

OLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58060

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 40 a, 61/00

Zgłoszono: 18.XI.1965 (P 111 668)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 22 b 61/00

Opublikowano: 5.IX.1969

UKD 669.1.018.6

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Irena Pająk, mgr inż. Stanisław Zaczekowski, mgr inż. Anna Bojanowska, mgr inż. Jan Sosin, mgr inż. Wilibald Pająk, mgr inż. Zbigniew Pachon, inż. Witold Kowal, mgr inż. Ryszard Sojka

Właściciel patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób odzyskiwania renu i innych metali z pyłów uzyskiwanych w procesie produkcji miedzi

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania renu i innych metali z pyłów uzyskiwanych w procesie produkcji miedzi.

Dotychczas przy topieniu łupków miedzionośnych zawierających do 15% bitumów w piecach szybowych odpędza się pyły cynkowo-ołowiowe, które gromadzą się w mokrych łapaczach cyklonowych względnie skrubkach jako czarny tłusty szlam. Szlam ten suszy się w piecach bębnowych, przy czym bitumy utleniają się a pozostaje materiał składający się głównie z siarczków ołowiu i cynku, który zawiera do około 0,05 kg renu/t. Z kolei podsuszony materiał praży się w piecach obrotowych przewalowych w temperaturze 1000°C w atmosferze obojętnej lub słabo redukującej.

Siarczek ołowiu zostaje odpędzony a wraz z nim także siarczek renu przy czym główna masa cynku pozostaje w wypałkach. U wylotu gazów piecowych zasysa się przez specjalny otwór powietrze w celu utlenienia odpędzonych siarczków do siarczynu ołowiu i siedmiotlenku renu. Ochłodzoną frakcję pyłów łapie się w filtrze workowym. Wychwytywany pył ługuje się w wodzie. Otrzymuje się roztwory o zawartości renu rzędu dziesiątych grama na litr obok znacznych ilości soli cynku, kadmu, metali alkalicznych, głównie w formie siarczynów. Przez odparowanie i następnie ochłodzenie usuwa się sole cynku, siarczany alkaliczne i trudno rozpuszczalny jodek talu. Miedź i kadm usuwa się z roztworu przez cementację py-

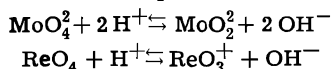
2
łem cynkowym, co jednak powoduje pewne straty renu, który wydziela się jako ReO_2 i to w tym większej mierze im wyższa jest temperatura w czasie cementacji.

5 Odfiltrowany na prasie osad po cementacji składa się przez kilka dni w suszarce parowej, przy czym ren utlenia się do formy rozpuszczalnej w wodzie i można go odzyskiwać przez wylugowanie. Z oczyszczonego roztworu wytrąca się ren siarczkiem sodowym w środowisku silnie kwaśnym (15% wolnego H_2SO_4). Ren wytrąca się ilościowo jako Re_2S_7 . Po odsączeniu uклада się go warstwami na przemian z niewielką ilością wody i praży się w temperaturze 350°C w celu przeprowadzenia siarczków ciężkich metali zanieczyszczających osad w rozpuszczalne siarczyny. Następnie teraz ługowanie wodą, po którym pozostaje czysty Re_2S_7 . Osad ten przeprowadza się przez żarzenie i obróbkę roztworami alkalicznymi w ostateczny produkt — nadrenian potasowy.

10 15 20 25 30 Niedogodnością tego sposobu jest niski odzysk renu (około 10% wagowych Re) z pyłów uzyskiwanych w piecach szybowych w czasie wytapiania kamienia miedziowego. Tak niski odzysk spowodowany jest znaczną ilością operacji technologicznych, przy czym straty powstają głównie w czasie wytrącania jodku talu w formie nadrenianu talu, cementacji pyłem cynkowym i przy prażeniu siarczku renu w temperaturze 350°C. Poza tym wadą jest także odpędzenie z pyłów w czasie

ich prażenia w piecach przewałowych w formie siarczkowej ołowiu, co daje małą koncentrację renu w pyłach przy jednoczesnej znacznej ilości wtórnych pyłów, które poddaje się dalszemu przerobowi. Sposób powyższy wymaga stosowania także szeregu materiałów, jak na przykład pyłu cynkowego.

Znany inny sposób uzyskiwania renu z roztworu polega na adsorpcji jonowymiennej za pomocą kationitu — żywicy TM. Zarówno molibden jak i ren są pierwiastkami amfoterycznymi i równowagę ich soli można przedstawić następująco:



Kationy zawierające ren i molibden różnią się składem i wielkością ładunku, co jest wykorzystywane przy rozdzielaniu adsorpcyjnym. Przy kwasowości odpowiadającej 0,5 n kwasowi solnemu ren w postaci kationu ReO_3^+ całkowicie adsorbowany jest przez aktywną grupę żywicy TM przy czym następuje wymiana pomiędzy kationem żywicy TM i kationem renu ReO_3^+ . Z żywicy TM ren wymywa się 10% ługiem sodowym.

Zasadniczą wadą z kolei tego sposobu jest fakt, że znajduje on zastosowanie głównie do celów analitycznych. Jego stosowanie w skali przemysłowej (produkcyjnej) jest utrudnione z uwagi na to, że ren, który występuje w kationie ReO_3^+ jest pięciowartościowy i zatem potrzeba go w roztworze zredukować z siedmiowartościowego do pięciowartościowego za pomocą chlorku cynowego i innych reduktorów. Z tego powodu odzysk w skali przemysłowej jest bardzo niski zwłaszcza w przypadku odzyskiwania renu z surowców o małej zawartości tego metalu.

Celem wynalazku jest usunięcie niedogodności przy odzyskiwaniu renu zwłaszcza z pyłów uzyskiwanych w procesie wytopiania kamienia miedziowego oraz świeżenia kamienia miedziowego w konwertorach.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że pyły uzyskane w procesie wytopiania kamienia miedziowego oraz świeżenia kamienia miedziowego w konwertorach miesza się z dodatkiem od 6 do 12% wagowych węglanu sodu (sody amoniakalnej) od 3 do 8% wagowych koksiku i stapia się w temperaturze od 1100 do 1200°C w atmosferze lekko redukującej w piecu bębnowo-obrotowym zaopatrzonym w odpylnię z zastosowaniem okresowych obrotów pieca.

W czasie nagrzewania wsadu następuje jego stapianie z jednoczesnym przebiegiem reakcji pomiędzy siarczkami ołowiu zawartymi w pyłach z pieców szybowych a siarczanami i tlenkami ołowiu zawartymi w pyłach konwertorowych, która daje w efekcie wydzielenie metalicznego ołowiu oraz odpędzenie renu w postaci lotnego tlenku renu. Podczas procesu stapiania pyłów wprowadza się do spalin wychodzących z pieca powietrze, stwarzając tym samym atmosferę utleniającą dla ewentualnego dotleniania związków renu. Na zakończenie stapiania pyłów w piecu dodaje się

około 8% wagowych złomu żelaza, który powoduje reakcje wytrącania z siarczków ołowiu metalicznego ołowiu z jednoczesnym wytworzeniem siarczków żelaza.

W piecu bębnowo-obrotowym otrzymuje się ołów surowy i żużel miedzionośny, przy czym cały wytop odlewa się do kadzi, gdzie następuje oddzielenie ołowiu od żużla. Odpędzone w czasie stapiania pyły wtórne wychwytywane w nitce opylającej zawierają do 250 g renu/t, od 50 do 60% wagowych ołowiu oraz od 8 do 11% wagowych cynku. Pyły wtórne poddaje się ługowaniu wodą przy zachowaniu stosunku faza stała do fazy ciekłej jak 1:5 w temperaturze od 80 do 90°C i w ciągu około 2 godzin z jednoczesnym mieszaniem całej pulpy. Najkorzystniej jest pyły wtórne poddawać ługowaniu trójstopniowemu połączonemu z repulpacją (wymywaniem). Otrzymany roztwór zawiera od 15 do 100 mg renu/l i kieruje się go na kolumnę wypełnioną anionitem SM lub LF. Anionit SM lub LF adsorbuje anion ReO_4^- według reakcji $\text{RSO}_4 + 2\text{ReO}_4^- \rightarrow \text{R}(\text{ReO}_4)_2 + \text{SO}_4^{2-}$.

Maksymalna pojemność anionitu wynosi 5% wagowych renu w przeliczeniu na wagę suchą. Elucję renu z anionitu przeprowadza się roztworem kwasu siarkowego lub azotowego. Przy zastosowaniu kwasu siarkowego optymalne jego stężenie wynosi 300 g/l a temperatura 70°C. Szybkość przepływu roztworu eluującego wynosi 0,5 m/godzinę. Po odmyciu renu i kwasu siarkowego kolumna jest gotowa do następnego cyklu. Zawartość renu w roztworze po elucji kolumny kwasem siarkowym wynosi od 1 do 3 g renu/l.

W przypadku elucji renu z anionitu kwasem azotowym stosuje się kwas o stężeniu 1:1 oraz temperaturę pokojową. Stosowanie roztworu kwasu azotowego pozwala na skoncentrowanie w mniejszej objętości eluatu większej ilości renu. Średnia zawartość renu w roztworze po elucji kwasem azotowym wynosi od 3 do 10 g/l. Z roztworów po elucji wytrąca się związki renu jak nadrenian potasu, nadrenian amonu i siarczki renu. Wytrącone związki zawierają od 58 do 60% wagowych renu i poddaje się je redukcji według znanych sposobów uzyskując metaliczny proszek renu.

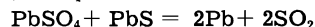
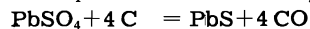
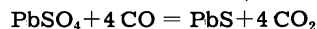
Zaletą sposobu odzyskiwania renu i innych metali z pyłów uzyskiwanych w procesie produkcji miedzi jest możliwość wielokrotnej koncentracji renu w czasie przerobu pyłów metodą ogniową oraz hydrometalurgiczną przy jednoczesnym odzysku ołowiu i srebra w postaci metalicznej oraz miedzi w postaci żużla z małą zawartością ołowiu i cynku. Zastosowanie kwasu azotowego do regeneracji anionitu umożliwia na przykład 200-krotne wzbogacenie w ren roztworu w odniesieniu do roztworu po ługowaniu pyłów wtórnych.

Pomimo niskiej zawartości renu w pyłach pierwotnych sposób według wynalazku nieoczekiwanie umożliwia odzysk sumaryczny renu w granicach od 70 do 80% wagowych renu. Wysoki odzysk zwłaszcza w procesie ługowania pyłów wtórnych jest możliwy dzięki mieszanii spalin z powietrzem, które dotlenia lub utlenia związki renu wydobywające się z pieca bębnowo-obrotowego.

Poza tym zaletą sposobu jest zastosowanie zwłaszcza anionitu SM, który posiada wysoką pojemność, wytrzymałość mechaniczną, odporność termiczną nawet przy 80 i 90°C oraz odporność chemiczną.

Zgodnie ze sposobem odzyskiwania renu i innych metali według wynalazku miesza się pyły uzyskane w procesie wytopienia kamienia miedziowego w piecach szybowych oraz świeżenia kamienia miedziowego w konwertorach z węglanem sodu (soda amoniakalna) w ilości od 6 do 12% wagowych oraz koksiku w ilości od 3 do 6% wagowych. Pyły uzyskiwane z pieca szybowego posiadają w procentach wagowych następujący średni skład: od 5 do 6,5% Cu, od 30 do 40% Pb, od 35 do 70 g/t Re, od 300 do 500 g/t Ag, od 3,5 do 5% Zn, około 14% siarki ogólnej, 0,5% siarki siarczanowej oraz węgiel organiczny w ilości zależnej od rodzaju koncentratów rud miedzi. Pyły ze świeżenia kamienia miedziowego posiadają następujący skład: od 3 do 5% Cu, od 45 do 50% Pb, od 8 do 20 g/t Re, około 500 g/t Ag, około 11% siarki ogólnej i około 10,5% siarki siarczanowej.

Mieszanie pyłów stapia się w temperaturze od 1100 do 1200°C w atmosferze lekko redukującej w piecu bębnowo-obrotowym zaopatrzonym w odpylnię. W czasie stapiania piec okresowo się tylko obraca. Okresowe obroty prowadzi się w początkowym okresie stapiania i polegają one na około pięciominutowych okresach obracania się pieca i pięciominutowym czasie postoju a następnie do końca procesu piec pracuje w ruchu wahadłowym. W czasie nagrzewania wsadu następuje redukcja siarczanu ołowiu według reakcji:



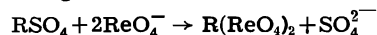
Na zakończenie procesu stopienia wsadu w piecu dodaje się około 8% wagowych złomu żelaza, który powoduje redukcję siarczku ołowiu zgodnie z reakcją: $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{Pb} + \text{FeS}$. Dzięki temu, następuje obniżenie w żużlu ołowiu do poniżej 4% wagowych. Podczas całego procesu stapiania pyłów wprowadza się do spalin wychodzących z pieca obrotowego powietrze, utleniając jednocześnie związki renu do Re_2O_7 , łatwo rozpuszczalnego w wodzie. Po zakończeniu reakcji wytrącania ołowiu żelazem, stop odlewa się do kadzi, gdzie następuje oddzielenie ołowiu od żużla. Żużel zbiera się w górnej części kadzi. W wyniku ogniowej przeróbki pyłów otrzymuje się następujące produkty: pyły wtórne odzyskiwane z gazów wydobywających się z pieca obrotowego, ołów surowy oraz żużel miedzionośny.

Pyły wtórne zawierają od 100 do 250 g Re/t od 50 do 60% wagowych Pb, od 8 do 11% wagowych Zn i około 50 g Ag/t oraz inne zanieczyszczenia. Ołów surowy zawiera około 96% wagowych Pb, od 1 do 2% wagowych Cu, około 0,1% wagowych Ag i inne zanieczyszczenia. Żużel miedzionośny zawiera od 6 do 10% wagowych Cu, około 4% wagowych Pb, około 5% wagowych Zn i około 0,008% wagowych Ag. Ołów surowy poddaje się

rafinacji ogniowej, w wyniku której otrzymuje się ołów hutniczy i srebro w postaci piany srebronośnej.

Żużel miedzionośny zawraca się do pieca szybowego, gdzie odzyskuje się z niego miedź w postaci kamienia miedziowego. Pyły wtórne, które zawierają od 5 do 10-krotnie więcej renu w stosunku do pyłów z pieca szybowego oraz z konwertorów poddaje się ługowaniu wodą stosując stosunek fazy stałej do fazy ciekłej jak 1 do 5. Proces ługowania dokonuje się w temperaturze od 80 do 90°C w ciągu 2 godzin przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu pulpy. Najkorzystniej jest pyły wtórne poddawać ługowaniu trójstopniowemu połączonemu z repulpacją (wymywaniem szlamu) po ługowaniu. Otrzymany roztwór zawiera ren w ilości od 15 do 100 mg/l, przy czym do roztworu z pyłów poddawanych ługowaniu wodą przechodzi od 85 do 93% wagowych renu. Roztwory po ługowaniu kieruje się na kolumnę jonitową wypełnioną anionitem SM. Anionit SM posiada uproszczony wzór strukturalny podany na rysunku, gdzie grupa $\text{CH}_2\text{H}(\text{CH}_3)_3^+$ stanowi rodnik — R.

Anionit SM przygotowuje się do pracy w ten sposób, że suszy się go a po odważeniu odpowiedniej jego ilości moczy się w wodzie aż do spęcznienia w ciągu 24 godzin. Następnie wymoczony anionit umieszcza się w kolumnie jonitowej i doprowadza się do formy roboczej przez przemycie kwasem siarkowym (lub solnym), po czym odmywa się resztę kwasu siarkowego wodą. Anionit SM adsorbuje anion ReO_4^- . Zachodzi wymiana jonowa według schematu



to jest pomiędzy ReO_4^- i SO_4^{2-} — anionitu SM doprowadzonego do formy roboczej.

Maksymalna pojemność anionitu wynosi 5% wagowych renu w przeliczeniu na wagę suchą anionitu, przy czym pojemność anionitu jest uzależniona od zawartości renu w roztworze, od szybkości przepływu przez kolumnę jonitową, zawartości kwasu siarkowego i w mniejszym stopniu od innych parametrów. Elucję renu z anionitu SM przeprowadza się roztworem kwasu siarkowego o stężeniu 300 g/l w temperaturze 70°C.

Szybkość przepływu roztworu eluującego (kwasu siarkowego) przez kolumnę jonitową wynosi 0,5 m/godzinę. Po całkowitym odmyciu renu i kwasu siarkowego kolumna jonitowa jest gotowa do następnego cyklu. Zawartość renu w roztworze po elucji roztworem kwasu siarkowego wynosi od 1 do 3 g/l. Podczas ładowania kolumny jonitowej (sorpcji) osadza się na anionicie 99% wagowych renu zawartego w roztworze po ługowaniu pyłów wtórnych, a podczas elucji wymywa się 100% renu zawartego w anionicie. Z roztworów po elucji wytrąca się związki renu jak nadrenian potasu, nadrenian amonu i siarczki renu. Wytrącone związki zawierają od 58 do 60% wagowych renu i poddaje się je redukcji według znanych sposobów w celu uzyskania metalicznego proszku renu.

W ramach wynalazku przewiduje się odmiany i ulepszenia. Przykładowo można proces stapiania

pyłów uzyskiwanych w procesie produkcji miedzi prowadzić w piecu płomiennym lub elektrycznym albo stapiać oddzielnie pyły z procesu wytopiania kamienia miedziowego i pyły konwertorowe.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania renu i innych metali z pyłów uzyskiwanych w procesie produkcji miedzi, **znamienny tym**, że pyły uzyskiwane w procesie wytopiania kamienia miedziowego oraz świeżenia kamienia miedziowego w konwertorach po zmieszaniu z dodatkiem 6 do 12% wagowych węglanu sodu oraz od 3 do 8% wagowych koksi-ku stapia się przy temperaturze od 1100 do 1200°C w atmosferze lekko redukującej, najkorzystniej w piecu bębnowo-obrotowym z okresowym obracaniem w początkowym okresie stapiania polegającym na około pięciominutowych okresach obracania się pieca i pięciominutowym czasie postoju, a następnie do końca procesu piec pracuje w ruchu wahadłowym, przy czym na zakończenie procesu stapiania dodaje się około 8% złomu żelaza co powoduje obniżenie zawartości ołowiu w żużlu do około 4% wagowych Pb i uzyskuje się

w znany sposób metaliczny ołów, a do spalin wychodzących z pieca bębnowo-obrotowego wprowadza się powietrze co powoduje utlenienie zawartych w spalinach związków renu do tlenku renu Re_2O_7 w ilości do 250 g/t, który w znany sposób 5 ługuje się za pomocą wody przy zachowaniu stosunku faza stała do fazy wodnej jak 1:5 przy temperaturze 80 do 90°C w ciągu 2 godzin z jednoczesnym mieszaniem, przy czym najkorzystniejsze jest stosowanie trójstopniowego ługowania po- 10 łączonego z repulpacją szlamu po ługowaniu, a z kolei uzyskany roztwór kieruje się na znaną kolumnę jonitową wypełnioną silnie zasadowym anionitem SM lub LF w formie roboczej na przykład siarczanowej lub chlorkowej, który zatrzymuje 15 anion renu ReO_4^- od do pojemności 5% wagowych w stosunku do suchej wagi anionitu po czym dokonuje się elucji renu za pomocą roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 300 g/dm³ przy temperaturze 70°C i przy przepływie roztworu z szybkością 0,5 m/godzinę, lub za pomocą roztworu kwasu 20 azotowego o stężeniu 1:1 kwasu i wody przy temperaturze pokojowej i z uzyskanego eluatu odzyskuje się ren w znany sposób.