwasu siarkowego i siarczanu cynku, którego zawartość jest szczególnie znaczna gdy w koncentracie rudy miedzi jest zawarty siarczek cynku. Poza tym zaletą sposobu odzyskiwania renu według wynalazku jest fakt, że nie wymaga on

skomplikowanych urządzeń potrzebnych do jego wdrożenia na skalę przemysłową.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania renu w procesie produkcji miedzi, a zwłaszcza w procesie świeżenia kamienia miedziowego, **znamienny tym**, że zanieczyszczony, zawierający około 50% wagowych H_2SO_4 roztwór obiegowy mokrych odpylaczy i wień płuczających, powstający w znany sposób przy oczyszczaniu gazów konwertorowych o znacznej zawartości dwutlenku siarki, kierowanych do przeróbki na przykład na kwas siarkowy, po oddekantowaniu w znany sposób zawiesiny i usunięciu w znany sposób dwutlenku siarki przez przedmuchiwanie powietrzem, poddaje się działaniu gazowego siarkowodoru w celu otrzymania osadu zawierającego siarczki renu i innych metali, który następnie poddaje się znanym zabiegom przemywania wodą, ługowania roztworem wodorotlenku sodowego lub węglanu sodowego, filtruje i utlenia w znany sposób w roztworze

wodorotlenku sodowego przy pomocy wodnego roztworu nadtlenu wodoru (perhydrolu), filtruje i otrzymany roztwór oczyszcza od zanieczyszczeń przez dodanie z 50% nadmiarem chlorku wapniowego i chlorku lub wodorotlenku barowego z 20% nadmiarem, po czym z oczyszczonego roztworu zawierającego nadreniany sodu i wapnia, po znanym zakwaszeniu kwasem solnym, przez siarkowodorowanie wytwarza się techniczny siedmiosiarczek renu z którego po oczyszczeniu w znany sposób i przez na przykład znaną redukcję wodorem otrzymuje się proszek metalicznego renu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór obiegowy z odpylaczy mokrych i wień płuczających, po usunięciu zeń, przez siarkowodorowanie, renu i innych metali miesza się ze stężonym kwasem siarkowym do osiągnięcia 72 do 76% wagowych H_2SO_4 po czym oddziela przez dekantację kwas siarkowy o stężeniu 72 do 76% od pozostałych siarczanów cynku i żelaza.