

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 230

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 40a,7/00

Zgłoszono: 11.XI.1968 (P 129 994)

Pierwszeństwo: _____

MKP C22b 7/00

Opublikowano: 15.IX.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Bydałek, Stanisław Chorzępa, Henryk Orzechowski

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób odzyskiwania metali nieżelaznych ze szlamów cynowo-ołowiowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania metali nieżelaznych ze szlamów cynowo-ołowiowych metodą piro-metalurgiczną.

Dotychczas znany sposób odzyskiwania metali nieżelaznych ze szlamów cynowo-ołowiowych polega na przetapieniu szlamów w piecach płomiennych przy zastosowaniu jako reduktora węgla w postaci miatu węglowego lub koksowego oraz dodatku przeważnie sody jako topnika. Ze względu na duże zawartości związków siarki, trwałych w warunkach redukcyjnych, otrzymuje się żużle poredukcyjne o sumarycznej zawartości Sn, Pb, Sb i Cu w granicach 10–20%.

Niedogodnością jest również występowanie w szlamach cynowo-ołowiowych przeważnie dużej zawartości cynku w postaci związków chemicznych z tlenem i siarką, przyczyniających się do wzrostu lepkości i temperatury topnienia żużli. Stosowanie węgla wapnia w technologii przerobu zgarów i popiołów cynowo-ołowiowych nie prowadzi do zmniejszenia zawartości metali nieżelaznych w żużlach poredukcyjnych, otrzymywanych z przerobu szlamów cynowo-ołowiowych. Duża zawartość Sn, Pb, Sb i Cu w żużlach poredukcyjnych stwarza konieczność stosowania dodatkowych zabiegów polegających na przeprowadzaniu związków siarki z wymienionymi metalami w związki chloru i następnym odzyskiwaniem ich z tych związków na drodze mokrej, względnie stosowania metody „fuming”. Wymienione metody wymagają stosowania specjalnych urządzeń oraz wielostopniowego cyklu przerobu szlamów cynowo-ołowiowych, powodującego zwiększenie strat bezzwrotnych.

Celem wynalazku jest sposób odzyskiwania metali nieżelaznych ze szlamów cynowo-ołowiowych nie posiadający

2

wad dotychczas znanych sposobów a równocześnie zapewniający wysokie uzyski, zaś zadaniem wynalazku jest opracowanie technologii dla osiągnięcia tego celu.

Cel ten został osiągnięty w ten sposób, że szlamy cynowo-ołowiowe poddaje się odbywającemu w jednym i tym samym piecu płomiennym procesowi przetwórczemu, który stanowią cztery etapy, a mianowicie: pierwszy etap suszenia w temperaturze 600–800°C w czasie 0,5–1,5 godziny, drugi etap prażenia odsiarczającego w atmosferze silnie utleniającej w temperaturze 800–1050°C w czasie około 2 godzin przy ciągłym mieszaniu zawartości pieca, trzeci etap wstępnej redukcji za pomocą miatu koksowego w ilości 5–8 procent wagowych i dodatku opartego na bazie kwasu borowego topnika w ilości 5–10 procent wagowych w temperaturze 1050–1250°C w czasie około 2 godzin przy okresowym mieszaniu zawartości pieca, oraz czwarty etap pełnej redukcji za pomocą węgla wapnia o granulacji 4–7 mm w ilości około 5 procent wagowych w temperaturze 1250–1300°C przez około 2 godziny przy ciągłym mieszaniu zawartości pieca, przy czym pełną redukcję prowadzi się do momentu wtopienia 80–95% węgla wapnia w masę żużlową.

Zasadnicze korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku to zwiększony o 10–15 procent uzysk metalu, obniżenie w żużlu poredukcyjnym sumarycznej zawartości Sn, Pb i Cu poniżej 1,5%, oraz wyeliminowanie stosowania wielostopniowego przetwarzania żużla przy użyciu różnego typu agregatów.

Wynalazek jest przedstawiony w przykładzie wykonania:

Przykład: 1.300 kg szlamu cynowo-ołowiowego o składzie: 8,24% Sn, 14% Pb, 0,38% Sb, 3,26% Cu,

21,75% Zn, 1,42% Fe, 11,89% S i zawartości wilgoci w ilości 35% ładuje się do gazowego pieca obrotowego wstępnie nagrzanego do temperatury 200–400°C, w którym poddaje się go suszeniu w temperaturze 600–800°C w czasie 0,5–1,5 godziny. Następnie wysuszony szlam po uprzednim przeprowadzeniu regulacji palnika na spalanie przy nadmiarze powietrza $N = 2$ poddaje się prażeniu odsiarczającemu w silnie utleniającej atmosferze w temperaturze 800–1050°C w czasie około 2 godzin przy ciągłych obrotach pieca. W wyniku powyższych zabiegów zawartość siarki w szlamach obniża się do ilości poniżej 1%. Z kolei wyprażony szlam, po uprzednim przestawieniu palnika na redukcyjne warunki spalania przy nadmiarze powietrza $N = 1,2$, poddaje się wstępnej redukcji za pomocą reduktora w postaci miazu koksowego, w ilości 70 kg oraz za pomocą topnika opartego na osnowie kwasu borowego w ilości 90 kg, przy czym redukcję prowadzi się przez około 2 godziny, w czasie których zwiększa się temperaturę wsadu do około 1250°C. Redukcja wstępna wymaga okresowego mieszania co 0,5 godziny przez około 10 minut, aż do uzyskania całkowitego upłynnienia żużla. To okresowe mieszanie przeprowadza się przez wahadłowe obroty pieca. W przypadku wystąpienia trudności z upłynnieniem żużla zwiększa się dodatek kwasu borowego o 10–20% w stosunku do zawartości początkowej.

W końcowej fazie przerobu przeprowadza się pełną redukcję metali przez wprowadzenie do wsadu 50 kg węgla wapnia o granulacji 4–7 mm, rozprawianego równomiernie po powierzchni roztopionej masy. Redukcję za pomocą węgla wapnia prowadzi się w temperaturze 1250–1300°C przez około 2 godziny przy ciągłym mieszaniu zawartości pieca. W czasie tej redukcji należy zwracać szczególną uwagę na to, aby nie dopuścić do całkowitego wtopienia się węgla wapnia do żużla, gdyż wówczas następuje ponowne jego wzbogacenie się w wyredukowane poprzednio metale. Proces redukcji za pomocą węgla wapnia należy uważać za zakoń-

czony z chwilą, gdy na powierzchni masy żużlowej znajduje się jeszcze 5–10% niewtopionego węgla wapnia. Po pobraniu kontrolnej próbki żużla i stwierdzeniu zawartości nieprze-reagowanego węgla wapnia w ilości około 5–10% następuje spust żużla, a następnie spust stopu metalowego.

W wyniku tak przeprowadzonego procesu przerobu szlamów otrzymuje się żużel poredukcyjny zawierający poniżej 1,5% Sn, Pb i Cu, przy czym zawartość występującej w nim cyny wynosi 0,6–0,9%, ołowiu 0,2–0,5%, a miedzi około 0,1%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania metali nieżelaznych ze szlamów cynowo-ołowiowych, znamienny tym, że odbywający się w jednym i tym samym piecu płomiennym cały proces przetwórczy prowadzi się w czterech etapach, przy czym w pierwszym etapie szlam cynowo-ołowiowy poddaje się suszeniu w temperaturze 600–800°C w czasie 0,5–1,5 godziny, a w drugim etapie prażeniu odsiarczającemu w atmosferze silnie utleniającej w temperaturze 800–1050°C w czasie około 2 godzin przy ciągłym mieszaniu zawartości pieca, natomiast trzeci etap wstępnej redukcji szlamów cynowo-ołowiowych prowadzi się za pomocą miazu koksowego w ilości 5–8 procent wagowych i dodatku opartego na bazie kwasu borowego jako topnika w ilości 5–10 procent wagowych w temperaturze 1050–1250°C w czasie około 2 godzin przy okresowym mieszaniu zawartości pieca, oraz czwarty etap pełnej redukcji szlamów cynowo-ołowiowych za pomocą węgla wapnia o granulacji 4–7 mm w ilości około 5 procent wagowych w temperaturze 1250–1300°C przez około 2 godziny przy ciągłym mieszaniu zawartości pieca, przy czym pełną redukcję szlamów cynowo-ołowiowych prowadzi się do momentu wtopienia 80–95% węgla wapnia w masę żużlową.