



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

73002

**C (45) Patentti pyydetty
Patent beöndrad 10 03 1987**

(51) Kv.Ik./Int.Cl.⁴ C 22 B 13/02, 7/00

(21) Patentihakemus — Patentansöknung	842661
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	02.07.84
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	02.07.84
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	14.01.85
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.04.87
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	13.07.83
Ruotsi-Sverige(SE) 8303963.6	
Toteennäytetty-Styrkt	

(71) Boliden Aktiebolag, Box 5508, Stockholm, Ruotsi-Sverige(SE)

(72) Kurt Johnny Andreas Buren, Skelleftehamn,
Martin Lennart Hedlund, Ursviken, Malkolm Severin Lundström,
Skellefteå, Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä lyijyn talteenottamiseksi lyijyjäännöstuotteista -
Förfarande för återvinning av bly ur blyrestprodukter

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään lyijyn ja lyijyn kanssa käytettyjen seosalkuaineiden talteenottamiseksi akkuromua ja sen osia olevista lyijyjätetuotteista, kuten akkulietteestä sekä vastaavista oksidi/sulfaattimateriaaleista.

Keksinnön mukaan syötetään jätetuotteet yhdessä kiinteän pelkistysaineen kanssa uuniin, jossa voidaan muodostaa voimakas sekoitus, jolloin kiinteän pelkistysaineen määrä valitaan siten, että taataan oleellisesti kaiken jätetuotteissa olevan ei-metallisen lyijysisällön sekä siinä läsnä olevien seosalkuaineiden pelkistys. Lisätyt materiaalit kuumennetaan välillä noin 1050-1250°C olevaan lämpötilaan voimakkaasti sekoitetaan jätetuotteiden sulatusta, hajoittamista ja pelkistystä varten seosalkuaineita sisältävän lyijysulatteen muodostamiseksi.

Uuniyksikkönä on edullista käyttää päältä puhallettavaa, pyörivää, Kaldo-tyyppistä konvertteria, jolloin sekoitus voidaan aikaansaada uunin pyörimisen avulla.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för återvinning av bly och i bly utnyttjade legeringselement ur blyrestprodukter av typ ackumulatorskrot och fraktioner av detta, såsom batterislam, samt liknande oxidiskt-sulfatiska material.

Enligt förfarandet tillföres restprodukterna tillsammans med fast reduktionsmedel en ugn i vilken kraftig omröring kan åstadkommas varvid mängden fast reduktionsmedel väljes så att reduktion av väsentligen hela det icke-metalliska blyinnehållet i restprodukterna jämte däri närvarande legeringselement säkerställles. Tillförda material värmes till en temperatur mellan cirka 1050°C och 1250°C under kraftig omröring för smältning, spjälkning och reduktion av restprodukterna till bildning av en legerinselementen innehållande blysmälta.

Som ugnsenhet föredrages användning av en toppblåst roterande konverter av Kaldo-typ i vilken omröring kan åstadkommas genom ugnrotation.

Menetelmä lyijyn talteenottamiseksi lyijyjäännöstuotteista

Esillä oleva keksintö kohdistuu menetelmään lyijyn ja muiden lyijyn kanssa seosalkuaineina käytettyjen alkuai-
5 neiden talteenottamiseksi lyijyjäännöstuotteista, jotka tyypiltään ovat akkuromua, akkulietettä ja vastaavia oksidi/sulfaatti-materiaaleja. Menetelmä kohdistuu erikoisesti jätetuotteiden sulattamiseen ja pelkistämiseen poistamalla rikki-
sisältö rikkidioksidina ja siirtämällä metallit ja muut seos-
10 tusalkuaineet jäännöstuotteista lyijysulatteeseen.

Huomattava osa siitä lyijystä, joka tuotetaan nykyisin, on valmistettu akkuromua olevasta sekundäärimateriaalista. Käytetyt autonakut ja muut lyijyä sisältävät akut voidaan käsitellä lyijysisällön talteenottamiseksi osittain akkujen
15 metalliosista, esimerkiksi akkulevyistä, hiloista ja kuorista, osaksi oksidi/sulfaatti-tyyppiä olevista lyijy-yhdisteistä, jotka muodostavat aktiivisen materiaalin akkulevyissä, Sitä osaa akkuromusta, joka esiintyy paksuna massana, kutsutaan yleisesti akkulietteeksi.

20 Siten tunnetaan käytettyjen lyijyakkujen käsittely joko täysin pyrometallurgisesti, jolloin akut akkunesteen poistamisen jälkeen syötetään eri tyyppisiin uuniyksiköihin, esimerkiksi kuilu-uuneihin, lieskauuneihin tai hitaasti pyöriviin telauuneihin, jotka ovat joko "Kurtztrommelofen" tyyppiä tai
25 klinkkeriuunityyppiä.

Käsittelyyn voi kuulua myös ensin mekaaninen vaihe, joka käsittää esimerkiksi murskauksen, eroittelun ja luokittelun, jolloin akkumassa voidaan eroittaa kvantitatiivisesti
muista akkumateriaaleista ja käsitellä sitten edelleen sopival-
30 la tavalla. Eräs tällainen mekaaninen käsittely on esitetty esimerkiksi DE-patenteissa 1 224 935 ja 1 533 129. Saatu tahna kuivataan tavallisesti ensin, minkä jälkeen siitä muodostetaan kasaumia ja sulatetaan liekkiuunissa, jossa lyijy-yhdisteet pelkistyvät lyijyksi ja rikki muutetaan lisätyn raudan avulla
35 lyijyrautasulfidisulatteeksi (lyijyrikkimetalliharkoiksi) ja

poistetaan sellaisena. Eräs tapa lietteen käsittelemiseksi ilman kasaumien muodostamista on esitetty US-patentissa 4 102 676, jolloin liete kuivataan ensin ja seulotaan ja syötetään sitten liekkiin voimakkaasti pelkistävässä olosuhteissa, jotka muodostetaan polttamalla vain osittain kaasupolttoaineita, jolloin lyijy- ja kuonapisaroita kerääntyy liekin alle asennettuun reaktoriin. Rikkipitoisten tuotteiden muodostumisen aiheuttaman vaikeuden poistamiseksi esitetään, että lietettä käsitellään ensin ammoniumkarbonaatilla rikin poistamiseksi.

Kuilu-uunikäsittelyssä syötetään akkuromua, johon on sekoitettu palamaista koksia. Rikkisisällön poistamiseksi lisätään rautaa kuten liekkiuunisulatuksessa. Tällöin saadaan raakalyijyä, joka sisältää seosalkuaineita kuten antimonia, lyijyriikkiharkko- sekä kuilu-uunikuonaa, josta noin puolet palautetaan prosessiin. Huomattavana epäkohtana on, että kuilu-uuniprosessit, jotka ovat tätä tyyppiä, vaativat, että panos on palamainen ja että vaaditaan runsaasti palautettavaa kuonaa. Lisäksi esiintyy käytännössä vaikeuksia lyijyriikkiharkon eroittamisessa kuilu-uunikuonasta, joka vuorostaan on vaikea käsitellä sen lyijyisisällön talteenottamiseksi, mikä voi olla jopa 15 %.

Rikastettua akkuromua, joka periaatteessa sisältää lietettä sekä metallisia aineosia, voidaan käsitellä myös sähköuunissa, liekkiuunissa tai hitaasti pyörivissä rullauuneissa, jotka ovat edellämainittua tyyppiä. Romu sulatetaan tällöin kivihiilen tai koksen ja raudan läsnäollessa sekä lisäämällä alkalista juoksutinta tavallisesti soodaa, minkä tehtävänä on muodostaa riittävän juokseva kuona ja myös tehtävänä sitoa rikki mahdollisimman suurella määrällä niin, että lyijyriikkiharkon muodostuminen voidaan estää ja siten vähentää lyijyhäviöitä. Vakavana epäkohtana tässä tunnessa menetelmässä on kuitenkin se, että alkalipitoista kuonaa ei sen suuren vesiliukoisuuden vuoksi voida varastoida ilman vaaraa maaperän saastumiseksi raskaille metalleille.

Aikaisemmassa SE-patentissamme 7317217 on esitetty akkuromun käsittely ylhäältä puhallettavissa pyörivissä kon-
verttereissa kaksivaihemenetelmänä, jolloin materiaali ensin
sulatetaan oksidipitoiseksi sulatteenksi ja toisessa vaihees-
5 sa pelkistetään pyörittäen voimakkaasti uunia koksini tai muun
pelkistysaineen avulla. Aika koko sulatusjaksoa varten mukaan-
luettuna aika, joka tarvitaan panostukseen ja ulosvalutukseen,
on noin 5,5 tuntia normaalissa käyttölaitteessa. Tämä mene-
telmä, huolimatta että se käsittelyn ja ympäristön suhteen muo-
10 dostaa huomattavan edistysaskeleen tunnettuihin käytettyihin
menetelmiin verrattuna akkuromun käsittelymiseksi, ei kuiten-
kaan ole voinut taloudellisesti kilpailla näiden käsittelyjen
kanssa verrattain pitkän sulatusjakson ja siten suurten energia-
kustannusten vuoksi.

15 Nyt on yllättävästi osoittautunut mahdollisesti esit-
tää uusi menetelmä, jonka avulla huomattavassa määrässä poiste-
taan aikaisemmin tunnettujen menetelmien epäkohdat alussa
esitettyjen jätelyijytuotteiden käsittelyn suhteen. Samanai-
kaisesti osoittautuu uusi menetelmä huomattavasti joustavam-
20 maksi valittaessa jätetuotteita, koska ei ole kriittistä tai
välttämätöntä eroittaa metallinen tai orgaaninen materiaali
akkulietteestä eikä ole myöskään välttämätöntä muodostaa lie-
te agglomeraateiksi, jos se käsitellään erikseen. Menetelmä
soveltuu siten sekä eroittamattoman akkuromun että akkuliet-
25 teen käsittelyyn yhdessä tai lisättäessä kumpikin erikseen.

Keksinnönmukaiselle menetelmälle ominaiset tunnuspiir-
teet ilmenevät mukaanliitetyistä patenttivaatimuksista. Siten
on menetelmässä oleellista lisätä jätetuotteet yhdessä kiinteän
pelkistysaineen kanssa, joka on sopivasti hienojakoista kok-
30 sia, jonka osakoko on pienempi kuin 20 mm ja että lisätyt ma-
teriaalit kuumennetaan välillä noin 1050-1250°C olevaan läm-
pötilaan. Valitsemalla pelkistävän aineen määrä niin suureksi,
että oleellisesti kaikki ei-metallinen lyijyisisältö ja läsnäole-
vat ei-metalliset seosaineet pelkistyvät lyijymetalliksi taa-
35 taan, saadaan kuumennuksen avulla lyijysulute, joka jopa liuot-

taa pelkistymättömät seosaineosat. Kuumennuksessa halkeavat jopa läsnäolevat sulfaatit ja emäksiset sulfaatit pelkistyen, jolloin muodostuu rikkidioksidia ja lyijyoksidia, jotka vuorostaan pelkistetään lyijy metalliksi panoksessa olevan kiinteän pelkistysaineen vaikutuksesta.

Käsittelyssä muodostunut rikkidioksidi voidaan poistaa muodostuneista kaasusta eri tavoin, esimerkiksi absorboimalla kalkkiin (kalkkipesu) tai kylmään veteen tai sitraattiliuokseen, josta rikkidioksidi poistetaan kaasun tai vesihöyryn avulla puhtaan rikkidioksidin valmistamiseksi tai johtamalla kaasu rikkihappotehtäaseen.

Olettaen, että lisättävät materiaalit ovat edellä tai patenttivaatimuksissa esitettyjä tyyppisiä, ei vaadita myöskään kuonanmuodostajia, koska yllättävästi on osoittautunut, että sulatetta voidaan käsitellä ilman kuonanmuodostusta. Keksinnön mukaan käsiteltäviksi soveltuvat lyijyjätetuotteet voivat rikin ja sulfaatin lisäksi sisältää huomattavia määriä yhtä tai useampaa alkuainetta valittuna ryhmästä, johon kuuluvat arseeni, antimoni, kalsium, tina ja vastaavat lyijyyn liukenevat alkuaineet. Näitä tuotteita voidaan paitsi rikastustuotteina ja kuonana akuista saada esimerkiksi lakkatähteistä ja lakkalietteestä sinkin valmistuksesta.

Menetelmän suorittamiseen voidaan käyttää kaikkia uuniyksiköitä, joissa sulatus voidaan suorittaa panosta ja sulatetta sekoittamalla. Siten on mahdollista käyttää oleellisesti pystysuoraan sijoitettua, konvertterityyppistä reaktoria, esimerkiksi LD- tai OBM-tyyppiä, jolloin sekoituksesta huolehditaan pneumaattisesti kaasun avulla, jonka annetaan siirtyä sulatteen lävitse. Kaasua voidaan syöttää esimerkiksi suuttimien tai putkien lävitse, jotka on sijoitettu konvertterin alaosaan. Tämän tyyppiset paikallaan pysyvät konvertterit ovat kuitenkin epäkäytännöllisiä, erikoisesti otettaessa huomioon vaikeudet huolehtia tehokkaasta sekoituksesta, kun käsitellään palamaisia jäännöstuotteita. Tästä syystä on edullista huolehtia sekoituksesta mekaanisesti käyttämällä niiden asemasta pääl-

tä puhallettavia, pyöriviä konverttereja, esimerkiksi Kaldotyyppistä, jolloin sekoitus tapahtuu uunin pyörimisen vaikutuksesta, mikä on tehokkaampaa epähomogeeniselle panokselle, joka huomattavalta osalta muodostuu kiinteästä, karkeasta materiaalista, jolloin myös kiinteän materiaalin sekoitus on oleellista. Sopiva sekoitus saadaan, jos konvertteri pyörii siten, että sen sisäpuolella kehänopeus on noin 0,5-3 m/s.

Panoksen kuumentamisesta huolehditaan sopivasti öljy/happikaasu-polttimen avulla. On osoittautunut, että parhaat tulokset ja pienin öljynkulutus saadaan, jos poltinta käytetään hapettavasti.

On myös mainittava ja painotettava, että akkuromu, joka sisältää huomattavan määrän orgaanista materiaalia, esimerkiksi akkujen muovikuoria, voidaan lisätä ja käsitellä keksinnönmukaisen menetelmän avulla. Orgaaninen materiaali voidaan helposti polttaa tai pyrolysoida ennen varsinaista sulatusvaiheitta tai jopa sen aikana häiritsemättä muita reaktioita. Orgaanista materiaalia voidaan jopa edeltävän pyrolyysin tai osittaisen polton jälkeen käyttää ainoana pelkistysmateriaalina menetelmässä, mutta eräissä tapauksissa voi koksen ulkoinen syöttö olla välttämätöntä. Polypropyleenityyppisistä muovikuorista, jotka nykyisin ovat tavallisimmat, ei menetelmässä saada jäännöstuotteita, kun taas vanhemmissa akuissa käytetyt eboniittimuovit antavat alumiinisilikaattijäännöksiä, jotka voivat vaatia määrätyn juoksutinainelisäyksen häiriöiden estämiseksi menetelmässä.

Keksintöä esitellään seuraavassa suositeltavan toteutusesimerkin avulla.

Esimerkki 1:

30 12,5 tonnia akkulietettä, jonka pääanalyysi oli seuraava:
63,4 % Pb
0,58 % Sb
0,11 % As
6,4 % S (sulfaattina)
35 8,1 % H₂O

panostettiin yhdessä yhden tonnin kanssa koksia, jonka koko-
alue oli välillä 5 - 12 mm, päältä puhallettavaan, pyörivään,
Kaldo-tyyppiseen konvertteriin, jonka sisäläpimitta oli 2,5 m.

Panos kuumennettiin öljy/kaasu-polttimen avulla tai-
5 kinamaiseen tiiviYTEEN, mikä kesti 20 minuuttia panostuksen
alusta. Varsinaisen panostuksen ja välittömästi sen jälkeen
kierrettiin konvertteria nopeudella 3 rpm ja nostettiin se
sitten nopeuteen 10 rpm. Sitten lisättiin vielä panostusta,
joka muodostui 12,5 tonnista lietettä ja 3 tonnista koksia
10 ja kuumennusta jatkettiin hapettavalla liekillä 10 rpm ole-
valla konvertterin pyörimisnopeudella 155 minuuttia. Tällöin
voitiin poistaa valuttamalla lyijysulate, jonka rikki-
pitoisuus oli 0,5 % ja joka sisälsi 1,2 % Sb ja 0,25 % As. Koko
sulatusjakso vaati kaikkiaan 180 minuuttia mukaanluettuna
15 panostus ja ulosvalutus.

Esimerkki 2:

30 tonnia nesteestä tyhjennettyjä lyijyakkuja, jotka
pääasiassa olivat polypropyleenityyppiä, sekä 10 tonnia hii-
lipölyä panostettiin annoksittain, 4 tonnia annosta kohti,
20 päältä puhallettavaan, pyörivään konvertteriin, joka oli
Kaldo-tyyppiä. Orgaaninen materiaali jokaisessa osa-annokses-
sa poltettiin happikaasun avulla uunissa, jolloin hapen syöt-
töä valvottiin siten, että uunissa säilyi pelkistävä atmos-
fääri. Hiilimonoksidirikkaat poistokaasut jälkipoltettiin
25 toisioilmalla vesijäähdytteisessä poistokaasukuvussa. Jokais-
ta osa-annosta poltettiin noin $7,5 \text{ m}^3$ kanssa happea minuutissa
20 minuutin ajan ennen seuraavan osapanoksen syöttämistä uuniin.
Kun materiaali kokonaisuudessaan oli siten panostettu ja pol-
tettu, suoritettiin jälkipoltto öljy/happikaasu-polttimella
30 materiaalin täydellisen palamisen ja sulamisen takaamiseksi.
Tämän jälkeen voitiin valuttaa ulos lyijysulate, joka sisälsi
3 % antimonia. Koko sulatusjakso vaati kaikkiaan 280 minuuttia
mukaanluettuna panostukset ja ulosvalutukset.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä lyijyn ja lyijyssä käytettyjen seos-
tusalkuaineiden talteenottamiseksi akkuromua ja sen jakei-
5 ta olevista lyijyjätetuotteista, kuten paristolietteestä,
sekä vastaavista oksidi/sulfaatti-materiaaleista, t u n -
n e t t u siitä, että jätetuotteet yhdessä kiinteään pel-
kistysaineen kanssa syötetään uuniin, jossa sulatus voi-
daan suorittaa panosta ja sulatetta sekoittaen, jolloin
10 kiinteään pelkistysaineen määrä edullisesti päältäpuhellet-
tavaan pyörivään konvertteriin säädetään jätetuotteiden
ei-metallisen lyijyisisällön pelkistymistä sekä siinä läs-
näolevien seosalkuaineiden pelkistymistä vastaavaksi, että
lisätty materiaali kuumennetaan välillä noin 1050°C ja
15 1250°C olevaan lämpötilaan jätetuotteiden sulatusta, ha-
joittamista ja pelkistystä varten seosalkuaineita sisältä-
vän lyijysulatteen muodostamiseksi, jolloin seosta samalla
sekoitetaan niin voimakkaasti, että se vastaa sekoitusta,
joka saavutetaan päältäpuhallettavassa pyörivässä konvert-
20 terissa uunin pyörimisnopeudella, joka antaa kehänopeudek-
si noin 0,5 - 3 m/s mitattuna sisäpuolella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että pelkistysaineeksi valitaan hienoja-
koinen koksi, jonka pääasiallinen osakoko edullisesti on
25 pienempi kuin 20 mm.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kuumennus suoritetaan panosta
kohti suunnatun polttimen avulla.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n -
30 n e t t u siitä, että poltin toimii hapettavan öljy/happi-
kaasu-liekin avulla tai joko pelkästään happikaasun tai
happikaasulla rikastetun ilman avulla.

5. Jonkun edeltävän patenttivaatimuksen mukainen
menetelmä, jolloin jäännöstuotteet kokonaan tai osaksi muo-
35 dostuvat akkuromusta orgaanista materiaalia olevien kuorien

kanssa, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen materiaa-
li ensin pyrolysoidaan tai poltetaan osittain happikaasun
kanssa uunissa, minkä jälkeen orgaanisen materiaalin hii-
lipitoinen jäännös saa muodostaa ainakin huomattavan osan
5 pelkistyksessä tarvittavan kiinteän pelkistysaineen mää-
rystä.

Patentkrav

1. Förfarande för återvinning av bly och i bly utnyttjade legeringselement ur blyrestprodukter av typ ackumulatorskrot och fraktioner av detta, såsom batterislam, samt liknande oxidisktsulfatiska material, k ä n n e - t e c k n a t därav, att restprodukterna tillsammans med fast reduktionsmedel tillföres en ugn i vilken smältning kan genomföras under omröring av charge och smälta, företrädesvis en toppblåst roterkonverter, varvid mängden fast reduktionsmedel avpassas för reduktion av det icke-metalliska blyinnehållet i restprodukterna jämte däri närvarande legeringselement, att tillförda material värmes till en temperatur mellan cirka 1050°C och 1250°C för smältning, spjälkning och reduktion av restprodukterna till bildning av en legeringselementen innehållande blysmälta under så kraftig omröring, som motsvarar den som erhålles i en toppblåst roterkonverter vid en ugnrotation som ger ca 0,5 - 3 m/s periferihastighet mätt på ugnens insida.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att som reduktionsmedel väljes finfördelad koks, företrädesvis med en huvudsaklig styckestorlek under 20 mm.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e - t e c k n a t därav, att värmningen åstadkommes med en mot chargin riktad brännare.
4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e - t e c k n a t därav, att brännaren körs med oxiderande oljesyrgasflamma eller enbart med syrgas eller syrgasanrikad luft.
5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, varvid restprodukterna helt eller delvis utgöres av ackumulatorskrot med höljen av organiskt material, k ä n n e t e c k n a t därav, att det organiska materialet först pyrolyseras eller partiellt förbrännes med

syrgas i ugnen, varefter den kolhaltiga resten av det organiska materialet får utgöra åtminstone en väsentlig del av den för reduktionen nödvändiga mängden fast reduktionsmedel.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 792061 (C 22 B 13/02).

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 949 033 (C 22 B 13/02).