



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 146995

(51) Int. Cl.³ C 22 B 13/02, 7/00, 11/02

(21) Patentsøknad nr. 770525

(22) Inngitt 17.02.77

(24) Løpedag 17.02.77

(41) Alment tilgjengelig fra 30.08.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 04.10.82

(30) Prioritet begjært 27.02.76, Australia, nr. 5043

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved smelteutvinning av bly og sølv fra bly-sølvrester.

(71)(73) Søker/Patenthaver MITSUBISHI METAL CORPORATION,
5-2 Ohtemachi, 1-Chome, Chiyoda-Ku,
Tokyo, Japan og
ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALASIA LIMITED,
390 Lonsdale Street, Melbourne, Victoria, Australia

(72) Oppfinner TAKASHI SUZUKI, Kagawa-Gun, Kagawa-Ken,
HISASHI UCHIDA, Kagawa-Gun, Kagawa-Ken, Japan,
IAN GEORGE MATTHEW, Victoria og
RALPH WATT PICKERING, Sandy Bay, Tasmania,
Australia.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 135428 (C 22 B 13/02)

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved utvinning av bly og sølv ved direkte smelting av bly-sølvrester som kan inneholde gull, for fremstilling av et blyprodukt (blybullion) av høy kvalitet som inneholder de hovedsakelige mengder av blyet og sølvet og eventuelt andre tilstedeværende edelmetaller.

Den foreliggende fremgangsmåte er egnet for behandling av blyrester som forblir uoppløste etter at konverterstøv og annet støv dannet ved pyrometallurgisk fremstilling av kobber, er blitt utlutet med fortynnet svovelsyre.

Den foreliggende oppfinnelse er spesielt egnet for behandling av de rester som forblir uoppløste når faststoffer som inneholder tidligere uoppløste sink-, kobber- og kadmiumferritter, utlutes med varm svovelsyre som en del av fremgangsmåten for fremstilling av elektrolyttsink.

Ved utlutingen med varm svovelsyre ved fremgangsmåten for fremstilling av elektrolyttsink oppløses størsteparten av sink-, kobber- og kadmiumferrittene, mens størsteparten av blyet, sølvet og gullet forblir uoppløst og kan separeres sammen med eventuelt andre uoppløste eller utfelte faste materialer. Disse separerte faste materialer betegnes ofte som blyrester eller bly-sølvrester avhengig av den tilstedeværende sølvmengde. For enkelhets skyld vil disse rester herefter bli betegnet som blyrester. Blyet, sølvet og gullet som inneholdes i slike rester, skriver seg vanligvis fra små mengder av disse metaller som forekommer i de sinkulfidflotasjonskonsentrater som anvendes som råmaterialer for fremstilling av elektrolyttsink. Konsentrasjonen av bly, sølv og gull i slike blyrester er avhengig av den mengde av disse elementer som var tilstede i de opprinnelige sinkulfidkonsentrater som behandles.

Størsteparten av blyet som inneholdes i de opprinnelige sinkkonsentrater, foreligger som regel i form av blyglans som adskilte partikler eller som bestanddeler av mer komplekse partikler. Under den vanlige fremgangsmåte ved fremstilling av elektrolyttsink blir sinkulfidkonsentratene først røstet for å omdanne den hovedsakelige del av sinkulfidet til sinkoxyd som lett lar seg oppløse i fortynnet svovelsyre.

Under røstingen er de jernforbindelser som er tilstede i sinkkonsentratene, tilbøyelige til å forbinde seg med en del av det tilstedeværende sink, kobber og kadmium under dannelse av ferritter som er forholdsvis uoppløselige i fortynnet svovelsyre. Som beskrevet ovenfor blir disse ferritter i sterk grad oppløst når de utlutes med varm syre.

En slik utlutingsbehandling med varm svovelsyre anvendes nu i de fleste sinkelektrolyseanlegg som en del av Jarositt-prosessen, Goethittprosessen eller lignende prosesser som anvendes innen elektrolyttsinkindustrien for utvinning av sink, kobber og kadmium fra deres ferritter. Det kan i denne forbindelse vises til f.eks. artikkelen "Improved leaching technologies in the electrolytic zinc industry" av A.R. Gordon og R.W. Pickering, Metallurgical Transactions of AIME, Volume 6B, mars, 1975, s. 43-53.

Under røste- og utlutingstrinnene ved fremgangsmåtene for fremstilling av elektrolyttsink blir de blyforbindelser som opprinnelig var tilstede i sinkkonsentratene, for det meste omdannet til blyulfat selv om små mengder av forbindelser, som blysilikat og blyulfid, kan bli dannet eller holde seg uforandret dersom slike forbindelser opprinnelig var tilstede.

På grunn av at de enkelte partikler i sinkulfidflotasjonskonsentratet nødvendigvis er ganske små er de blyrester som fra-skilles etter utluting med varm syre, også tilbøyelige til å bestå av små partikler.

Blyrestene som behandles ved den foreliggende fremgangsmåte, inneholder vanligvis under 60% bly, og av disse er over 70% tilstede i form av blyulfat.

Konsentrasjonene av bly, sølv og gull i slike blyrester ligger som regel innen de følgende områder:

| | | | |
|------|----|---|-----------------|
| bly | 10 | - | 60 % |
| sølv | 10 | - | 2000 g pr. tonn |
| gull | 1 | - | 100 g pr. tonn. |

Om nødvendig kan blyrester som inneholder lave konsentrasjoner av bly, sølv og gull, konsentreres ved hjelp av velkjente metoder, som ved skumflotasjon, før de behandles ved den foreliggende fremgangsmåte. Små mengder av blyrester er blitt behandlet som en

mindre del av de tilførselsmaterialer som behandles i for tiden anvendte blymelteanlegg hvor sintring og masovner anvendes.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved utvinning av bly og sølv fra bly-sølvrester som kan inneholde forurensninger i form av elementer eller forbindelser, som elementært svovel, gips eller jarositt, hvor restene reduseres i en elektroovn ved slaggtemperaturer av fra 1000 til 1500°C med tilsetning av et carbonholdig reduksjonsmiddel og slaggdannende midler som danner FeO, CaO og SiO₂, f.eks. jernmalm, kalksten og SiO₂-sand, og fremgangsmåten er særpreget ved at en blanding som består av rester med mer enn 70% av deres blyinnhold i form av blyulfat, reduksjonsmidlet og de slaggdannende midler behandles i en Héroult-elektroovn direkte og i det vesentlige kontinuerlig i et enkelt trinn, eventuelt med tilsetning av skrapjern, under dannelse av tre smeltede faser som opprettholdes som adskilte lag, idet fasene utgjøres av en slaggfase, en smeltet bly-sølvfase og en matte- eller speissfase.

Betegnelsen "blyulfater" som anvendt heri er ment å omfatte blyulfat og andre forbindelser som inneholder bly og sulfationet, f.eks. de basiske blyulfater.

Den foreliggende fremgangsmåte er en ny og elegant metode for behandling av blyrester, hvor blyet er tilstede i forholdsvis lave konsentrasjoner og som oftest i form av blyulfat. Den foreliggende fremgangsmåte byr på de fordeler at blyrestene behandles uten at det er nødvendig å foreta en forhåndssintring, og den foreliggende fremgangsmåte er i det vesentlige kontinuerlig. De ved den foreliggende fremgangsmåte erholdte hovedprodukter er et blyprodukt (blybullion) av høy kvalitet som inneholder de hovedsakelige mengder av blyet, sølvet og gullet, og en slaggg som inne-

146995

4

holder de hovedsakelige mengder av de andre bestanddeler i blyrestene med unntagelse av svovel. Etter avkjøling er slike slagger meget inerte, og de er utmerket egnede for miljøvernmessig forsvarlig deponering.

De avgitte gasser fra den foreliggende fremgangsmåte består i det vesentlige av carbonoxyder og svoveloxider blandet med luft. Disse avgitte gasser kan underkastes standard behandlinger for å fjerne inneholdt eller meddrevet støv og røk og standard metoder for absorpsjon og behandling av svoveloxydene.

Den foreliggende fremgangsmåte kan enkelt utføres i en elektroovn hvor elektrodene er delvis neddykket i slaggsfasen. Ovner av Hérault-typen er meget egnede med tre eller flere elektroder.

Ovnen drives med en slik tilført mengde råmateriale pr. tidsenhet og en slik tilførsel av elektrisk kraft at det smeltede slagglag holdes på en temperatur av 1000-1500°C, fortrinnsvis 1100-1350°C.

På grunn av at blyrester som regel vil skilles fra prosessvæsker ved hjelp av slike standard metoder som fortykning, filtrering og vasking vil de være tilbøyelige til å inneholde over 15% fuktighet. Det er å anbefale å følge den praksis å tørke blyrestene til et fuktighetsinnhold på under 10%, fortrinnsvis under 5%, før de tilføres til elektroovnen for derved å unngå faren for eksplosjoner som ellers vil kunne forårsakes ved avgivelse av meget store vanndampmengder. Blyresten bør imidlertid ikke tørkes å sterkt at støvavgivelse vil bli et problem.

Typen og mengden av de flussmidler som må tilsettes til blyrestene før eller etter at elektroovnen er blitt chargert, bestemmes ut fra det mål at det skal erholdes en slagge med en sammensetning som gjør at slaggen har

- (a) en flytbarhet som muliggjør egnede masseoverførings- og reaksjonshastigheter og som muliggjør en egnet avsetningshastighet for blybullionfasen,
- (b) en ledningsevne som muliggjør egnede oppvarmingshastigheter etterhvert som elektrisk strøm passerer mellom elektroder og blybullionen via den smeltede slagge,

- (c) en lav aggressivitet overfor ovnsens ildfaste fôring og
- (d) en evne til å bevirke en akseptbar fjernelse av bly og sølv over i blybullionfasen.

Slagger basert på CaO-FeO-SiO_2 -systemet og som også inneholder opp til 17,4% ZnO og 12,3% Al_2O_3 , har vist seg å ha egnede behandlingsegenskaper ved en temperatur av 1100-1380°C. Sammensetningene for enkelte slagger som ble anvendt ved utviklingen og prøvingen av den foreliggende fremgangsmåte, er gjengitt i den nedenstående tabell 1.

Mengdene for de elementer som er tilstede i slaggen, er for enkelhets skyld blitt angitt i form av deres oxyder, men dette er ikke ment å betegne at elementene nødvendigvis er tilstede som oxydene.

TABELL 1

Slaggsammensetninger

| For- søk nr. | Tonn tørre flusmidler tilsatt/100 tonn tørr behandlet blyrest | | | | Gjennomsnitt- lig temperatur i slagglaget, °C | * Slaggsammensetning, vekt% | | | | | | |
|--------------------|--|---------------|------------------------|---------------------------|--|--------------------------------|------|------------------|------|--------------------------------|-----|------|
| | Knust silicium- holdig sten | Kalk- sten | Knust jern- malm | Skrap av bløtt stål | | CaO | FeO | SiO ₂ | ZnO | Al ₂ O ₃ | PbO | Rest |
| 1 | 6,6 | 19,3 | 8,9 | 2,4 | 1280 | 30,2 | 23,1 | 30,0 | 5,7 | 4,6 | 1,5 | 4,9 |
| 2 | 6,0 | 17,9 | 11,6 | 3,2 | 1290 | 28,4 | 28,9 | 26,2 | 6,2 | 6,9 | 0,7 | 2,7 |
| 3 | 2,1 | 8,3 | 3,9 | 0 | 1310 | 26,9 | 23,1 | 27,5 | 10,0 | 7,6 | 2,6 | 2,3 |
| 4 | 2,2 | 8,5 | 4,0 | 0 | 1320 | 23,0 | 25,1 | 24,6 | 11,1 | 12,3 | 4,3 | -0,4 |
| 5 | 1,5 | 8,3 | 11,5 | 3,7 | 1310 | 22,0 | 25,5 | 29,1 | 7,9 | 5,1 | 0,2 | 10,2 |

* Etter forsøkene

For å erholde slagge med egnede sammensetninger vil derfor de tilsatte flussmidler utgjøre råmaterialer for CaO, FeO og SiO₂ under hensyntagen til de mengder av kalsium, jern, silicium, aluminium og sinkforbindelser som er tilstede i blyrestene, i flussmidlene og i det carbonholdige reduksjonsmiddel som også tilsettes.

Kalksten er et egnet råmateriale for det nødvendige CaO. Kalkstenen har fortrinnsvis eller knuses slik at den får en partikkelstørrelse på under 5 mm.

Jernmalm, skrap av bløtt stål, sinkrester inneholdende sinkferritt, jarositter, goethitt, hematitt eller pyrittcinder kan anvendes som råmaterialer for FeO. Fortrinnsvis anvendes jernmalm som har en partikkelstørrelse på eller som knuses til en partikkelstørrelse av under 5 mm. SiO₂-sand eller knust kvarts er egnede råmaterialer for SiO₂. Siliciumdioxidet har fortrinnsvis eller knuses slik at det får en partikkelstørrelse av under 5 mm.

Slagger som er blitt fremstilt ved andre ikke-jernmetall- eller jernmetallprosesser, kan også anvendes som råmateriale for ett eller flere av de nødvendige flussmidler. Slagger fra masovner for fremstilling av bly er spesielt egnede. Under visse omstendigheter kan det være gunstig å resirkulere en del av den slagge som erholdes ved smelting av blyrester i elektroovnen.

Egnede råmaterialer for det nødvendige carbonholdige reduksjonsmiddel er slike materialer som koks, koksgrus (dvs. findelt koks), grafitt, kulltjære, trekull, antrasitt eller kull. Forbruk av carbonholdige elektroder bidrar også til den samlede nødvendige mengde carbonholdig reduksjonsmiddel. Det carbonholdige reduksjonsmiddel har fortrinnsvis eller knuses slik at det får en partikkelstørrelse av under 5 mm.

Det for utførelse av den foreliggende fremgangsmåte anvendte mengde carbonholdig reduksjonsmiddel reguleres fortrinnsvis slik at visse reaksjoner og betingelser opprettholdes i elektroovnen.

Den nødvendige mengde reduksjonsmiddel kan beregnes i overensstemmelse med det nedenstående skjema som ifølge oppfinnelsen er blitt satt opp som en empirisk retningslinje under antagelse av at den carbonmengde som er nødvendig for omsetning med det tilgjengelige oxygen i restene, flussmidlene og råmaterialet for det

carbonholdige materiale (herefter betegnet med "chargen"), er som følger:

- (a) 24 g carbon er nødvendig pr. 207 g bly som er tilstede som bly-sulfat i chargen,
- (b) 12 g carbon er nødvendig pr. 112 g jern som er tilstede som treverdig jernoxyd eller som ferritter i chargen,
- (c) 12 g carbon er nødvendig pr. 44 g carbondioxyd som avgis ved spaltning av carbonater som er tilstede i chargen,
- (d) 12 g carbon er nødvendig pr. grammolekyl av de sulfater av sink, mangan, magnesium og toverdig jern som er tilstede i chargen,
- (e) 48 g carbon er nødvendig pr. 335 g jern som er tilstede som jarositter i chargen,
- (f) 12 g carbon er nødvendig pr. grammolekyl av kalsiumsulfat i chargen, og
- (g) 32 g elementært svovel i chargen vil fjerne 32 g tilgjengelig oxygen fra chargen.

Det således beregnede carbonbehov kan derefter reguleres for å kompensere for lekkasje av luft inn i ovnsatmosfæren og for den carbonmengde som skriver seg fra forbruk av elektrodene i elektroovnen, hvorved det empiriske carbonbehov fås.

Den foreliggende fremgangsmåte kan med godt resultat utføres under tilsetning av carbonmengder som er mindre enn, lik eller større enn det beregnede behov. Data er tilgjengelige som dekker en utførelse av den foreliggende fremgangsmåte med godt resultat innen området 94-130% av det empiriske behov for carbon beregnet som angitt ovenfor.

Blandingen av blyrestene, flussmidlene og det carbonholdige reduksjonsmiddel tilsettes kontinuerlig til elektroovnen. For enkelhets skyld kan de enkelte bestanddeler av chargen som skal tilsettes til ovnen, lagres i adskilte siloer og tømmes ut av disse i en regulert mengde pr. tidsenhet på en samletransportør og derefter inn i en transportør, som en mateskrue, for innmating i ovnen. Flere enn én matetransportør kan anvendes for å lette fordelingen av blandingen i ovnen, eller ovnen kan rotere rundt en vertikalakse.

Chargeringsen av elektroovnen er kontinuerlig, men om ønsket kan chargeringsen avbrytes kort før og under tappingen av de

flytende faser slik at en mer fullstendig separering av fasene kan oppnås.

Med valgte tidsmellomrom tappes de flytende faser ut av ovnen. Ovnen kan alternativt være slik laget at de flytende faser fjernes kontinuerlig fra ovnen og slik at grenseflaten (eller grenseflatene) mellom overliggende flytende lag holdes på valgte nivåer. Minst to flytende faser, en blybullionfase og en slaggfase fremstilles i ovnen.

Blybullionen erholdt ved anvendelse av den foreliggende fremgangsmåte er av høy kvalitet med et lavt samlet svovelinnhold av som regel under 1%. Over 70% av det bly, sølv og gull som inneholdes i restene som behandles, gjenvinnes i blybullionen.

Denne blybullion kan behandles videre ved hjelp av kjente rensemetoder for å skille og utvinne sølvet og gullet og for fremstilling av metallisk bly med en hvilken som helst ønsket renhet.

Typiske analyser for blybullionen erholdt ved utførelse av den foreliggende fremgangsmåte ved behandling av blyrester med den i eksempel 1 angitte sammensetning er gjengitt i den nedestående tabell II.

TABELL II

Bullionsammensetninger

| For- søk nr. | Tonn tørr koksgrus til- satt/100 tonn tørr blyrest | Tilsatt carbon i prosent av empirisk beregnet behov | Bullionsammensetning | | | |
|--------------------|--|---|----------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | Bly vekt- % | Samlet svovel vekt- % | Sølv gram/ tonn | Gull gram/ tonn |
| 1 | 8,4 | 108 | 97,5 | 0,92 | 5310 | 25 |
| 2 | 8,1 | 102 | 97,20 | 0,14 | 4730 | 18 |
| 3 | 6,0 | 119 | 97,16 | 0,46 | 4570 | 19 |
| 4 | 4,1 | 94 | 97,38 | 1,04 | 5320 | 25 |
| 5 | 8,2 | 130 | 97,80 | 0,17 | 4680 | 18 |

Flussmiddeltilsetningene, de gjennomsnittlige slaggetemperaturer og slaggsammensetningene for hvert forsøk er tydeligere blitt angitt i tabell I.

De virkelige utvinninger av bly, sølv og gull i en blybullion erholdt ved utførelse av den foreliggende fremgangsmåte, er gjengitt i den nedenstående tabell III.

TABELL III

Metallutvinning i blybullion i prosent

| Forsøk nr. | Bly | Sølv | Gull |
|--------------------|------|------|------|
| 1 & 2 kombinert | 96,1 | 94,6 | 100 |
| 3 | 79,2 | 73,5 | 74 |
| 4 | 71,7 | 71,6 | 87 |
| 5 | 92,0 | 88,6 | 100 |

Arbeidsbetingelsene for disse forsøk er blitt angitt ovenfor i tabellene I og II.

Det fremgår av de i tabell I angitte verdier at slagger erholdt ved utførelse av den foreliggende fremgangsmåte vanligvis inneholder en lav konsentrasjon av bly. Tapene av bly i slaggen er små. Det høye PbO-innhold av 4,3% erholdt i den fjerde slagge kan tilskrives at den tilsatte carbonmengde bare utgjorde 94% av det empirisk beregnede behov, mens de andre slagger ble erholdt under anvendelse av tilsatte carbonmengder innen området 100-130% av det empirisk beregnede behov.

Blyrester som fremstilles i sinkelektrolyseanlegg og som behandles ved den foreliggende fremgangsmåte, kan inneholde forurensninger i form av elementer eller forbindelser, som elementært svovel, gips eller jarositt, som kan forårsake at det dannes en flytende mattefase foruten blybullionen og slaggfaser.

Dersom blyrestene inneholder en vesentlig mengde arsen eller antimon, kan en flytende speissfase bli dannet under visse

omstendigheter.

Dersom en tredje flytende fase dannes ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte, vil denne fase derefter bli adskilt fjernet fra ovnen. De flytende faser har sterkt forskjellige egenvekter, og slaggen har typisk en egenvekt av 3,5, mattene en egenvekt av 5, speiss en egenvekt av 6 og blybullionen en egenvekt av 11, slik at en tilfredsstillende separering i adskilte lag lett vil finne sted i elektroovnen.

I elektroovner av Héroult-typen hvori den elektrisk tilførte varme hovedsakelig skriver seg fra motstandsoppvarming på grunn av ledningen av elektrisk strøm gjennom slaggfase, forekommer bare en mindre omrøring på grunn av induktiv omrøring. En slik induktiv omrøring gjør det lettere å erholde tilfredsstillende masseoverføringshastigheter og reaksjonshastigheter i og mellom fasene, men den vil ikke uheldig innvirke på en tilfredsstillende separering av de flytende faser. Dette er en betydelig fordel som skriver seg fra bruk av en elektroovn for å utføre den foreliggende fremgangsmåte, sammenlignet med bruk av en masovn eller roterovn hvori omrøringen er for kraftig, og sammenlignet med bruk av en flammeovn hvori omrøringen er for liten.

Når forurensninger som er tilstede i blyrestene er tilbøyelige til å forårsake eller forsterke dannelsen av en mattefase, har det vist seg at en minskning av den tilsatte carbonmengde vil føre til en minskning av den dannede mattemengde.

Det har vist seg at tilsetning av skrap av bløtt stål vil fortrenge bly, sølv og gull fra enhver slik mattefase, hvorved utvinningen av disse metaller i blybullionen vil øke.

Den foretrukne størrelse for skrapstykkene av bløtt stål er 0,5-50 cm, helst 1-25 cm. Denne størrelse sikrer at skrapet lett vil synke ned gjennom de øverste flytende faser og flyte på blybullionen og komme i direkte kontakt med den flytende mattefase slik at den vil befinne seg i en gunstig stilling for fortrenning av bly, sølv og gull fra matten og over i blybullionen. En sammenligning av resultatene (tabell III) for forsøkene nr. 3 og nr. 4 med resultatene for forsøkene nr. 1 og 2 (kombinert) og for forsøk nr. 5 viser denne virkning da skrapjern bare ble tilsatt for forsøkene nr. 1, 2 og 5. For forsøk nr. 4 kan imidlertid, som angitt ovenfor, det lave utbytte av bly i blybullionen delvis

kunne tilskrives en øket blykonsentrasjon i slaggen på grunn av at det ble anvendt en mindre carbonmengde.

Dersom blyrestene inneholder over 0,1% arsen, foretrekkes det å tilsette skrap av bløtt stål til elektroovnen i en tilstrekkelig mengde til å befordre dannelsen av en flytende speissfase som arsenet konsentreres i, slik at det blir mulig å fremstille en blybullion med et lavere arseninnhold.

Det er ønsket å tilsette en tilstrekkelig mengde skrap av bløtt stål til at jernkonsentrasjonen i den erholdte speissfase vil bli høy nok til å ekstrahere arsen fra små dråper av blybullion etterhvert som de synker ned gjennom den flytende speissfase og til blybullionfasen.

Når den flytende speissfase tappes fra elektroovnen, får den avkjøle, fortrinnsvis i pottes, for erholdelse av store klumper av en fast metallignende fase som er motstandsdyktig overfor vær- betingelser og som kan vrakes ved lagring på land uten fare for omgivelsene.

Under behandlingen av blyrestene ved den foreliggende fremgangsmåte vil en del av de findelte faststoffer som tilføres til elektroovnen, føres bort i suspendert form i gassutslippene. Disse faststoffer eller støv kan gjenvinnes ved anvendelse av standard metoder. Foruten støv vil gassutslippene også føre med seg en viss mengde røk som skraver seg fra forflyktigede metaller eller forbindelser, spesielt sink, bly og kadmium. Slik røk kan også gjenvinnes ved hjelp av standard metoder. Støvet og røken kan resirkuleres til ovnen eller dersom de har slik sammensetning at dette er berettiget, kan de først utlutes i syre for ekstraksjon av sink og kadmium, mens den erholdte rest resirkuleres for å utgjøre en del av de materialer som tilføres ovnen.

Eksempel 1

28,06 tonn (tørr vekt) av en blyrest fra et sinkelektrolyseanlegg ble kontinuerlig og direkte tilført til en 800 kVA elektroovn av Héroult-typen i en gjennomsnittlig mengde av 0,4 tonn (tørr vekt) blyrest pr. time.

Blyresten som ble tilført ovnen, inneholdt 3,5% fuktighet og hadde den følgende sammensetning, beregnet på tørr basis:

| | | |
|--------------------------------|------------|------------|
| Bly | 24,9% | 6,99 tonn |
| Sølv | 973 g/tonn | 27,3 kg |
| Gull | 3 g/tonn | 84 g |
| Sink | 5,4% | 1,515 tonn |
| Jern | 8,0% | 2,245 tonn |
| CaO | 5,5% | 1,543 tonn |
| SiO ₂ | 6,9% | 1,936 tonn |
| Al ₂ O ₃ | 1,8% | 0,505 tonn |
| Kobber | 0,17% | 0,048 tonn |
| Kadmium | 0,05% | 0,012 tonn |
| Arsen | 0,06% | 0,017 tonn |
| Antimon | 0,05% | 0,014 tonn |
| Magnesium | 0,12% | 0,034 tonn |
| Barium | 0,1% | 0,028 tonn |
| Kalsium | 0,30% | 0,084 tonn |
| Natrium | 0,02% | 0,005 tonn |
| NH ₄ | 0,76% | 0,213 tonn |

Den samlede svovelkonsentrasjon i resten var 14,75% og utgjordes av 3,5% elementært svovel, 0,7% sulfidsvovel og 10,55% sulfatsvovel.

Over 90% av blyet i resten forelå som blyulfat.

Den anvendte elektroovn hadde en innvendig diameter på ca. 2,1 m og var forsynt med tre gjennom ovnstoppen innførte forbrente grafittelektroder anordnet som en likesidet trekant. Den virkelige elektriske kraft som ble forbrukt av elektroovnen under forsøket, var ca. 400 kW.

Vekten av flusmidlene og koksgrusen som ble tilført til elektroovnen sammen med blyresten, var som vist i den nedenstående tabell IV.

TABELL IV

Råmaterialer tilført til ovnen

| | Tonn, tørr vekt | Tonn/dag tørr vekt | Tonn/100 tonn tørr blyrest |
|---|--------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Blyrest | 28,06 | 9,6 | 100 |
| Koksgrus (1) | 2,31 | 0,79 | 8,2 |
| Siliciumdioxid (knust siliciumholdig sten) | 0,42 | 0,14 | 1,5 |
| Kalksten | 2,33 | 0,80 | 8,3 |
| Knust jernmalm | 3,23 | 1,10 | 11,5 |
| Skrap av bløtt stål (2) | 1,04 | 0,36 | 3,7 |
| Samlet | <u>37,39</u> | <u>12,79</u> | <u>133,2</u> |

(1) Ytterligere carbon ble i en mengde av ca. 5 kg/h tilført på grunn av det langsomme forbruk av de forbrente grafitt-elektroder i elektroovnen. Den samlede carbontilsetning utgjorde 130% av det empirisk beregnede behov.

(2) Skrapet av bløtt stål med en størrelse av 5-25 cm ble periodevis tilført ovnen, men minst én gang for hver 8. time .

Kraften som ble tilført elektroovnen, ble regulert slik at temperaturen i den flytende slaggfase var 1220-1380°C. Tre flytende faser ble dannet under forsøket, dvs. en blybullion, slag og matte. Disse ble periodevis og adskilt tappet fra ovnen. En flytende slaggfase med en dybde på minst 10 cm ble hele tiden opprettholdt i elektroovnen. Slaggen hadde en sammensetning av 22,0% CaO, 25,5% FeO, 29,1% SiO₂, 7,9% ZnO, 5,1% Al₂O₃ og 0,2% PbO, idet mengdene for de elementer som var tilstede i slaggen, for enkelhets skyld er uttrykt som de angitte oxyder.

Gassutslippene fra elektroovnen ble avkjølt ved å blande disse med luft og ble ført gjennom sykkloner og et posefilterhus for fraskillelse av støv og røk. Vekten for produktene erholdt fra elektroovnen i løpet av forsøket er gjengitt i den nedenstående

tabell V sammen med deres bly- og sølvinnhold og den prosentuelle fordeling av bly- og sølvinnholdet i hvert produkt.

TABELL V

Produkter: Bly- og sølvinnhold: Bly- & sølvfordeling

| | Vekt (tørr) | | | Fordeling | |
|-------------------|-----------------|---------------------|----------------------|-----------|---------|
| | Samlet, tonn | Pb, tonn | Ag, kg | Pb % | Ag % |
| Tilført: | | | | | |
| Blyrest | 28,06 | 6,99 | 27,3 | 100 | 100 |
| Produkter: | | | | | |
| Blybullion | 5,25 | 5,16 | 25,54 | 72,8 | 83,5 |
| Slagg | 9,69 | 0,17 | 0,47 | 2,4 | 1,6 |
| Matte | 4,62 | 0,25 | 2,65 | 3,5 | 9,0 |
| Støv og røk: | | | | | |
| Sykloner | 1,39 | 0,42 | 0,82 | 5,9 | 2,8 |
| Posefilter hus | 2,00 | 1,09 | 0,92 | 15,4 | 3,1 |
| Samlet | 22,95 | 7,09 ⁽¹⁾ | 29,40 ⁽¹⁾ | 100,0 | 100,0 |

(1) Utbytter som det ikke er redegjort for, skyldes feil ved prøvetagingen eller analysefeil.

Den blybullion som ble erholdt, inneholdt bare 0,17% samlet svovel og ble underkastet standard metoder for behandling og rensing for utvinning av sølv og gull og for fremstilling av metallisk bly med en renhet av 99,99%.

Eksempel 2

En blyrest ble behandlet ved anvendelse av den foreliggende fremgangsmåte i en mengde av 7 tonn (tørr vekt) pr. dag i den samme 800 kVA elektroovn av Héroult-typen som ble anvendt i eksempel 1.

Sammensetningen for den blyrest som ble anvendt for dette eksempel, var som følger:

39,0% bly, 2,5% kobber, 4,0% arsen, 3,2% tinn, 9,5% sink, 1,0% kadmium, 0,8% jern, 0,6% CaO, 1,4% SiO₂ og 0,86% vismuth.

Det samlede svovelinnhold var 9,0% hvorav alt utgjordes av sulfat, og over 70% av blyet i blyresten var tilstede som sulfat.

Denne blyrest var den rest som ble tilbake etter utluting med en svovelsyreholdig oppløsning av støv og røk skilt fra gasser som forlot konvertere anvendt for pyrometallurgisk fremstilling av kobber.

Denne blyrest ble uten forhåndssintring eller annen kompleks forbehandling sammen med de i tabell VI angitte mengder av flussmidler og koksgrus tilført direkte og kontinuerlig til elektroovnen på 800 kVA, med unntagelse av under korte perioder før og under tappingen av de flytende faser fra ovnen.

TABELL VI

Råmaterialer tilført til ovnen

| | Tilført mengde tonn (tørr)/ dag | Tonn (tørr)/ 100 tonn blyrest |
|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Blyrest | 7,00 | 100,0 |
| Koksgrus | 0,82 | 11,7 |
| Kalksten | 1,21 | 17,4 |
| Knust siliciumholdig sten | 0,54 | 7,7 |
| Slagg fra blymasovn | 2,50 | 35,9 |
| Skrap av bløtt stål | 1,11 | 15,9 |
| Samlet | <u>13,8</u> | <u>188,6</u> |

Det anvendte skrap av bløtt stål var lignende det som ble anvendt i eksempel 1 og ble periodevis tilført til elektroovnen, men minst én gang for hver 8 time .

En samlet mengde av ca. 4 kg av ytterligere carbon ble tilført pr. time fra de tre forbrente grafittelektroder i elektroovnen. Den samlede carbontilsetning utgjorde 104% av det empirisk beregnede behov.

Under driften av ovnen var de målte slaggtemperaturer 1120-1300°C. Tre flytende faser, dvs. blybullion, slag og speiss, ble dannet i ovnen og ble periodevis og adskilt tappet. Slagglaget ble alltid holdt på en minstedybde av 10 cm. Slaggen hadde sammensetningen 18,0% CaO, 30,0% FeO, 18,0% SiO₂, 17,4% ZnO, 3,4% Al₂O₃ og 2,5% PbO, idet mengdene av elementene som var tilstede i slaggen, for enkelhets skyld er uttrykt som de angitte oxyder. Gassene som unnvek fra elektroovnen, ble avkjølt ved at de ble blandet med luft og ble ført gjennom sykkloner og et posefilterhus for fraskillelse av støv og røk.

Vektene av produktene erholdt fra elektroovnen er gjengitt i den nedenstående tabell VII sammen med produktenes innhold av bly, sølv, gull og arsen. Den prosentuelle fordeling av elementene i produktene er også gjengitt.

TABELL VII

Produkter: Metallinnhold Metallfordeling

| | Tonn pr. dag | Pb t/d | Ag kg/d | Au g/t | As t/d | Pb Ag Au As fordeling, % | | | |
|---------|-----------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------------------------|------|------|------|
| | | | | | | | | | |
| Bullion | 2,79 | 2,48 | 1,04 | 2,79 | 0,03 | 87,3 | 86,1 | 86,7 | 9,9 |
| Slagg | 6,29 | 0,14 | 0,025 | Spor | 0,05 | 5,0 | 2,1 | Spor | 16,0 |
| Speiss | 0,64 | 0,04 | 0,11 | 0,14 | 0,19 | 1,4 | 8,9 | 4,4 | 66,7 |
| Støv | 0,71 | 0,18 | 0,035 | 0,29 | 0,02 | 6,3 | 2,9 | 8,9 | 7,4 |
| Samlet | 10,43 | 2,84 | 1,21 | 3,22 | 0,29 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Blybullionen inneholdt under 0,5% svovel.

Blybullionen inneholdt ca. 10% av arsenet fra blyresten i en konsentrasjon av ca. 1%. Speissen inneholdt imidlertid ca. 67% av arsenet fra blyresten i en konsentrasjon av ca. 30%. Den hovedsakelige andel av arsenet som forelå i resten, ble således fjernet i den inerte speissfase som ble dannet.

Blybullionen ble underkastet standard metoder for behandling og rensing for utvinning av sølv og bly og for fremstilling av metallisk bly med den ønskede renhet.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved utvinning av bly og sølv fra bly-sølv-rester, som kan inneholde forurensninger i form av elementer eller forbindelser, som elementært svovel, gips eller jarositt, hvor restene reduseres i en elektroovn ved slaggtemperaturer fra 1000 til 1500°C ved tilsetning av et carbonholdig reduksjonsmiddel og slaggdannende midler som danner FeO, CaO og SiO₂, f.eks. jernmalm, kalksten og SiO₂-sand,

k a r a k t e r i s e r t v e d at en blanding som består av rester med mer enn 70% av deres blyinnhold i form av blyulfat, reduksjonsmidlet og de slaggdannende midler behandles i en Héroult-elektroovn direkte og i det vesentlige kontinuerlig i et enkelt trinn, eventuelt med tilsetning av skrapjern, under dannelse av tre smeltede faser som opprettholdes som adskilte lag, idet fasene utgjøres av en slaggfase, en smeltet bly-sølv-fase og en matte- eller speissfase.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at skrapjern tilsettes elektroovnen for å fortrenge bly, sølv og gull fra en mattefase over i bly-sølvsmelten.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at skrapjern tilsettes elektroovnen for å befordre dannelse av en speissfase i hvilken arsen ekstraheres.