

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

75 539

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 40c, 3/04

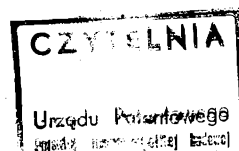
Zgłoszono: 12.05.1972 (P. 155343)

Pierwszeństwo: _____

MKP C22d 3/04

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1975



Twórcy wynalazku: Aleksander Bogacz, Jerzy Gospoś, Bożena
Ziółek, Ryszard Chamer, Stanisław Musiał

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób odzyskiwania metali kolorowych z ciekłych żużli pirometalurgii miedzi

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania metali kolorowych a zwłaszcza miedzi, kobaltu, srebra i ołowiu z ciekłych żużli stanowiących produkt odpadowy w pirometalurgii metali kolorowych.

Znane sposoby zmniejszania zawartości metali kolorowych w żużlu szybowym, a tym samym odzysku tych metali polegają na usuwaniu pozostałego w żużlu kamienia miedziowego przez wirowanie wysokotemperaturowe lub stosowanie odstojników bądź na redukcji związków miedzi, kobaltu i niklu z ciekłego żużla przy pomocy stopionego żelaza nasyczonego węglem. Metodę tę można stosować również do odzysku powyższych metali z żużla konwertorowego. Inne znane sposoby polegają na wtórnym wytopie kamienia miedziowego przez siarcz-kowanie żużla. Znany jest również sposób polegający na flotacji rozdrobnionego żużla lub gazowej flotacji bądź elektrolizie stopionego żużla. Opracowany jest także sposób polegający na mieszaniu ciekłego żużla z chlorkiem sodowym i koncentratem pirytowym. Powstające lotne chlorki metali zbierane są w kondensatorze i płuczkach.

Znane sposoby wykazują szereg niedogodności technicznych. Redukcja metali kolorowych z ciekłego żużla wymaga temperatur wyższych niż 1400°C i może być w zasadzie stosowana jedynie do odzysku metali zawartych w żużlach w postaci tlenkowej. Wydzielenie miedzi z otrzymanego powyższym sposobem stopu żelaza z miedzią jest zadaniem bardzo trudnym. Wysokotemperaturowe wirowanie wymaga budowy kosztownych wirówek, w których podobnie jak w odstojnikach niemożliwe jest całkowite usunięcie miedzi i metali towarzyszących wskutek tworzenia się homogenicznych roztworów ich tlenków względnie siarczków w ciekłym żużlu.

Odzyskiwanie miedzi i metali towarzyszących metodą flotacji wymaga rozdrobnienia stałego żużla. Z uwagi na jego twardość wiąże się to z koniecznością stosowania młynów specjalnych oraz dużym zużyciem energii. Flotacja gazowa stopionego żużla pozwala na oddzielenie resztek kamienia miedziowego, jednakże zawartość miedzi w żużlu po flotacji obniża się tylko do około 0,2%.

Metoda wtórnego wytopu kamienia miedziowego wymaga stosowania dodatku pirytu do żużla i utrzymania go w stanie ciekłym przez dłuższy okres czasu. Ubogi kamień miedziowy musi być następnie oddzielony od zubożonego żużla.

Powyższy proces związany jest z zużyciem dużych ilości energii. Metoda elektrolizy stopionych żużli nie jest stosowana w skali technicznej z powodu trudności budowy odpowiedniej aparatury i małej efektywności ekonomicznej. Modyfikacja powyższej metody polegająca na zubożeniu żużla w kamień miedziowy pod wpływem stałego pola elektrycznego pozwala na zmniejszenie zawartości miedzi w żużlu do 0,22–0,14%.

Czas prowadzenia procesu jest jednak długi i wynosi około 1,5 godziny. W okresie tym żużel musi być utrzymywany w stanie ciekłym. Proces chlorowania żużla chlorkiem sodowym, prowadzący do powstawania lotnych chlorków wymaga użycia koncentratu pirytowego i aparatury do kondensacji chlorków metali.

Celem wynalazku jest odzyskanie miedzi, kobaltu, srebra i ołowiu, z ciekłego żużla szybowego lub konwertorowego, wypływającego z odstojnika kamienia miedziowego lub konwertora. Zaś zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu umożliwiającego osiągnięcie zamierzonego celu.

Zadanie to zostało rozwiązane w ten sposób, że ciekły żużel, zawierający domieszki związków miedzi, kobaltu, srebra i ołowiu, poddaje się ekstrakcji stopionymi chlorkami alkalicznymi w celu przeprowadzenia związków tych metali do fazy solnej, z której następnie na drodze elektrolizy stopionych soli wydziela się je w postaci metalicznej.

Proces ekstrakcji żużla polega na wprowadzeniu stopionego żużla do pojemnika ze stopionym chlorkiem sodowym lub mieszaniną chlorku sodowego i potasowego względnie chlorku sodowego i wapniowego, gdzie w temperaturze 1250°C następuje chlorowanie związków metali i ich przejście do fazy solnej.

Proces chlorowania i ekstrakcji przebiega w czasie opadania kropeł żużla w pojemniku ze stopioną solą. Stop solny poddaje się następnie elektrolizie stosując katodę molibdenową i anodę grafitową. W wyniku elektrolizy otrzymuje się na katodzie wyekstrahowane z żużla metale. W przypadku zastosowania do ekstrakcji stopionego chlorku sodowego, elektrolizę prowadzi się w temperaturze 850°C, zaś w przypadku stosowania mieszaniny chlorku sodowego i potasowego w temperaturze 700°C.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu odzysku miedzi i metali towarzyszących z żużli metalurgii kolorowej według wynalazku jest odzysk tych pierwiastków w krótkotrwałym, ciągłym procesie ekstrakcji ciekłego żużla, bezpośrednio po jego wypływie z odstojnika po oddzieleniu kamienia miedziowego lub konwertora. Elektroliza stopu solnego z wyekstrahowanymi związkami miedzi, kobaltu, srebra i ołowiu pozwala na wydzielenie tych pierwiastków w postaci metalicznej, a stop solny po elektrolizie używany jest ponownie do ekstrakcji żużla.

Sposób według wynalazku jest objaśniony na przykładzie odzysku miedzi i metali towarzyszących z ciekłego żużla szybowego bezpośrednio po oddzieleniu go od kamienia miedziowego.

Ciekły żużel szybowy ogrzany do temperatury 1300°C po rozbiciu na krople wprowadza się do stopionego chlorku sodowego ogrzanego do temperatury 1200°C. Podczas opadania kropeł żużla w pojemniku ze stopioną solą zachodzi proces chlorowania i ekstrakcji związków miedzi, kobaltu, srebra, ołowiu i innych metali zawartych w żużlu do fazy solnej.

Wydajność procesu ekstrakcji miedzi, kobaltu i ołowiu wynosi od 60% do 90%. Stop solny poddaje się następnie elektrolizie w celu wydzielenia w postaci metalicznej wyekstrahowanych pierwiastków. W tym celu obniża się temperaturę stopu solnego do 850°C i prowadzi elektrolizę z użyciem katody molibdenowej i anody grafitowej. Po upływie około 15 minut katodę wyjmuje się ze stopu solnego razem ze stopem polimetalicznym, zawierającym miedź, srebro, kobalt, ołów i żelazo. Stopione sole po elektrolizie ogrzewa się do temperatury 1200°C i ponownie wykorzystuje do ekstrakcji ciekłego żużla szybowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania metali kolorowych z ciekłych żużli pirometalurgii, a zwłaszcza miedzi, kobaltu, srebra i ołowiu, **znamienny tym**, że ciekły żużel poddaje się chlorowaniu i ekstrakcji stopionymi chlorkami alkalicznymi w temperaturze 1200–1300°C, przeprowadzając związki metali do fazy solnej, a następnie obniża się temperaturę do 700–850°C i na drodze elektrolizy stopionych soli wydziela się je w postaci metalicznej.