



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

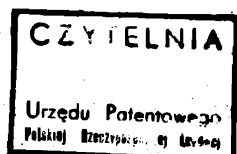
Zgłoszono: 26.06.79 (P. 216607)

Pierwszeństwo: 29.06.78 Szwecja

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1983

Int. Cl.⁸
C22B 13/00



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Boliden Aktiebolag, Sztokholm (Szwecja)

Sposób otrzymywania i rafinowania surowego ołowiu z surowców ołowionych zawierających arsen

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania i rafinowania surowego ołowiu z surowców ołowionych zawierających arsen.

Jakkolwiek ołów metaliczny jest zwykle otrzymywany z surowców siarczkowo-ołowiowych, takich jak rudy wzbogacone, to jest on także wytwarzany z metalicznych, tlenkowych i siarczanowych surowców ołowionych, takich jak pył, popiół i żużel. Najbardziej znany piec do wytapiania i redukcji ołowiu jest to piec szybowy, do którego są załadowywane surowce ołowiane, które mogły być wstępnie spieczone lub wyprażone dla utlenienia siarki siarczkowej atmosferycznym tlenem do zawartości siarki siarczkowej wynoszącej mniej niż 2%.

To wytapianie i redukcja surowców ołowionych mogą także być korzystnie przeprowadzane w obrotowym, nachylonym piecu, takim jak piec typu Kaldo, opisany w szwedzkich opisach patentowych 7317217-3 i 7317219-9, które ilustrują sposoby wytwarzania surowego ołowiu z siarczkowych, tlenkowych i siarczanowych surowców ołowionych. Jako surowy ołów jest tu traktowany, ogólnie, produkt ołowiu, który musi być poddany dalszemu oczyszczaniu lub rafinowaniu dla możliwości sprzedaży jako normalny produkt rynkowy. Przy otrzymywaniu surowego ołowiu z rozmaitych surowców, ołów będzie praktycznie zawsze zawierał zanieczyszczenia, niepożądane dla ołowiu czystego. Przykładami takich zanieczyszczeń są miedź, ar-

2

sen i antymon. Surowy ołów będzie zwykle zawierał również złoto i srebro. Tak więc, niezależnie od sposobu wytwarzania, surowy ołów musi zawsze być poddawany rafinowaniu dla uzyskania wystarczająco czystego ołowiu, znanego na rynku jako tak zwany ołów rafinowany. Rafinacja ołowiu przeprowadzana jest zwykle w rozmaitych komorach lub kotłach, zaprojektowanych specjalnie do tego celu. Miedź, a przede wszystkim arsen, obecny w surowym ołowiu stwarzają szczególnie problem przy rafinacji ołowiu, ponieważ zanieczyszczenia te mogą występować w ilości do 15% lub w niektórych przypadkach nawet więcej, co daje bardzo duże ilości bardziej lub mniej stałych sproszkowanych produktów, nazywanych zwykle kożuchem żużlowym, na powierzchni kąpieli metalicznej, sprawiając tym samym trudności w obsłudze. Ponadto arsen stanowi zagrożenie dla otoczenia, ponieważ znaczna jego ilość jest odprowadzana przez wyciąg z kotłów lub komór podczas procesu rafinowania.

Z tego względu jest bardzo pożądane usunięcie w maksymalnym możliwym stopniu arsenu i miedzi z surowego ołowiu, zanim ołów zostanie poddany końcowej obróbce rafinacyjnej dla przetworzenia w ołów, stanowiący produkt rynkowy. Surowy ołów, otrzymywany z pieców szybowych, które są spuszczone przy około 1000—1100°C, może zawierać wspomniane powyżej zanieczyszczenia, obecne w surowcu ołowianym, w takich ilościach

które w przypadku miedzi odpowiadają granicy rozpuszczalności w ołowiu, wynoszącej około 10% przy 1100°C, a w przypadku arsenu odpowiadają ilości arsenu obecnego w surowcu ołowiomym z pominięciem tej ilości, która jest odprowadzona przez wyciąg podczas procesu wytapiania.

Przy rozważanej temperaturze arsen jest rozpuszczalny w ołowiu w nieograniczonych ilościach.

W celu uniknięcia wspomnianego powyżej problemu zaproponowano sposób według szwedzkiego opisu patentowego nr 7317218-1, w którym surowy ołów jest odzyskiwany przez stapianie i redukcje tlenkowych i/lub siarczanowych produktów w konwertorze obrotowym, w którym główna część zawartości cyny, arsenu i antymonu w surowym ołowiu jest usuwana z kąpieli w aktualnej jednostce do topienia, to jest w konwertorze, poprzez wtryskiwanie tlenu lub powietrza wzbogaconego tlenem na powierzchnię kąpieli w konwertorze w trakcie jego obracania, przy czym arsen, antymon i cyna zostają utlenione i tworzą kożuch żuźlowy, który może być usunięty z powierzchni wytopu.

Ponieważ w tym sposobie najpierw jest utleniana cyna a następnie arsen i antymon, zatem jest możliwe selektywne odzyskiwanie cyny w postaci tlenku cyny, który stanowi wartościowy produkt, zaś arsen i antymon mogą być odzyskiwane w postaci As_2O_3 i Sb_2O_3 i usuwane z wytopu indywidualnie.

Niedogodnością opisanego wyżej sposobu jest jednakże fakt, że utlenianie arsenu, antymonu i cyny ma charakter wysoce egzotermiczny, co prowadzi do znacznego wzrostu temperatury kąpieli, co z kolei przyczynia się do pogorszonej selektywności, ponieważ jest niemożliwe utrzymanie temperatur optymalnych dla wytwarzania kożucha żuźlowego. Ponadto, prowadzi to do wydłużenia czasu rafinowania, co daje zmniejszenie wydajności danego urządzenia. Ponadto, sposób ten nie rozwiązuje problemu rozpuszczonej w ołowiu miedzi przy rozważanych temperaturach około 1000°C. Rafinowanie surowego ołowiu z pieców szybowych jest w przypadku opisanego wyżej sposobu bardzo czasochłonne, ze względu na konieczność występowania rozmaitych etapów rafinowania przy różnych temperaturach i odmiennych potencjałach utleniająco-redukcyjnych. Tym samym, dużo czasu upływa przy chłodzeniu wytopu surowego ołowiu, od temperatury uzyskanej po wytapianiu do temperatury odpowiedniej do kolejnego etapu rafinowania, przeprowadzanego w znacznie niższej temperaturze, na przykład do etapu segregacji miedzi.

Ze względu na rozmaite znane sposoby rafinowania i etapy rafinowania surowego ołowiu, odnośnym stanem techniki jest „Encyklopedia Chemii Technicznej” Ullmana, wydanie 4, tom 8, strona 561 i następne, gdzie przedstawione jest wyczerpująco zestawienie stanu techniki z tej dziedziny. Procesy redukcji w piecach szybowych są opisane w „Technologii Chemicznej” Winnackera-Küchlera, tom 6, strona 285—288, Monachium (1973), gdzie jest opisane i zanalizowane tworzenie się rozmaitych żużli, kamienia miedziowego i kamienia arsenowego.

W japońskim opisie patentowym nr 1974-28520

jest opisany sposób usuwania arsenu ze stopionego ołowiu, w którym to sposobie do wytopu jest załadowywane żelazo w postaci żelaznego proszku, żelaza gąbczastego lub opiłków żelaznych. Dla obniżenia zawartości arsenu załadowywane jest ponad 1% żelaza w temperaturze ponad 450°C, po czym ołów jest mechanicznie mieszany. Zgodnie z japońskim opisem patentowym obróbkę przeprowadza się w tyglu przy temperaturze w zakresie od 450°C do 800°C, przy czym drobny, stały kamień arsenowy, przykładowo w postaci proszku lub grubych ziaren, jest usuwany z kąpieli. Przy tego rodzaju sposobie jest prawie niemożliwa praca przy temperaturach wyższych, ponieważ kamień arsenowy staje się lepki przy temperaturach około 800°C i dlatego łatwo przywiera do ścian pieca i tygla. W konsekwencji, w sposobie według japońskiego opisu patentowego zaleca się oczywiście temperaturę około 600°C.

Efekt oczyszczenia jest znacznie mniejszy w temperaturach około 600°C niż w temperaturach trochę wyższych, przez co sposób według japońskiego opisu patentowego nie daje efektu optymalnego oczyszczenia, wskutek przeszkód natury technicznej. Dodatkowo, dla fachowców w tej dziedzinie będzie oczywiste, że oddzielanie z kąpieli ołowiowej takiej drobnej fazy stałej będzie powodowało duże straty ołowiu, porwanego mechanicznie wraz z tą fazą jako skutek przylegania ołowiu i zwilżania stałych cząsteczek kamienia arsenowego.

Wynalazek obecny zasadniczo eliminuje opisane powyżej problemy. Ponadto sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie nadzwyczaj gwałtownego następowania po sobie reakcji, przy stosunkowo niskiej wymaganej energii wejściowej, co stanowi ważny i decydujący czynnik ze względu na ekonomiczność procesu.

Sposób według wynalazku otrzymywania i rafinowania surowego ołowiu względem miedzi i arsenu może być przeprowadzany w jednym i tym samym piecu. Surowiec ołowiowy może być typu metalicznego, siarczkowego, tlenowego lub siarczanowego i może zawierać przykładowo rozmaite pyły i proszki uzyskiwane z nieżelaznych procesów metalurgicznych. Podczas praktycznego stosowania sposobu według wynalazku, surowiec ołowiowy jest topiony w piecu, którego zawartość można poddać winowaniu, w obecności snodka żuźłowiczego, po czym żużel jest spuszczonej, zaś sposób ten charakteryzuje się tym, że następnie po spuszczeniu żużla do pieca jest załadowywane przy temperaturze 850—1200°C i przy silnym mieszaniu żelazo w bardzo drobnej, metalicznej postaci, lub też powoduje się tworzenie żelaza na miejscu, przy czym nierozpuszczalny, płynny, żelazny kamień arsenowy utworzony w kąpieli ołowiowej jest oddzielany od tej kąpieli w bezpośrednim następstwie oddzielania grawitacyjnego kamienia arsenowego i surowego ołowiu. Jako żelazo w drobnej postaci należy rozumieć żelazo metaliczne w takiej postaci, która zapewnia stosunkowo dużą powierzchnię właściwą względem kąpieli ołowiowej i taką, która może być w prosty sposób załadowywana do kąpieli ołowiowej.

Podczas stosowania w praktyce sposobu według

wynalazku, surowiec ołowiowy jest załadowywany do pieca przed lub podczas procesu wytapiania, razem ze środkiem żużłotwórczym.

Podczas procesu wytapiania surowy ołów jest redukowany chemicznie w znany sposób, a otrzymywany żużel zawierający ołów jest redukowany chemicznie, korzystnie przykładowo za pomocą koksu talk długo, aż zawartość ołowiu w żużlu będzie wystarczająco niska, na przykład mniej niż 2%. Żużel, oczyszczony z ołowiu, jest następnie spuszcany. W celu wypełnienia pieca w pożądanym stopniu, do pieca może być następnie załadowana następna porcja surowca ołowiowego, a żużel redukowany do zawartości ołowiu mniej niż 2% i spuszcany, w powtarzalnych kilku operacjach. Następnie do pieca jest załadowywane żelazo metaliczne, korzystnie w postaci opiłków żelaznych, przykładowo talkich, jakie są otrzymywane podczas toczenia i wiercenia, lub też w postaci proszku lub drobnych kawałków, takich jak skrawki żelazne, uzyskiwane przy obcinaniu odpadów i tworzy się kamień arsenowy zawierający głównie żelazo i arsen. „Kamień arsenowy” jest to związek arsenu i/lub antymonu z metalami i/lub miedzią, to znaczy „kamień arsenowy” może zawierać arsenki i/lub antymonki jednego lub więcej metali takich jak miedź, żelazo, nikiel i kobalt.

Utworzony żelazo-arsenowy kamień jest praktycznie nierozpuszczalny w kąpieli ołowiowej i z tego względu łatwo się oddziela, wypływa na powierzchnię i zalega ponad kąpielią ołowiową, oraz może być odlany z tej kąpieli w stanie płynnym w temperaturze 800—1150°C. Zalecany jest zakres temperatur 950—1000°C, wskutek lepkości kamienia arsenowego, który umożliwia szybkie oddzielenie i spuszczenie.

W wielu przypadkach żelazo załadowywane do pieca może dogodnie stanowić stop żelaza, zawierający więcej niż około 60% żelaza.

Jakiegokolwiek występujące zanieczyszczenia miedziowe są następnie odpowiednio segregowane lub wymrażane z kąpieli ołowiowej podczas mieszania jej w piecu poprzez dodawanie do kąpieli czynnika chłodzącego dla oziębienia tej kąpieli, korzystnie do temperatury pomiędzy 400 a 600°C, po czym surowy ołów jest spuszcany, przy czym jest on pozbawiony miedzi i arsenu. Czynniki chłodzące może korzystnie mieć postać tlenkowego lub siarczanowego surowca ołowiowego lub pokruszonego żużła żelazo-krzemianowego.

Szybki i skuteczny efekt ochładzania jest uzyskiwany wówczas, gdy czynnikiem chłodzącym jest woda, wtryskiwana bezpośrednio do pieca w płynnej, rozpylonej postaci. W niektórych przypadkach może także być korzystne, aby czynniki chłodzące zawierał środek żużłotwórczy, przewidziany dla kolejnej operacji wytapiania. Ze względu na małe ilości miedzi, możliwe jest pominięcie etapu segregacji miedzi, zanim nie zostanie stopione i podane obróbce za pomocą żelaza kilka kolejnych wsadów surowców ołowiowych.

Miedź może być również usuwana z kąpieli surowego ołowiu jako miedziowy kamień arsenowy. Miedziowy kamień arsenowy tworzy się wówczas,

gdy temperatura jest obniżana do mniejszej niż 1100°C.

W celu uzyskania w całości miedziowego kamienia arsenowego, stosunek molowy pomiędzy miedzią a wolnym arsenem musi mieścić się w zakresie 1,17 do 4,43. Gdy ten stosunek molowy jest niższy niż 1,17, wówczas korzystnie jest dodawane żelazo dla utworzenia żelaznego kamienia arsenowego w celu podniesienia stosunku molowego i dla umożliwienia segregacji miedziowego kamienia arsenowego po oziębieniu. Następna ilość arsenu może być potem usunięta przez załadowanie do pieca większej ilości żelaza.

Jeżeli kąpiel zawiera również odzyskiwalne ilości cyny, wówczas żelazo jest załadowywane w ilości, która zabezpieczy pozostawanie w kąpieli wystarczającej ilości arsenu dla utworzenia miedziowego kamienia arsenowego, przykładowo Cu_3As .

W ten sposób unika się niebezpieczeństwa utworzenia się takich związków miedziowo-cynowych, jak na przykład Cu_3Sn , które są kłopotliwe ze względu na odzyskiwanie z nich cyny. Wzajemian za to, przy pomocy tego zalecanego sposobu zawartość cyny będzie występowała w roztworze metalicznym w kąpieli ołowiowej i może być sprzedawana na rynku w postaci ołowiu zawierającego cynę, który to produkt osiąga na rynku wyższą cenę. Jakkolwiek rozmaite sposoby chłodzenia mogą być stosowane indywidualnie, to korzystne jest także stosowanie połączenia dwóch lub więcej sposobów chłodzenia, gdy istotny jest krótki czas obróbki w piecu.

Dodatkowo do załadowywania do pieca takich ilości metalicznego żelaza, które są konieczne do utworzenia kamienia arsenowego od zewnątrz pieca, część ilości załadowywanego żelaza, a nawet cała ta ilość może być wytwarzana na miejscu w kąpieli.

Gdy żelazo występuje w surowcach ołowiowych, które będą stopione, wówczas znaczna część żelaza będzie odżużlowana podczas procesu wytapiania. Tym samym, gdy jest zakończone topienie surowców ołowiowych, wówczas można powodować wytwarzanie żelaza na miejscu w kąpieli, korzystnie przez dodanie krzemu, krzemków, węgla, węglików lub stopów żelaznych, zawierających węgiel i krzem w takich ilościach, że żelazo występujące w żużlu jest wyredukowane w postaci metalicznej przed usunięciem żużla.

Sposób opisany powyżej przynosi praktycznie wiele istotnych korzyści. Pojemność topienia w piecu może być wykorzystana maksymalnie, ponieważ tworzenie się kamienia arsenowego we wsadzie około 30—40 ton ma miejsce już po 30 minutach i, przy chłodzeniu, ciepło zawarte w ołowiu może być odzyskiwane przez, jak wspomniano powyżej, zastosowanie jako chłodziwa środka żużłotwórczego przeznaczonego do następnego procesu, skutkiem czego ten środek żużłotwórczy jest wstępnie ogrzany i w gotowości do tego następnego procesu. Jeżeli jest to pożądané, wówczas wytop surowca ołowiowego może także być tak chłodzony przez załadowywanie następnego wsadu surowca ołowiowego.

Proces topienia, a także tworzenie się kamienia

arsenowego i segregacja miedzi są przeprowadzane w piecu, w którym można obrabiać kapiel podawaną silnemu mieszaniu. Jednym z odpowiednich pod tym względem pieców jest konwertor obrotowy z nadmuchiwaniem szczytowym, znany jako konwertor TBRC lub piec typu Kaldo. Konwertor TBRC lub piec typu Kaldo mogą być obracane z prędkością od 10 do 60 obr/min, przy czym dobór odpowiedniej prędkości obrotowej jest kontrolowany poprzez średnicę pieca.

Odpowiednią turbulencję lub mieszanie można uzyskać wówczas, gdy wnętrze pieca porusza się z prędkością obrotową 0,5—7 m/s, a korzystnie 2—5 m/s, co umożliwia wytopowi przechwytywanie przez obracającą się wewnętrzną powierzchnię pieca i opadanie w dół na powierzchnię kąpieli w postaci kropli, co powoduje nadzwyczaj dobry kontakt pomiędzy fazą stałą, ciekłą i gazową. Ten dobry kontakt jest wymagany jako warunek wstępny szybkiego następowania po sobie zjawisk chemicznych i fizycznych, takich jak następowanie po sobie redukcji, ochładzania i separacji. W zaskakująco dużym stopniu jest zlikwidowane powstawanie pyłu, co jest skutkiem rzęsnego opadania na powierzchnię kąpieli kropli wytopu, które pociągają za sobą w dół pył, który w przeciwnym przypadku uchodziłby z pieca wraz z gazami reakcyjnymi.

Przykład I. 30 ton grudek tlenkowo-siarczanowego surowca ołowiu, pochodzących z pyłu powstającego w konwertorze miedziowym i posiadającego następujący skład: 35% Pb, 3,5% As, 1,15% Cu, 6,0% S, 1,20% Bi, 0,5 mg/kg Au i 3,38 mg/kg Ag, zostało stopione wraz z 9 tonami granulowanego żużla fajalitowego i 2,25 tonami drobnoziarnistego kamienia wapiennego w nadmuchiwany szczytowo konwertorze typu Kaldo, posiadającym średnicę wewnętrzną 2,5 m, za pomocą palnika ropa-tlen-gaz, dla utworzenia kąpieli surowego ołowiu i żużla. Po stopieniu surowca ołowiu, żużel i kapiel surowego ołowiu były redukowane chemicznie za pomocą 1,3 tony koksu tak długo, aż zawartość ołowiu w żużlu wynosiła około 1,5% przy temperaturze około 1000°C, a następnie żużel był spuszczone, po czym do pieca załadowano 3,0 tony opiłków żelaznych, a zawartość arsenu w wytopie podczas obracania konwertora z prędkością około 30 obr/min opadła z 7,3% do mniej niż 0,01%. Widać zatem, że jest nadzwyczaj istotne, aby kamień arsenowy tworzył się przy dobrym kontakcie pomiędzy fazą żelazną a ołowiową i przy nadmiarze żelaza przynajmniej 20% ponad wartość stechiometryczną.

Temperatura podczas tworzenia kamienia arsenowego wyniosła ponad 1000°C. Utworzona i posegregowana faza kamienia arsenowego była spuszczone bezpośrednio po zaprzestaniu obracania się konwertora, ponieważ w nieruchomej kąpieli pewna ilość arsenu z kamienia arsenowego ponownie rozpuszczałaby się w wytopie surowego ołowiu. Otrzymywany kamień arsenowy był spuszczone, a do pieca załadowano środek żużlotwórczy przeznaczony do następnego wsadu, po czym temperatura surowego ołowiu opadła do 450°C. Przy tej temperaturze znacznie maleje rozpuszczalność mie-

dzi w ołowiu i stąd miedź przy ochładzaniu wydziela się z surowego ołowiu, a spuszczone ołów po tej segregacji zawiera 0,26% miedzi.

Przykład II. 30 ton grudek tlenkowo-siarczanowych o rodzaju i składzie podanym w przykładzie I zostało stopione w sposób podobny do opisanego w przykładzie I, wraz z 9 tonami żużla fajalitowego i 2,25 tonami kamienia wapiennego w konwertorze typu Kaldo, za pomocą spalania ropy z tlenem. Następnie po stopieniu grudek żużel i surowy ołów były redukowane chemicznie przy temperaturze 1000°C za pomocą 1,3 tony koksu, aż zawartość ołowiu w żużlu wyniesie około 1,5%, po czym z konwertora spuszczone 70% żużla.

Następnie do konwertora załadowano około 1,5 tony żelaza krzemowego FeSi dla zredukowania pozostałego żużla i dla utworzenia kamienia arsenowego. Konwertor obracał się z prędkością około 25 obr/min, po czym zawartość arsenu spadła od początkowej 5% najpierw do około 1,3%, a następnie podczas obracania konwertora przez około 1 godzinę i wskutek załadowania żelaza krzemowego do około 0,4%.

Z tych dwóch przykładów wynika, że kamień arsenowy tworzy się znacznie szybciej wskutek dodawania metalicznego żelaza, a usuwanie arsenu jest skuteczniejsze niż w przypadku, gdy żelazo tworzy się poprzez redukcję żużla, jakkolwiek nawet ten ostatni sposób postępowania daje w pełni nadający się do zaakceptowania rezultat.

Przykład III. Grudki tlenkowo-siarczanowe, zmieszane z grudkami typu metalicznego i siarczkowego, były stopione z żużlem fajalitowym i kamieniem wapiennym w sposób podobny do opisanego w przykładzie I, dając około 15 ton wytopu surowego ołowiu, posiadającego następujący skład: 84,4% ołowiu, 2,7% miedzi, 5,5% arsenu i 1,4% cyny.

Wytop był poddany obrotom przy 1100°C, następnie dodano 1200 kg opiłków żelaznych i kontynuowano przez kilka minut wirowanie wytopu z prędkością 30 obr/min, po czym utworzył się żelazny kamień arsenowy. Kamień arsenowy został następnie spuszczone, a otrzymany wytop ołowiu posiadał następujący skład: 86,1% ołowiu, 2,4% miedzi, 1,1% arsenu, 1,3% cyny. Stosunek molowy miedzi do arsenu wynosił 2,6. Następnie wytop był chłodzony do 450°C poprzez wtryskiwanie do wnętrza wody podczas obracania pieca, co spowodowało wydzielenie się kożucha żużlowego, zawierającego miedziowy kamień arsenowy i miedź.

Uzyskany wytop ołowiu posiadał następujący skład: 96,3% ołowiu, 0,1% miedzi, 0,01% arsenu i 1,3% cyny.

W następnym doświadczeniu zastosowano 3000 kg opiłków żelaznych zamiast 1200 kg i uzyskano zawartość arsenu 0,01% i przez to bardzo wysoki stosunek molowy miedź/arsen. Po ochłodzeniu i wydzieleniu z wytopu miedzi, skład wytopu surowego ołowiu przedstawiał się następująco: 98,0% ołowiu, 0,1% miedzi, 0,01% arsenu i 0,2% cyny.

Z przykładu III wynika, że poprzez ograniczenie wsadu żelaza tak, aby uzyskać w wytopie surowego ołowiu stosunek molowy miedź/arsen o wartości 2,6, jest możliwe uniknięcie utraty cyny na

fazę kamienia arsenowego w postaci miedziowo-cynowych związków, z których nielatwo jest odzyskać cynę. Ołów zawierający cynę posiada bardzo dużą wartość rynkową.

W przypadku wytopu surowego ołowiu, uzyskanego w następstwie wytapiania i redukcji według powyższego przykładu, który zawiera tak dużo miedzi w stosunku do arsenu, że stosunek molowy miedzi do arsenu przekracza około 4, możliwe jest, w celu uniknięcia strat cyny wskutek tworzenia się związków miedziowo-cynowych, albo załadowywanie do wytopu arsenu w takiej lub innej postaci, na przykład w postaci bogatego w arsen kamienia arsenowego, lub też usuwanie z wytopu miedzi poprzez dodawanie siarki w postaci elementarnej lub w postaci związku, który zawiera siarkę, na przykład pirytu, przez co tworzy się faza kamienia miedziowego, w której miedź wystąpi w postaci siarczku dwumiedziowego, a następnie ta faza kamienia miedziowego może być spuszczona.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania i rafinowania surowego ołowiu z surowców ołowiowych, zawierających arsen oraz ewentualnie zanieczyszczenia miedziowe i mających charakter metaliczny, tlenkowy, siarczanowy lub siarczkowy, który polega na topieniu surowca ołowiowego w piecu w obecności środka żużłotwórczego, przy czym rodzaj pieca pozwala na powodowanie turbulencji zawartości, załadowywaniu do wytopu żelaza w postaci metalicznej dla usunięcia zanieczyszczeń typu arsenu, po czym żużel ulega spuszczaniu, **znamienny tym**, że następnie po spuszczeniu żużla, i ewentualnym usunięciu zanieczyszczeń miedziowych, do wytopu załadowywuje się metaliczne żelazo w postaci rozdrobnionej względnie powoduje się wytworzenie żelaza na miejscu w piecu, w temperaturze 800—1200°C podczas silnej turbulencji wytopu, po czym nierozpuszczony żelazny kamień arsenowy, wytworzony w wytopie ołowiowym wydziela się z wytopu w postaci płynnej w bezpośrednim związku z separacją grawitacyjną kamienia arsenowego i surowego ołowiu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do pieca załadowywuje się żelazo w postaci opilków żelaznych, proszku żelaznego względnie drobnych kawałeczków.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek żelaza stosuje się stop żelaza, zawierający ponad 60% żelaza.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powoduje się tworzenie żelaza na miejscu w wytopie przez dodanie krzemu, krzemków, węgla, węglików względnie żelazostopów zawierających węgiel i krzem w takich ilościach, że żelazo zawarte w żużlu jest wyredukowywane w postaci metalicznej przed spuszczeniem żużla.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kamień arsenowy jest spuszczany w temperaturze 950—1000°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zanieczyszczenia miedziowe oddziela się lub wymraża z wytopu ołowiowego podczas jego turbulencji w piecu poprzez dodawanie chłodziwa, a następnie spuszcza się surowy ołów.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku, gdy w wytopie surowego ołowiu znajduje się miedź, tworzy się miedziowy kamień arsenowy, przed utworzeniem żelaznego kamienia arsenowego, poprzez ochłodzenie wytopu do temperatury poniżej 1100°C, a następnie spuszcza się utworzony miedziowy kamień arsenowy.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że żelazo załadowywuje się do wytopu ołowiowego w ilości poniżej takiej, która jest wymagana dla utworzenia żelaznego kamienia arsenowego z resztowym arsenem, zanim temperatura zostanie obniżona do utworzenia miedziowego kamienia arsenowego, następnie miedziowy kamień arsenowy jest spuszczany, a do pieca jest załadowywana dalsza porcja żelaza dla zupełnego usunięcia arsenu.

9. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako chłodziwo stosuje się tlenkowy lub siarczanowy surowiec ołowiowy, względnie pokruszony żużel żelazo-krzemianowy.

10. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako chłodziwo stosuje się wodę, która jest wtryskiwana bezpośrednio do wnętrza pieca w płynnej, drobno rozpylonej postaci.

11. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako chłodziwo stosuje się środek żużłotwórczy, przeznaczony do następnego wytapiania surowca ołowiowego.

12. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że wytop chłodzi się do temperatury 400—600°C.

13. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że oddzieloną miedź lub miedź i kamień arsenowy przetrzymuje się w piecu podczas przynajmniej jednego dalszego cyklu wytapiania.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się go w obrotowym, nachylnym piecu typu Kaldo.