



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.06.79 (P. 216722)

Pierwszeństwo: 29.06.78 Szwecja

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1983

Int. Cl.³

C22B 13/00

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Boliden Aktiebolag, Sztokholm (Szwecja)

Sposób otrzymywania surowego ołowiu z surowców ołowiowych zawierających miedź

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania surowego ołowiu z surowców ołowiowych zawierających miedź i mających charakter metaliczny, tlenkowy, siarczany lub siarczowy.

Jakkolwiek ołów metaliczny jest zwykle otrzymywany z surowców siarczowo-ołowiowych, takich jak rudy wzbogacone, to jest on także wytwarzany z metalicznych, tlenkowych i siarczanych surowców ołowiowych takich jak pył, popiół i żużel. Najbardziej znany piec do wytopienia i redukcji ołowiu jest to piec szybowy, do którego są załadowywane surowce ołowiowe, które mogły być wstępnie spieczone albo wyprążone dla utlenienia siarki siarczowej tlenem atmosferycznym, do zawartości siarki siarczowej wynoszącej mniej niż 2%. To wytopianie i redukcja surowców ołowiowych może także być korzystnie przeprowadzona w obrotowym, nachylnym piecu, takim jak piec typu Kaldor, opisany w szwedzkich opisach patentowych 7317217-3 i 7317219-9, które podają sposoby wytwarzania ołowiu z siarczowych, tlenkowych i siarczanych surowców ołowiowych.

Jako surowy ołów jest tu traktowany, ogólnie, produkt ołowiowy, który musi być poddany dalszemu oczyszczaniu lub rafinowaniu dla sprzedaży jako normalny produkt rynkowy. Przy otrzymywaniu surowego ołowiu z rozmaitych surowców, ołów będzie praktycznie zawsze zawierał zanieczyszczenia niepożądane dla czystego ołowiu.

2

Przykładami takich zanieczyszczeń są miedź, arsen i antymon. Surowy ołów będzie zwykle zawierał również złoto i srebro. Tak więc, niezależnie od sposobu wytwarzania surowy ołów musi zawsze być poddawany rafinowaniu w celu 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 także arsen i antymon stwarzają szczególny problem przy rafinacji ołowiu. Arsen i antymon mogą występować w ilości do 15%, 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. Kiedy w surowcach ołowiowych występuje miedź w dużych ilościach pożądanym jest usunięcie jej z surowego ołowiu, zanim ołów zostanie poddany końcowej obróbce rafinacyjnej dla przetworzenia w ołów, stanowiący produkt rynkowy.

Znany jest sposób usuwania arsenu ze stopionego ołowiu, z japońskiego opisu patentowego nr 1974-28820 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 4450°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.

Celem wynalazku natomiast jest opracować sposób otrzymywania surowego ołowiu, z surowców ołowiowych zawierających miedź, w którym miedź zostanie usunięta przed poddawaniem ołowiu końcowej obróbce rafinacyjnej.

Sposób według wynalazku otrzymywania surowego ołowiu z surowców ołowiowych zawierających miedź, oraz zanieczyszczenia arsenowe może być przeprowadzany w jednym i tym samym piecu. Surowiec ołowiowy może być typu metalicznego, siarczkowego, tlenkowego lub siarczanowego. Podczas praktycznego stosowania sposobu według wynalazku, surowiec ołowiowy jest topiony w piecu, którego zawartość może być poddana wirowaniu w obecności środka żużłotwórczego, po czym żużel jest spuszczaany, zaś sposób ten charakteryzuje się tym, że po usunięciu ewentualnego żelaza podczas silnej turbulencji wytopu i spuszczenia żużla, wytop ołowiowy chłodzi się podczas silnego mieszania od temperatury topienia do temperatury powyżej temperatury krzepnięcia wytopu ołowiowego, ale poniżej 700°C, korzystnie poniżej 500°C, po czym z wytopu surowego ołowiu oddziela się podczas chłodzenia miedź, którą następnie usuwa się z wytopu.

Kiedy stopione surowce ołowiowe zawierają między innymi, arsen, antymon i miedź, to arsen i antymon mogą być usunięte w postaci „kamienia arsenowego”. „Kamień arsenowy” jest to związek arsenu i/lub antymonu z metalami i miedzią, to znaczy może zawierać arsenki i/lub antymonki jednego lub więcej metali takich jak miedź, żelazo, nikiel i kobalt. Dlatego zanieczyszczenia arsenu albo antymonu są usuwane przez załadowanie do wytopu, podczas silnego mieszania, żelaza metalicznego w postaci rozdrobnionej, względnie powoduje się wytworzenie żelaza na miejscu w piecu, po czym nierozpuszczony żelazny kamień arsenowy wytworzony w kąpieli ołowiowej jest oddzielony od tej kąpieli w bezpośrednim następstwie oddzielenia grawitacyjnego kamienia arsenowego i surowego ołowiu, po czym oddzieloną

miedź usuwa się. Jeżeli żelazo jest załadowywane do kąpieli w postaci proszku albo w postaci opiłków żelaznych lub drobnych kawałków, praktycznie w kąpieli ołowiowej tworzy się nierozpuszczalny żelazny kamień arsenowy albo żelazny kamień antymonowy.

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 załadowana do kąpieli ołowiowej. Utworzony kamień jest praktycznie nierozpuszczalny w kąpieli ołowiowej w temperaturach dominujących, ale z tego względu łatwo oddziela się i może być usuwany, korzystnie w temperaturze 850—1200°C.

W wielu przypadkach żelazo załadowywane do pieca może dogodnie stanowić stop żelaza, zawierający 60% żelaza albo i więcej. W związku z tym, wsad żelaza może być tak przygotowany, aby tylko część zawartości żelaza tworzyła żelazny kamień arsenowy, a pozostała ilość arsenu w kąpieli ołowiowej odpowiadała stosunkowi molowemu pomiędzy miedzią a arsenem, co najmniej 1,17, to znaczy, aby miedź mogła tworzyć miedziowy kamień arsenowy, który można szybko obrobić aby odzyskać miedź i arsen. Niekiedy w kąpieli będzie obecna cyna. Główna część ilości miedzi z surowców ołowiowych pozostaje w kąpieli surowego ołowiu, chociaż, jak wskazano powyżej może być segregowana jak miedź metaliczna i/lub kamień arsenowy w wyniku chłodzenia kąpieli podczas silnego mieszania od temperatury powyżej temperatury wytapiania, w pobliżu 700°C, po czym surowy ołów jest spuszczaany. Czynniki chłodzący może korzystnie mieć postać tlenkowego lub siarczanowego surowca ołowiowego albo pokruszonego żużla żelazo-krzemowego.

W niektórych przypadkach, czynnik chłodzący może zawierać środek żużłotwórczy przewidziany dla kolejnej operacji wytapiania. Szybki i skuteczny efekt chłodzenia jest uzyskiwany wówczas, gdy czynnikiem chłodzącym jest woda, wtryskiwana bezpośrednio na mieszaną kapiel surowego ołowiu. Nie ma potrzeby każdorazowo ochładzać kąpieli surowego ołowiu w przypadku nowo wprowadzanego surowca ołowiowego, który jest topiony, i usuwać żużel i utworzony żelazo-arsenowy kamień. W ten sposób jest możliwość wypełnienia pieca w pożądanym stopniu stopionym surowym ołowiem, a następnie segregowanie miedzi, po czym surowy ołów jest spuszczaany z pieca, a faza zawierająca miedź jest odzyskiwana.

Proces topienia, a także tworzenia się kamienia arsenowego i segregacja miedzi są przeprowadzane w piecu, w którym można obrabiać kapiel poddaną silnemu mieszananiu. Jednym z odpowiednich pod tym względem piecem 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 wów-

czas, gdy wewnątrz pieca porusza się z prędkością obrotową 0,5–7 m/s, korzystnie 2–5 m/s; co umożliwia wytopowi przechwytywanie przez obracającą się wewnętrzną powierzchnię pieca i opadami w dół na powierzchnię kąpieli w postaci kropli, co powoduje nadzwyczaj dobry kontakt pomiędzy fazą stałą, ciekłą i gazową. Ten dobry kontakt wymagany jest 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 rzęsiatego opadania na powierzchnię kąpieli kropli wytopu, które pociągają za sobą w dół pył, który w przeciwnym przypadku uchodziłby z pieca z gazami reakcyjnymi.

Przykład I. 30 t grudek tlenkowo-siarczanowego surowca ołowiowego 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 z 9,6 t zgranulowanego żużla fajalitowego (żelazo-krzemianowego żużla otrzymywanego z pieca stosowanego do przerabiania żużla miedziowego) i 3,5 tonami drobnego kamienia wapiennego w nadmuchiwanym 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 ołowiowego, żużel i kapiel surowego ołowiu były redukowane chemicznie za pomocą 1,9 tony koksu tak długo, aż zawartość ołowiu w żużlu wynosiła około 1,5% przy temperaturze 1100°C, a następnie żużel był spuszczał.

Podczas silnego mieszania kąpieli w piecu załadowano do niego 2,25 tony pokruszonego żużla żelazo-krzemianowego, po czym w czasie 60 minut temperatura w wytopie surowego ołowiu obniżyła się z 1100°C do około 850°C, a faza zawierająca miedź wydzieliła się z kąpieli. Następnie faza zawierająca miedź była usuwana z kąpieli surowego ołowiu, przy czym ilość miedzi zmniejszyła się z 5% Cu do 1,5% Cu. Część w ten sposób otrzymanego wsadu ochładzano przez silne mieszanie, aż osiągnięto temperaturę 400°C, umożliwiającą segregację i usunięcie dalszej fazy zawierającej miedź. W wyniku tego zawartość miedzi w wytopie surowego ołowiu wynosiła 0,2%.

Przykład II. 30 ton grudek tlenkowo-siarczanowego surowca ołowiowego o tym samym składzie jak w przykładzie I stopiono razem z 9,6 tonami zgranulowanego żużla fajalitowego i 3,5 tonami bardzo drobnego wapienia, w konwertorze obrotowym typu Kaldo, mającym wewnętrzną średnicę 2,5 m, za pomocą palnika ropa-tlen-gaz, dla utworzenia kąpieli surowego ołowiu i żużla. Następnie po stopieniu grudek, żużel surowy i ołów były chemicznie redukowane przy temperaturze 1100°C za pomocą 1,9 ton koksu, aż zawartość ołowiu w żużlu wyniosła około 1,5%, po czym żużel był spuszczał. Następnie wtryskiwano wodę do wnętrza pieca bezpośrednio na wirowany, mieszany wytop surowego ołowiu, którego temperatura obni-

żyła się od 1100°C do około 650°C w czasie 60 minut, po czym wydzieliła się faza zawierająca miedź. Faza ta później była usuwana z wytopu surowego ołowiu, przy czym zawartość miedzi uległa obniżeniu z 5% Cu do 1,5% Cu.

Przykład III. 30 ton grudek tlenkowo-siarczanowego surowca ołowiowego o tym samym składzie jak w przykładzie I, stopiono razem z 9,6 tonami zgranulowanego żużla fajalitowego i 3,5 tonami drobnego wapienia, w konwertorze obrotowym typu Kaldo, mającym wewnętrzną średnicę 2,5 m, za pomocą palnika ropa-tlen-gaz, dla utworzenia kąpieli surowego ołowiu i żużla. Następnie po stopieniu grudek żużel i surowy ołów były chemicznie redukowane przy temperaturze 1100°C za pomocą 1,9 ton koksu, aż do zawartości ołowiu około 1,5%, po czym żużel był spuszczał. Następnie do wirowanego, mieszanego wsadu surowego ołowiu dodano 2,25 tony skruszonego żużla żelazo-krzemianowego, w czasie 60 min temperatura wsadu obniżyła się z 1100°C do około 850°C, a faza zawierająca miedź oddzieliła się. Wytop surowego ołowiu, w którym zawartość miedzi obniżyła się z 5% Cu do 1,5% był spuszczał, podczas gdy faza zawierająca miedź razem z żużlem żelazo-krzemianowym pozostawała w piecu. Następnie 30 ton tlenkowo-siarczanowego surowca ołowiowego i 3,5 ton bardzo drobnego wapienia załadowywano do pieca i topiono razem z fazą zawierającą miedź i żużel żelazo-krzemianowy. Otrzymany żużel i surowy ołów były chemicznie redukowane przy temperaturze 1100°C za pomocą 1,9 ton koksu, aż do zawartości ołowiu w żużlu około 1,5%, po czym żużel był spuszczał. Następnie podczas silnego mieszania do otrzymanego wytopu surowego ołowiu załadowano do pieca 2,25 ton skruszonego żużla żelazo-krzemianowego, przy czym w czasie 60 minut temperatura wsadu surowego ołowiu obniżyła się z 1100°C do około 850°C i otrzymano duże ilości fazy zawierającej miedź. Te duże ilości fazy zawierającej miedź mogły być oddzielone od wytopu surowego ołowiu z mniejszymi stratami ołowiu niż w przypadku, gdy przeprowadzono jeden tylko proces zamrożenia albo proces segregacji z żużla żelazo-krzemianowego. W dodatku uzyskano znaczną oszczędność czasu przy produkcji jednej tony miedzi, ponieważ tylko jeden proces segregacyjny był przeprowadzony. Ten sposób, w którym faza zawierająca miedź pozostawiona w piecu, naturalnie, będzie kontynuowany, aż do otrzymania fazy zawierającej miedź w ilości odpowiadającej danym warunkom produkcyjnym.

Przykład IV. 30 ton grudek tlenkowo-siarczanowego surowca ołowiowego o takim samym składzie jak w przykładzie I stopiono razem z 9,6 tonami zgranulowanego żużla fajalitowego i 3,5 tonami bardzo drobnego wapienia, w konwertorze obrotowym typu Kaldo, mającym wewnętrzną średnicę 2,5 m, za pomocą palnika ropa-tlen-gaz dla utworzenia kąpieli surowego ołowiu i żużla. Po stopieniu grudek żużel i surowy ołów były chemicznie redukowane przy temperaturze około 1100°C przez 1,9 ton koksu, aż do zawartości ołowiu około 1,5%, po czym żużel był spuszczał.

Otrzymany surowy ołów zawierał 7% As i 3% Cu. Następnie do wirowanego wytopu surowego ołowiu załadowano 3 tony żelaza metalicznego bardzo drobnej postaci, po czym w temperaturze około 1000°C utworzył się żelazny kamień arsenowy, który był następnie spuszczaany w postaci płynnej. Następnie załadowano do pieca skruszony żużel żelazo-krzemianowy w czasie gwałtownego mieszania wytopu surowego ołowiu, jak w przykładzie I, temperatura obniża się i wydziela się faza zawierająca miedź, którą usuwa się z wytopu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania surowego ołowiu z surowców ołowiowych zawierających miedź oraz ewentualnie zanieczyszczenia arsenowe i mających charakter metaliczny, tlenkowy, siarczany 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 spuszczeniu, **znamienny tym**, że następnie po usunięciu ewentualnego żelaza podczas silnej turbulencji wytopu i spuszczeniu żużla, wytop ołowiowy ochładza się silnie mieszając od temperatury topienia do temperatury powyżej temperatury krzepnięcia wytopu ołowiowego, ale poniżej 700°C, po czym usuwa się z wytopu fazę zawierającą miedź, która oddzieliła się z wytopu surowego ołowiu podczas jego ochładzania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytop ołowiowy chłodzi się do temperatury poniżej 500°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako chłodziwo stosuje się tlenkowy albo siarczany surowiec ołowiowy albo pokruszony żużel żelazo-krzemianowy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako chłodziwo stosuje się środek żużłotwórczy

przeznaczony do następnego wytapiania surowca ołowiowego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kąpiel chłodzi się wtryskując wodę bezpośrednio do wnętrza pieca w płynnej drobnorozpylonej postaci.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wydzieloną z wytopu fazę zawierającą miedź pozostawia się w piecu podczas, co najmniej jednego dalszego cyklu wytapiania.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytapianie surowca i usuwanie miedzi przeprowadza się w obrotowym nachylonym piecu typu Kaldo.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że każde zanieczyszczenia arsenowe w surowcach ołowiowych usuwa się przynajmniej częściowo wprowadzając do wsadu, podczas silnej turbulencji żelazo drobnej metalicznej postaci względnie powodując wytworzenie żelaza na miejscu w piecu, po czym nierozpuszczany żelazny kamień arsenowy wytworzony w wytopie ołowiowym wydziela się z wytopu w bezpośrednim związku z grawitacyjną separacją kamienia arsenowego i surowego ołowiu, po czym oddziela się miedź i usuwa.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że żelazo załadowuje się do wytopu w postaci opiłków żelaza, sproszkowanego żelaza albo drobnych kawałków żelaza.

10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że do pieca załadowuje się żelazo w postaci stopu żelaza zawierającego więcej niż 60% żelaza.

11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że powoduje tworzenie się żelaza na miejscu w wytopie przez dodanie krzemu, krzemków węgla albo żelazostopów zawierających krzem albo węgiel w takich ilościach że żelazo zawarte w żużlu jest wyredukowane do postaci metalicznej przed spuszczeniem żużla.

12. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że kamień arsenowy spuszcza się w temperaturze 850°—1200°C.