

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y 104591

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.01.77 (P. 195553)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1980

Int. Cl². C22B 7/00

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Irena Pająk, Zbigniew Śmieszek, Julian Blacha,
Stanisław Sobierajski, Anna Bojanowska, Andrzej Dygon,
Józef Warczok, Tadeusz Nalewajek, Ewa Lach,
Mieczysław Kwarciński

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

Sposób przerobu odpadów z rafinacji ogniowej ołowiu surowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu odpadów z rafinacji ogniowej ołowiu surowego, dotyczący szlikrów z likwacji, szlikrów z odmiedziowania, zgarów z wstępnej rafinacji utleniającej oraz zgarów i pyłów srebrnych z procesu przerobu piany srebronośnej, polegający na przetapianiu i redukcji w jednym ze znanych pieców obrotowych.

Znany sposób przerobu szlikrów i zgarów otrzymanych podczas rafinacji ołowiu surowego polega na przetopieniu tych materiałów w jednym ze znanych krótkich pieców obrotowych. Szlikry łącznie ze zgarami przerabia się najczęściej wspólnie z innymi drobnoziarnistymi materiałami ołowiomymi, na przykład z tlenkiem ołowiu z procesu spiekania surowego tlenku cynku w piecach obrotowych, lub ze szlamami ołowiomymi z odpylania gazów technologicznych taśmy spiekalnej w procesie IS.

Jako dodatki stosuje się sodę kalcynowaną w ilości 5–10% wagowych wsadu, drobny złom żelaza w ilości 10–20% wagowych wsadu oraz reduktor w postaci koksiku w ilości 5–10% wagowych wsadu. Po załadowaniu składników wsadu do pieca i nagrzaniu ich do temperatury około 1100°C w wyniku przebiegu znanych procesów metalurgicznych otrzymuje się ołów surowy i żużel, które segregują według gęstości, tworząc kąpiel ciekłego ołowiu i warstwę żużla. Po rozdzieleniu ołowiu i żużla, ołów rafinuje się znanymi sposobami, natomiast żużel przerabia się w procesie przepałowym celem odzysku zawartego w nim ołowiu i innych lotnych składników, takich jak na przykład cynk. W zależności od udziału poszczególnych składników we wsadzie otrzymuje się ołów surowy zawierający różne ilości zanieczyszczeń, których przeciętna zawartość wyrażona w procentach wagowych jest następująca: 0,5–2% Cu, 1–5% Sb+As+Sn, 0,1–0,8% Ag oraz żużel zawierający 2–5% Cu, 5–15% Pb, 0,5–1,0% Sb+As+Sn.

Zasadniczą niedogodnością stosowanego sposobu jest otrzymywanie ołowiu surowego o stosunkowo dużej ilości zanieczyszczeń, a w szczególności zawierającego podwyższoną zawartość antymonu, arsenu i cyny przy jednoczesnej wysokiej zawartości srebra, co wymaga stosowania dużej ilości czynników rafinujących w postaci NaOH i NaNO₃ przy wstępnej rafinacji utleniającej oraz cynku przy rafinacji od srebra, co znacznie zwiększa koszty tego procesu. Podwyższona zawartość zanieczyszczeń w ołowiu jest również przyczyną nadmiernie długiego czasu rafinacji, co powoduje zmniejszenie przepustowości kotłów rafinacyjnych. Ponadto w procesie rafi-

nacji ołowiu osiąga się niski uzysk ołowiu rafinowanego, powstaje duża ilość odpadów w postaci szlikrów, zgarów i piany srebrzej, które wymagają dalszego przerobu, a miedź znajdująca się w żużlu zostaje bezpowrotnie stracona, gdyż jako składnik nielotny nie może być odzyskana w procesie przetapowym.

Zasadniczym celem wynalazku jest wykorzystanie metali stanowiących zanieczyszczenia ołowiu surowego przy równoczesnym zmniejszeniu kosztów rafinacji.

Sposób według wynalazku polega na tym, że zgary ze wstępnej rafinacji utleniającej przerabia się w odrębnym cyklu technologicznym z dodatkiem topnika kwaśnego. Przy czym jako topnik kwaśny stosuje się korzystnie piasek w ilości do 10% wagowych wsadu, a dodatek reduktora w postaci koksiku wynosi również nie więcej jak 10% wagowych wsadu. Przetop prowadzi się w temperaturze 1100–1200°C. W wyniku przetapiania tego wsadu otrzymuje się stop ołowiu, antymonu, arsenu i cyny, w którym suma zawartości antymonu, arsenu i cyny dochodzi do 50% wagowych. Ponadto stop zawiera dodatkowo w zależności od składu chemicznego zgarów niewielkie ilości miedzi oraz srebra. Ze względu na niską zawartość srebra otrzymany stop stosuje się jako wsad do produkcji normowanych stopów ołowiu twardego OT. Niska zawartość srebra w stopie nie powoduje dużych strat tego metalu, a więc stop nie wymaga kłopotliwej operacji odsrebrzenia.

Otrzymany żużel, którego głównymi składnikami są krzemiany sodu, zawierający do 4% wagowych ołowiu i niewielkie ilości innych metali, a w szczególności antymonu, arsenu i cyny, stanowi materiał odpadowy lub przerabia się go w innych agregatach metalurgicznych w celu odzysku użytecznych składników.

Materiały odpadowe w postaci szlikrów z likwacji, szlikrów z odmiedziowania oraz zgary i płyty srebrze przerabia się w odrębnym cyklu technologicznym, przy stosowaniu dodatków technologicznych według znanego sposobu. W wyniku przetapiania tego wsadu otrzymuje się ołów surowy o podwyższonej zawartości srebra, który poddaje się rafinacji od miedzi, antymonu i srebra znanymi metodami.

Zasadniczą zaletą sposobu według wynalazku jest pełniejsze wykorzystanie metali stanowiących zanieczyszczenia ołowiu surowego, a w szczególności antymonu, arsenu i cyny, które w stopie otrzymanym z przerobu zgarów z wstępnej rafinacji utleniającej, po usunięciu miedzi, bez dalszej rafinacji wykorzystuje się do produkcji handlowych stopów ołowiu twardego o normowanej zawartości Sb-As-Sn. Żużel z tego procesu dzięki dodatkowi piasku wiąże czynniki alkaliczne, głównie krzemian sodu, co pozwala na bezpieczne składowanie go bezpośrednio na ziemi, ponieważ żużel otrzymany w ten sposób nie upłynnia się, a więc alkalia nie przenikają do gleby. Ponadto miedź zawarta w żużlu uzyskanym z przerobu szlikrów oraz zgarów i pyłów srebrzych, w odrębnym cyklu technologicznym, odzyskiwana jest w procesie dalszego przerobu tego żużla w piecu szybowym do produkcji miedzi.

Sposób według wynalazku przedstawiono dokładnie w poniższym przykładzie.

Do przerobu bierze się następujące odpady z rafinacji ołowiu surowego: 1200 kg szlikrów z likwacji zawierających wagowo 6% Cu, 65% Pb, 0,3% Sb, 1,0% As, 0,02% Ag, 300 kg pyłów srebrzych zawierających wagowo 30% Pb, 65% Zn, 0,3% Ag, oraz 1000 kg zgarów z wstępnej rafinacji utleniającej zawierających wagowo 28,1% Pb, 17,5% Sb, 0,97% Cu, 0,6% Sn, 0,2% As.

Szlikry z likwacji oraz pyły srebrze przetapia się wspólnie w krótkim piecu obrotowym, przy czym do wsadu dodaje się 80 kg sody kalcynowanej oraz 80 kg koksiku.

Przetop prowadzi się w ten sposób, że do nagrzanego pieca ładuje się materiały wsadowe, a następnie wsad podgrzewa się intensywnie do temperatury 1200°C. Po stopieniu tych materiałów i zajściu odpowiednich procesów metalurgicznych otrzymuje się ołów surowy zawierający wagowo: 0,4% Cu, 0,3% Sb, 0,1% As, 0,12% Ag oraz mieszaninę żużla, kamienia miedziowego i szpejzy zawierające wagowo 8% Pb, 12% Cu, 1,5% As, 5% Zn, które kierowane są do hutnictwa miedzi.

Ołów surowy poddaje się procesowi odmiedziowania, a następnie wstępnej rafinacji utleniającej, po czym przerabia się go dalej w celu odzysku srebra oraz uzyskania ołowiu rafinowanego miękkiego.

Zgary z wstępnej rafinacji utleniającej przerabia się w odrębnym cyklu technologicznym. 1000 kg zgarów zawierających wagowo: 28,1% Pb, 17,5% Sb, 0,97% Cu, 0,6% Sn, 0,2% As przetapia się w krótkim piecu obrotowym z dodatkiem 100 kg koksiku i 70 kg piasku, w temperaturze 1100–1200°. W wyniku przetopu uzyskuje się 450 kg stopu zawierającego wagowo 60,02% Pb, 37,3% Sb, 0,637% Sn, 0,36% As, 0,74% Cu oraz 435 kg żużla zawierającego wagowo: 2,38% Pb, 1,57% Sb, 1,46% Cu, 0,72% Sn i 0,08% As.

Stop po rafinacji od miedzi wykorzystuje się w kompozycji z ołowiem do produkcji ołowiu stopowego twardego OT, gdzie arsen i cyna, a w szczególności antymon wykorzystywane są jako składniki stopowe. Żużel stanowi materiał odpadowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu odpadów z rafinacji ogniowej ołowiu surowego, dotyczący szlikrów z likwacji, szlikrów z odmiedziowania, zgarów ze wstępnej rafinacji utleniającej oraz zgarów i pyłów srebranych z procesu przerobu piany srebronośnej, polegający na przetapianiu i redukcji w jednym ze znanych pieców obrotowych z dodatkiem reduktora w postaci koksiku, z n a m i e n n y t y m, że zgary z wstępnej rafinacji utleniającej przerabia się w odrębnym cyklu technologicznym z dodatkiem topnika kwaśnego, a uzyskany stop stosuje się jako wsad do produkcji ołowiu twardego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako topnik kwaśny stosuje się piasek w ilości do 10% wagowych wsadu.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że koksik wprowadza się w ilości do 10% wagowych wsadu.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że przetop prowadzi się w temperaturze 1100–1200°C.