

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

138 843

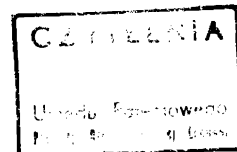
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 84 03 20 (P. 246764)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 09 24

Opis patentowy opublikowano: 1987 12 31



Int. Cl.⁴ C22B 7/02

Twórcy wynalazku:

Stanisław Zaczkowski, Stanisław Sobierajski,
Ryszard Chamer, Zbigniew Szyniec, Wojciech Cis,
Leon Wesołek

Uprawniony z patentu:

Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

SPOSÓB ODZYSKU OŁOWIU, MIEDZI I SREBRA Z MATERIAŁÓW OŁOWIONOŚNYCH POCHODZĄCYCH Z HUTNICTWA MIEDZI

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku ołowiu, miedzi i srebra z materiałów ołowionośnych pochodzących z hutnictwa miedzi, a zwłaszcza z pyłów otrzymywanych w wyniku mokrego odpylania gazów z pieca szybowego do przetopu koncentratów miedzi oraz z pyłów konwertorowych otrzymywanych w wyniku odpylania gazów w procesie produkcji miedzi czarnej.

Pyły te, to jest pyły z mokrego odpylania gazów z pieca szybowego zwane szlamami szybowymi - zawierają z reguły jako podstawowe składniki: ołów-40%, miedź-4%, srebro-0,03%, cynk-6%, węgiel organiczny - 13%, siarka - 11%, żelazo - 2%, krzemionka - 8%, tlenek wapnia - 2,5%, tlenek magnezu - 1,5%, sól - 0,4%, a pyły konwertorowe zawierają: ołów - 50%, miedź - 2%, srebro - 0,06%, siarka - 12%, żelazo - 0,5%, krzemionka - 2%, tlenek wapnia - 1%, tlenek magnezu - 0,5%, cynk - 4%, przy czym ilość poszczególnych składników w procentach wagowych, podana jest w przybliżeniu.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 111 494 sposób przerobu surowców ołowionośnych, umożliwiający odzysk z tych materiałów około 80% ołowiu i srebra, polega na tym, że szlamy ołowionośne rozdrabnia się mechanicznie i obtacza suchymi pyłami konwertorowymi oraz bezwodnym węglanem sodu, użytym w ilości 8-12% wagowych i tak przygotowany materiał wraz z żelazem, dodanym w ilości 10-15% wagowych w stosunku do masy materiałów ołowionośnych, przetapia się w piecu obrotowo-wahadłowym.

W pierwszym okresie do czasu odpędzenia i spalania lotnych substancji organicznych proces prowadzi się w atmosferze silnie utleniającej, a piec obraca się przerywanym ruchem obrotowym, natomiast w drugim okresie piec obraca się ruchem wahadłowym. Po stopieniu wsadu zawartość pieca wylewa się do kadzi żeliwnej, w której następuje oddzielenie ołowiu surowego od żużla. Ołów surowy kieruje się do rafinacji celem uzyskania ołowiu handlowego i koncentratu srebra, a żużel wywozi na zwałowisko.

Przedstawiony sposób umożliwia odzysk ołowiu i srebra w ilości około 80%, nie pozwala natomiast na odzysk miedzi oraz pozostałych ilości ołowiu i srebra, które przechodzą do żużła. Metale te w ilościach 4-7% miedzi, około 0,01% srebra i około 4% ołowiu w stosunku do masy żużła tracone są bezpowrotnie, gdyż przerób tego żużła znaną metodą w piecu szybowym, gdzie żużel stosuje się jako dodatek do brykietowanych koncentratów miedzi, jest nieopłacalny.

Z polskiego opisu patentowego nr 95 021 znany jest sposób uprzydatniania wysokowęglowych szlamów ołowionych do odzysku ołowiu w piecu hutniczym, polegający na tym, że szlamy szybowe praży się w piecu obrotowym w temperaturze 450-650°C, wykorzystując ciepło spalania związków organicznych węgla zawartych w szlamie. Prażenie prowadzi się w przeciwnym kierunku w atmosferze utleniającej stosując dmuch powietrza. Uzyskaną prażonkę przerabia się na ołów w piecu obrotowo-wahadłowym lub innym reaktorze hutniczym. Taki sposób prowadzenia procesu pozwala na odzysk ołowiu i renu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu kompleksowego odzysku metali użytecznych z materiałów ołowionośnych, zwłaszcza ze szlamów szybowych i pyłów konwertorowych.

Sposób według wynalazku polegający na tym, że szlamy szybowe i pyły konwertorowe, w przybliżonym stosunku 2:1, zmieszane z bezwodnym węglanem sodu, dodanym w ilości 8-12%, przetapia się w piecu obrotowo-wahadłowym z dodatkiem żelaza kawałkowego, które wprowadza się w ilości 10-15% wagowych w stosunku do masy materiałów ołowionośnych, przy czym w pierwszym okresie trwającym do czasu wysuszenia wsadu, odpędzenia i spalania lotnych części substancji organicznych proces prowadzi się w atmosferze silnie utleniającej, a piec obraca się przerywanym ruchem obrotowym, natomiast w drugim okresie trwającym do czasu stopienia wsadu piec obraca się ruchem wahadłowym, charakteryzuje się tym, że po stopieniu wsadu płynny top o temperaturze 1320-1470 K, będący mieszaniną ołowiu surowego i żużła, przelewa się do ogrzewanego odstojuka, po czym do tej mieszaniny dodaje się krzemionkę i/lub siarczek żelaza w takich ilościach, aby moduł tlenkowy żużła określony ilorazem sumy zawartości tlenu wapnia, tlenu magnezu i sodu do zawartości krzemionki wynosił nie więcej niż 1,1, a stopień nasiarczenia określony ilorazem zawartości siarki do sumy zawartości miedzi, ołowiu, cynku i sodu wynosił nie mniej niż 0,35. W trakcie przelewania płynnego topu do odstojuka, jak również wprowadzania do niego dodatków, odstojujnik ogrzewa się tak, aby temperatura topu wynosiła nie mniej niż 1320 K i w tej temperaturze przetrzymuje top w odstojujniku przez co najmniej 10 minut, korzystnie 30 minut. Po upływie tego czasu dokonuje się spustu żużła odpadowego zawierającego wagowo poniżej 1% miedzi, poniżej 0,003% srebra i poniżej 1,5% ołowiu, a następnie spustu kamienia miedziowo-ołowiowego o zawartości, podanej wagowo, miedzi 8-25%, ołowiu 6-15%, srebra 0,006-0,015% oraz spustu ołowiu surowego o zawartości co najmniej 95% wagowych ołowiu i około 0,05% wagowych srebra.

Uzyskany kamień miedziowo-ołowiowy przerabia się znanymi metodami na miedź, srebro i ołów, ołów surowy kieruje się do rafinacji, a żużel odpadowy, jako materiał nieużyteczny, usuwa się z procesu.

Sposób według wynalazku pozwala na pełny odzysk metali użytecznych takich jak miedź, ołów i srebro ze szlamów ołowionych, pyłów konwertorowych i innych materiałów pochodzących z hutnictwa miedzi, przy czym metale te uzyskuje się w postaci wysokojakościowego koncentratu jakim jest kamień miedziowo-ołowiowy i odrębnie ołowiu surowego, a żużel z procesu jest praktycznie pozbawiony tych cennych składników. Proces ten przeprowadza się w znanych piecach obrotowo-wahadłowych, a zatem realizacja sposobu według wynalazku nie wymaga dużych nakładów inwestycyjnych. Sposób według wynalazku wyjaśniony jest szczegółowo w poniższych przykładach.

P r z y k ł a d I. 8 części wagowych szlamu szybowego, w skład którego wchodzi, podane wagowo: ołów - 40,1%, miedź - 4,2%, srebro - 0,032%, cynk - 5,5%, węgiel organiczny - 15,2%, siarka - 11,2%, żelazo - 2,2%, krzemionka - 8,1%, tlenek wapnia - 2,5%, tlenek magnezu - 1,6%, sód - 0,41%, miesza się z 4 częściami wagowymi pyłu konwertorowego, zawierającego w ilościach podanych w procentach wagowych: ołów - 49%, miedź - 2,2%, srebro - 0,061%, cynk - 4,2%, krzemionka - 1,8%, żelazo - 0,6%, tlenek wapnia - 0,9%, tlenek magnezu - 0,4%, siarka - 11,5% i jedną część wagową bezwodnego węglanu sodu. Uzyskaną mieszkankę wprowadza się do pieca obrotowo-wahadłowego z dodatkiem 12% wagowych żelaza kawałkowego i przetapia.

W pierwszym okresie do czasu odpędzenia i spalenia lotnych substancji organicznych piec obraca się przerywanym ruchem obrotowym i utrzymuje w nim atmosferę silnie utleniającą. W drugim okresie przetopu, po odpędzeniu i spaleniu lotnych substancji organicznych i rozpoczęciu stapiania wsadu piec obraca się ciągłym ruchem wahadłowym i utrzymuje w nim atmosferę obojętną. Po upływie 3 godzin płynny top będący mieszaniną metalicznego ołowiu surowego i żuźla przelewa się za pomocą suwnicy i kadzi do odstojuka o powierzchni trzonu 3 m^2 i wysokości wanny 0,6 m, ogrzewanego elektrycznie. Odstojuk wybudowany cegłą chromo-magnezytową posiada 3 otwory spustowe na wysokości 400 mm, 100 mm i 0 od poziomu trzonu.

Żużel, który wraz z ołowiem surowym został przelany do odstojuka zawiera następujące składniki podane w procentach wagowych: miedź - 5,54%, ołów - 4,2%, srebro - 0,01%, siarka - 13%, żelazo - 22,2%, krzemionka - 7,4%, tlenek wapnia - 3,2%, tlenek magnezu - 2,2%, cynk - 6,7%, sól - 6,5%, a jego moduł tlenkowy określony ilorazem: suma zawartości tlenku wapnia, tlenku magnezu i sodu wyrażona w procentach wagowych do zawartości krzemionki wyrażonej w procentach wagowych wynosi 1,61, natomiast stopień nasiarczenia określony ilorazem zawartości siarki, wyrażonej w procentach wagowych, do sumy zawartości ołowiu, cynku, miedzi i sodu wyrażonej w procentach wagowych wynosi 0,78. Dla uzyskania żądanego modułu tlenkowego wynoszącego poniżej 1,1 - do odstojuka na każde 100 części wagowe żuźla wprowadza się 4 części wagowe krzemionki, otrzymując moduł tlenkowy 1,04. Uzupełnienie wsadu dodatkiem siarczku żelaza nie jest konieczne, ponieważ wskaźnik nasiarczenia żuźla jest wystarczający.

Po nagraniu wsadu do temperatury 1450 K co trwa godzinę zmniejsza się intensywność nagrzewania utrzymując osiągniętą temperaturę przez okres 25 minut, w czasie którego wydziela się z żuźla kamień miedziowo-ołowiowy tworząc dolną warstwę w wannie odstojuka. Po zakończeniu tego procesu następuje spust żuźla odpadowego poprzez górny otwór odstojuka, spust kamienia miedziowo-ołowiowego przez otwór środkowy, a następnie ołowiu surowego poprzez dolny otwór odstojuka.

Żużel, który zawiera 0,6% wagowych miedzi, 0,7% wagowych ołowiu i 0,0015% wagowych srebra jako produkt odpadowy wywozi się na zwal; kamień miedziowo-ołowiowy o zawartości 15,5% miedzi, 8,6% ołowiu i 0,018% srebra kieruje się do przerobu znanym sposobem w konwertorach dla odzysku tych metali, a ołów surowy kieruje się do rafinacji celem uzyskania ołowiu handlowego i koncentratu srebra.

P r z y k ł a d II. 7 części wagowych szlamu szybowego, w skład którego wchodzi w procentach wagowych: ołów - 42,2%, miedź - 4,5%, srebro - 0,03%, cynk - 6,5%, węgiel organiczny - 14,5%, siarka - 8,5%, żelazo - 2,4%, krzemionka - 7,2%, tlenek wapnia - 2,4%, tlenek magnezu - 1,5%, sól - 0,52%, miesza się z 3 częściami wagowymi pyłu konwertorowego, zawierającego w ilościach podanych w procentach wagowych: ołów - 51,0%, miedź - 3,0%, srebro - 0,058%, cynk - 5,2%, krzemionka - 1,82%, żelazo - 0,62%, tlenek wapnia - 1,1%, tlenek magnezu - 0,6%, siarka - 8,0% i 2 częściami pyłu z pieca elektrycznego, w skład którego wchodzi: ołów - 35,0%, miedź - 2,1%, srebro - 0,008%, cynk - 12,0%, krzemionka - 1,5%, żelazo - 1,2%, tlenek wapnia - 1,5%, tlenek magnezu - 1,6%, siarka - 2,5% oraz z jedną częścią wagową bezwodnego węgla sodu. Użykaną mieszkankę wsaduje się do pieca obrotowo-wahadłowego z dodatkiem - 11% wagowych żelaza kawałkowego i przetapia. W pierwszym okresie do czasu odpędzenia i spalania lotnych substancji organicznych piec obraca się przerywanym ruchem obrotowym i utrzymuje się w nim atmosferę silnie utleniającą. W drugim okresie przetopu po odpędzeniu i spaleniu lotnych substancji organicznych i rozpoczęciu stapiania wsadu, piec obraca się ciągłym ruchem wahadłowym i utrzymuje w nim atmosferę obojętną. Po upływie 2,5 godzin płynny top będący mieszaniną metalicznego ołowiu surowego i żuźla przelewa się do odstojuka ogrzewanego elektrycznie szczegółowo opisanego w przykładzie I. Żużel, który wraz z ołowiem surowym został przelany do odstojuka zawiera następujące składniki podane w procentach wagowych: miedź - 7,0%, ołów - 6%, srebro - 0,008%, siarka - 9,5%, żelazo - 23,5%, krzemionka - 8,1%, tlenek wapnia - 2,9%, tlenek magnezu - 2,2%, cynk - 12%, sól - 6,2%, a jego moduł tlenkowy określony ilorazem: suma zawartości tlenku wapnia, tlenku magnezu i sodu do zawartości krzemionki wynosi 1,4, natomiast stopień nasiar-

czenia określony ilorazem: zawartość siarki do sumy zawartości ołowiu, cynku, miedzi i sodu wynosi 0,3. Dla uzyskania żadanego modułu tlenkowego wynoszącego poniżej 1,1 - do odstojuka na każde 100 części wagowe żużla wprowadza się 3 części wagowe krzemionki otrzymując moduł tlenkowy 1,02, dla uzyskania żadanego nasiarczenia żużla określonego wskaźnikiem wynoszącym powyżej 0,35 do odstojuka na każde 100 części wagowe żużla wprowadza się 5 części wagowych rudy pirytowej o zawartości 80% pirytu (FeS_2) - uzyskując stopień nasiarczenia 0,37.

Po nagraniu wsadu do temperatury 1450 K zmniejsza się intensywność nagrzewania utrzymując osiągniętą temperaturę przez okres 30 minut, w czasie którego wydziela się z żużla kamień miedziowo-ołowiowy tworząc dolną warstwę w wannie odstojuka. Po zakończeniu tego procesu następuje spust żużla odpadowego przez górny otwór odstojuka, spust kamienia miedziowo-ołowiowego przez otwór środkowy, a następnie ołowiu surowego przez dolny otwór odstojuka.

Żużel zawierający 0,58% wagowych miedzi, 0,65% wagowych ołowiu i 0,0018% wagowych srebra jako produkt odpadowy wywozi się na zwał; kamień miedziowo-ołowiowy o zawartości 18% miedzi, 10,5% ołowiu i 0,016% srebra kieruje się do przerobu znanym sposobem w konwertorach dla odzysku tych metali, a ołów surowy kieruje się do rafinacji celem uzyskania ołowiu handlowego i koncentratu srebra.

P r z y k ł a d III: 8 części wagowych szlamu szybowego, w skład którego wchodzi, w ilościach podanych w procentach wagowych: ołów - 41,2%, miedź - 4,1%, srebro - 0,03%, cynk - 6,1%, węgiel organiczny - 13,2%, siarka - 10,2%, żelazo - 2,1%, krzemionka - 8,2%, tlenek wapnia - 2,3%, tlenek magnezu - 1,4%, sól - 0,45%, miesza się z 4 częściami wagowymi pyłu konwertorowego zawierającego: ołów - 50,2%, miedź - 2,3%, srebro - 0,057%, cynk - 4,5%, krzemionka - 1,75%, żelazo - 0,68%, tlenek wapnia - 1,02%, tlenek magnezu - 0,5%, siarka - 10,5% i 1 częścią wagową bezwodnego węglanu sodu. Uzyskaną mieszkankę wsaduje się do pieca obrotowo-wahadłowego z dodatkiem 12,5% wagowych żelaza kawałkowego i przetapia postępując dalej jak w przykładzie I. Uzyskany w piecu płynny top przelewa się do odstojuka o powierzchni trzonu 6 m^2 i wysokości wanny 0,8 m ogrzewanego za pomocą palnika gazowego. Odstojuk jest wymurowany cegłą magnezytową, posiada 3 otwory spustowe na wysokości 420 mm, 100 mm, 0 mm od poziomu trzonu. Żużel, który wraz z ołowiem surowym został przelany do odstojuka, zawiera następujące składniki podane w procentach wagowych: miedź - 5,2%, ołów - 5,1%, srebro - 0,011%, siarka - 11,5%, żelazo - 23,1%, krzemionka - 7,8%, tlenek wapnia - 3,0%, tlenek magnezu - 2,1%, cynk - 6,8%, sól - 6,4%, a jego moduł tlenkowy określony ilorazem: suma zawartości tlenku wapnia, tlenku magnezu i sodu wyrażona w procentach wagowych do zawartości krzemionki wyrażonej w procentach wagowych wynosi 1,47, natomiast stopień nasiarczenia określony ilorazem; zawartość siarki, wyrażona w procentach wagowych do sumy zawartości ołowiu, cynku, miedzi i sodu wyrażonej w procentach wagowych wynosi 0,49. Dla uzyskania żadanego modułu tlenkowego wynoszącego poniżej 1,1 - do odstojuka na każde 100 części wagowe żużla wprowadza się 3 części wagowe krzemionki otrzymując moduł tlenkowy 1,06. Uzupełnienie wsadu dodatkiem materiału siarkonośnego nie jest konieczne, ponieważ wskaźnik nasiarczenia żużla jest wystarczający.

Po nagraniu wsadu do temperatury 1470 K, zmniejsza się intensywność nagrzewania utrzymując osiągniętą temperaturę przez okres 20 minut, w czasie którego wydziela się z żużla kamień miedziowo-ołowiowy tworząc dolną warstwę w wannie odstojuka. Po zakończeniu tego procesu następuje spust żużla odpadowego poprzez górny otwór odstojuka, spust kamienia miedziowo-ołowiowego przez otwór środkowy, a następnie ołowiu surowego poprzez dolny otwór odstojuka.

Żużel, który zawiera 0,75% wagowych miedzi, 0,8% wagowych ołowiu i 0,0020% wagowych srebra jako produkt odpadowy wywozi się na zwał; kamień miedziowo-ołowiowy o zawartości 14,5% miedzi, 9,1% ołowiu i 0,015% srebra przesyła się do przeróbki znanym sposobem w piecach szybowych dla odzysku tych metali, a ołów surowy kieruje się do rafinacji celem uzyskania ołowiu handlowego i koncentratu srebra.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób odzysku ołowiu, miedzi i srebra z materiałów ołowionośnych pochodzących z hutnictwa miedzi polegający na tym, że materiały ołowionośne zmieszane z bezwodnym węglanem sodu dodanym w ilości 8-12% wagowych przetapia się w piecu obrotowo-wahadłowym z dodatkiem żelaza kawałkowego, które wprowadza się w ilości 10-15% wagowych w stosunku do masy materiałów ołowionośnych, przy czym w pierwszym okresie, trwającym do czasu wysuszenia wsadu, odpędzenia i spalania lotnych części substancji organicznych, proces prowadzi się w atmosferze silnie utleniającej, a piec obraca się przerywanym ruchem obrotowym, natomiast w drugim okresie, trwającym do czasu stopienia wsadu, piec obraca się ruchem wahadłowym, z n a m i e n n y t y m, że po stopieniu wsadu płynny top o temperaturze 1270-1470 K, będący mieszaniną ołowiu surowego i żużła, przelewa się do ogrzewanego odstoju, po czym do tej mieszaniny dodaje się krzemionkę i/lub siarczek żelaza w takich ilościach, aby moduł tlenkowy żużła określony ilorazem sumy zawartości tlenku wapnia, tlenku magnezu i sodu do zawartości krzemionki wynosił nie więcej niż 1,1, a stopień nasiarczenia określony ilorazem zawartości siarki do sumy zawartości miedzi, ołowiu, cynku i sodu wynosił nie mniej niż 0,35, przy czym w trakcie przelewania płynnego topu do odstoju, jak również wprowadzania do niego dodatków, odstoju ogrzewa się tak, aby temperatura topu wynosiła nie mniej niż 1320 K i w tej temperaturze przetrzymuje top w odstoju przez co najmniej 10 minut, korzystnie 30 minut, po czym dokonuje się spustu żużła odpadowego, następnie spustu kamienia miedziowo-ołowiowego, przerabianego dalej na miedź, srebro i ołów oraz spustu ołowiu surowego.