



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **93-00694**

(22) Data de depozit: **19.05.93**

(30) Prioritate: 20.05.92 FI 922301

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.07.95 BOPI nr. 7/95

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 101996, US 3463630

(71) Solicitant: Outokumpu Research Oy, Pori, FI

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Timo Tapani Talonen, Heikki Jorma Eerola, FI

(54) Procedeu de separare a metalelor volatile, cum sunt zincul, plumbul și cadmiul, din concentrate de sulfuri

(57) **Rezumat:** Procedeu de separare a metalelor volatile, cum sunt zincul, plumbul și cadmiul, din concentrate de sulfuri, conform invenției, prevede alimentarea concentratului cu conținut preponderent de sulfură de zinc, în topitura de cupru, conținută într-un cuptor electric de reducere, ce funcționează la presiunea atmosferică și în care temperatura este menținută între 1450 și 1800°C. Zincul și respectiv

plumbul și cadmiul volatilizați se captează, în vederea separării subsecvente, iar mantaua de sulfură de cupru, ce se formează, este dirijată într-un cuptor de oxidare, pentru conversie în cupru metalic și recirculare, în cuptorul de reducere.

Revendicări: 10
Figuri: 2

RO 109954 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de separare a metalelor volatile, cum sunt zincul, plumbul și cadmiul, din concentrate de sulfuri, printr-o tehnologie pirometalurgică.

Procedeele cele mai frecvente pentru producerea zincului, prin tehnici pirometalurgice, prevăd transformarea inițială a minereului sau concentratului cu conținut de sulf, prin calcinare într-o formă oxidică, urmată de reducerea zincului și a altor constituenți utili cu agenți carbonici.

În brevetul US 2598745 de exemplu, este descrisă reducerea unui minereu de oxizi zincoferoși, care conțin de asemenea cupru, argint și/sau aur, într-un cuptor cu arc imersat, la temperaturi sub 1450°C, rezultând o mată, zgură în esență lipsită de zinc și vapori de zinc metallic. În conformitate cu acest brevet, minereul sulfuros este introdus în cuptor cu un astfel de debit, încât să se formeze o mată în care să fie dizolvat cel puțin o parte din fierul, cuprul, argintul și aurul conținut în respectivul minereu. Vaporii de zinc degajați, sunt captați și condensați, rezultând zinc metallic topit.

În brevetul US 3094411 este descris un procedeu, conform căruia un amestec de material ce generează oxizi de zinc și o pulbere de cărbune se introduce într-o topitură de cupru sau de aliaj de cupru, printr-un echipament corespunzător. Topitura a fost menținută în intervalul de temperaturi cuprins între 1038 și 1204°C, astfel încât să se realizeze reducerea oxidului de zinc și alierea zincului cu cuprul. Zgura neredusă se ridică la suprafață și se elimină prin sorbție de la suprafață. În continuare, aliajul se încălzește la presiune atmosferică în mediu reducător sau neutru, astfel încât o mare parte din zinc să se volatilizeze, după care este condensat, și se recuperează sub formă de bloc metallic.

În brevetul US 3892559 este descris un procedeu conform căruia, un minereu ce generează în principal cupru și zinc, eventual calcinat, se injectează simultan cu combustibilul și un gaz generator de oxigen într-o baie de zgură topită. Mata de cupru ce se formează se separă de zgură, într-un cuptor de sedimentare. Zincul metallic, sulfurile volatile sau, respectiv, sulful se volatilizează și se recuperează în continuare. Conform acestui

procedeu, cantitatea de gaz generator de oxigen, se limitează, astfel încât cuprul conținut în baie, să se oxideze doar la forma Cu_2S . Mata de cupru extrage metalele prețioase conținute în minereu sau, respectiv, în concentrat.

În brevetul US 3463630, este descris un procedeu conform căruia zincul, plumbul și/sau cadmiu, sunt obținute prin reacția sulfurilor metalelor menționate și cuprul metallic. Sulfura metalică se reduce prin contact cu cuprul topit, într-un agregat corespunzător de extracție a metalelor, produsul rezultat cuprinzând o mată sulfuroasă (Cu_2S), un aliaj metallic ce se reduce și cupru metallic. Mata este dirijată într-un convertizor, unde se transformă prin reacția cu oxigenul sau aerul în cupru și dioxid de sulf. Cuprul se recirculă în agregatul de extracție a metalelor. Din respectivul agregat, aliajul metallic este dirijat într-un agregat de evaporare, unde metalele ușor volatile sunt separate prin volatilizare din aliajul de cupru topit, și cuprul topit este dirijat într-un convertizor sau recirculat în agregatul de extracție. Metalele volatilizate sunt condensate într-un condensator sau prin distilare fracționată, zincul și cadmiul sunt condensate separat. Aliajul poate să conțină 1 ... 17 % zinc. Temperatura optimă a aliajului la ieșire din agregatul de extracție a metalelor este de 1200°C. Aliajul poate să fie produs la temperatura de 1450°C. O creștere a temperaturii mărește conținutul de sulf și scade conținutul de zinc al aliajului. Volatilizarea în formă gazoasă a zincului este un fenomen care reduce randamentul de producere a zincului în agregatul de extracție a metalelor. Când se încearcă limitarea cantității de zinc dizolvată în mată prin creșterea temperaturii, cantitatea de zinc în formă gazoasă volatilizată crește. Un efect similar este produs de dioxidul de sulf gazos trecut din convertizor în agregatul de extracție a metalelor sau din gazele evacuate care rezultă din arderea combustibilului.

În cererea de brevet GB 2048309 este descris un procedeu de recuperare a metalelor neferoase din minereuri sulfuroase, conform căruia minereul este dizolvat sau topit într-un produs de antrenare, rezultând o mată de cupru care se recirculă într-un circuit de extracție a metalului. În continuare, compoziția este adusă în contact cu oxigenul într-un convertizor, unde

cel puțin o parte din minereu se oxidează. Produsul de antrenare absoarbe căldura produsă și o transmite în zonele endotermice ale circuitului. Metalul ce se extrage poate să fie zincul sau un produs tip mată de sulfură de cupru topită și prin oxidare se transformă sulfura de cupru din mată în cupru, care poate apoi să reducă minereul de sulfură de zinc direct în zinc. Când minereul conține sulfură de fier și sulfura de fier se transformă în oxid de fier, și după o prelucrare ulterioară, are loc reducerea minereului de sulfură de zinc în zinc, respectiva prelucrare ulterioară conduce la reducerea oxidului de fier în fier metalic. Caracteristic pentru procedeul descris, este faptul că necesită un vas de reacție de presiune redusă, în care componentul volatil se recuperează sub formă metalică sau de sulfură metalică sau se separă impuritățile prin intermediul aspirației. Metalul volatil ce se recuperează poate să fie și staniul, în care caz sulfura de staniu se recuperează sub formă de component volatil. Produsul topit se vehiculează cel puțin parțial prin intermediul aspirației menționate. Produsul poate de asemenea să fie vehiculat prin injecție de gaz, în vederea reducerii densității locale a acestuia. Deoarece produsul se realizează la presiune redusă, temperatura se menține în domeniul 1150 ... 1350°C. Cantitatea de căldură necesară reacțiilor endotermice care au loc în convertizor și în vasul de presiune redusă, se obține prin vehicularea în convertizor a unei cantități în exces de mată sulfuroasă, care se încălzește în convertizor sau se poate încălzi prin intermediul arzătoarelor.

Procedeele enumerate prezintă unele dezavantaje care se datoresc fie unor randamente nesatisfăcătoare de recuperare a metalelor prestabilite, fie de nerecuperarea tuturor elementelor utile conținute în minereurile supuse tratării, fie de recuperarea constituenților volatili Zn, Pb și/sau Cd, cu un anumit grad de impurități.

Procedeul de separare a metalelor volatile, cum sunt zincul, plumbul și cadmiul, din concentrate de sulfuri, conform invenției, prevede reducerea respectivelor sulfuri într-o baie de cupru topit, volatilizarea constituenților metalici volatili, reținerea respectivilor vapori pentru separarea acestor metale și acumularea concomitentă în baie de cupru topit sau în mata

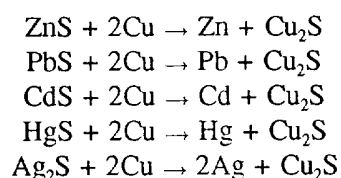
de sulfură de cupru rezultată din proces, a fierului, cuprului și a metalelor prețioase existente în concentrat, de unde acestea pot să fie separate în continuare în mod cunoscut. Pentru aceasta se alimentează concentratul cu conținut preponderent de sulfură de zinc, în topitura de cupru conținută într-un cuptor de reducere ce funcționează la presiunea atmosferică și în care temperatura este menținută în intervalul cuprins între 1450 și 1800°C, zincul și, respectiv, plumbul și cadmiul, volatilizați, se captează în vederea separării subsecvente, iar mata de sulfură de cupru ce se formează este dirijată într-un cuptor de oxidare, pentru conversie în cupru metalic și recirculare în cuptorul de reducere.

În cele ce urmează procedeul conform invenției va fi expus în detaliu cu referire și la figu 1 și 2, care reprezintă:

- fig. 1, un grafic în care se prezintă proporția de plumb în zgură și mată, în funcție de conținutul de cupru din zgură;

- fig. 2, un grafic în care se prezintă conținutul de zinc a metalului și a matei și conținutul de sulf al metalului în funcție de temperatură.

Procedeul conform invenției folosește capacitatea cuprului de a lega sulfurul mai rapid decât zincul sau plumbul, capacitate care a fost descrisă de Fournet în 1833. Cadmiul, mercurul și argintul se comportă în mod similar. Sulfurile metalelor menționate reacționează la temperatură ridicată cu topitura de cupru prezentă în cuptor, având loc următoarele reacții:



Reducerea zincului și a altor metale se efectuează la o temperatură suficient de ridicată, încât metalele volatile să părăsească cuptorul electric de reducere, în fază gazoasă. Mata de cupru care rezultă din proces, lipsită în esență de zinc, este extrasă din cuptor și dirijată într-un agregat de oxidare, unde este oxidată la cupru metalic care se recirculă în cuptorul de reducere. Efluentul gazos, care conține în esență vapori de zinc, este condensat

în condiții cunoscute, pentru obținerea zincului metalic lichid. Ținându-se cont de temperatura de proces ridicată, cantitatea de zinc dizolvată în cupru este redusă. Acest fapt nu prezintă însă importanță în cadrul procedurii conform invenției, deoarece cuprul, în principal, nu se recuperează din cuptorul de reducere, ci se folosește în reacțiile cu minereurile de sulfuri supuse tratării. Limita inferioară a temperaturii topiturilor, într-un cuptor electric, se determină în conformitate cu randamentul în zinc prestabilit. În experimentările efectuate în laborator, transformarea în fază gazoasă a conținutului de zinc din cuprul existent în cuptor, la atingerea punctelor de saturare, a fost de circa 55% la 1300°C, respectiv de 84% la 1400°C și peste 99% la 1500°C. În consecință, pentru recuperarea acceptabilă a zincului din respectivele topituri, sunt necesare temperaturi de minimum 1450°C în cuptorul electric.

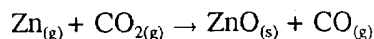
Limita superioară a temperaturii topiturilor este determinată de rezistența materialelor de structură a cuptorului electric. Practic, rezistența la temperatură a materialelor stratului de protecție a cuptorului limitează temperatura reacției de reducere la mai puțin de 1800°C.

Conținutul în sulf al zincului rezultat din proces crește cu temperatura. În experimentările efectuate, conținutul de sulf al zincului recuperat din efluentul gazos a fost de 0,004 la 1400°C și de 0,02% la 1500°C.

Plumbul se volatilizează din topituri mult mai greu decât zincul, prin faptul că are o presiune de vapori mai redusă. În particular, când concentratele mixte conțin și plumb, pe lângă zinc, concentrațiile de plumb și zinc, depind de mărimea concentrației de plumb din aliaj, presiunea parțială de vapori a plumbului nefiind suficientă pentru volatilizarea plumbului din materia primă. În special, la temperaturi joase, în cuptorul electric se acumulează cantități mari de plumb, care sunt dizolvate în cupru. Peste punctul de topire a cuprului, plumbul și cuprul sunt foarte miscibile. În vederea menținerii conținutului de plumb din mată și a metalului prezent în cuptorul electric, la temperaturi de funcționare joase, până la moderate, volatilizarea plumbului poate să fie intensificată, prin purjarea metalului topit prezent în cuptor, cu ajutorul unui gaz inert, de exemplu cu azot, care se

insuflă în cuptor. Astfel, plumbul poate să fie volatilizat din topitură, cu ajutorul unui gaz de antrenare, cu presiune de vapori mai joasă. Vaporii de zinc funcționează de asemenea în condițiile de proces, ca gaz de antrenare a plumbului. Cantitatea de gaz de purjare necesară depinde de cantitățile de plumb și zinc, conținute în concentrat. Utilizarea gazului de purjare, este de asemenea indicată când se tratează un concentrat conținând numai zinc, deoarece permite desfășurarea procesului la temperatură mai joasă și obținerea unui randament de recuperare a zincului, care altfel ar necesita temperaturi ridicate. În funcționarea continuă a cuptorului, când în acesta se alimentează continuu cupru și se alimentează continuu prin injectare concentrat de sulfuri, concentrațiile de zinc din mată și din cupru, sunt mai mari decât în cazul funcționării în șarje. În cazul desfășurării procesului în flux continuu, mata poate să fie evacuată din cuptorul electric, printr-o zonă corespunzătoare de sedimentare și volatilizare, picăturile de cupru conținute în mată fiind recuperate, iar conținuturile de plumb și zinc din mată fiind reduse, realizându-se volatilizarea cu ajutorul unui gaz inert. Când se utilizează respectivul gaz de spălare, este indicat de asemenea ca acest gaz să fie folosit ca gaz de antrenare, în faza de injectare a minereului sau concentratului în baia de cupru topit conținută în cuptorul electric. O creștere a cantității de gaz injectat reduce concentrațiile de plumb și zinc din mata sulfuroasă și din cupru, dar pe de altă parte, face recuperarea metalelor din faza gazoasă dificilă, prin diluarea lor.

O tehnologie obișnuită de obținere a zincului pe cale pirometalurgică prevede reducerea unui minereu de oxizi, oxizi calcinați sau a unui concentrat, prin intermediul carbonatului sau a unei substanțe carbunoase. În aceste condiții, zincul se volatilizează și părăsește reactorul în formă gazoasă antrenat de monoxidul sau dioxidul de carbon care se formează în reactor. Condensarea zincului dintr-un asemenea efluent gazos este dificilă, deoarece în timpul răcirii, zincul tinde să se oxideze datorită efectului dioxidului de carbon;



Această problemă se rezolvă prin răcirea suficient de rapidă a efluentului gazos,

încât oxidarea conform reacției de mai sus să nu se producă. Răcirea rapidă poate să fie efectuată de exemplu prin intermediul plumbului topit injectat în efluentul gazos, astfel încât zincul să se condenseze și să se dizolve în plumb și activitatea lui să scadă. În faza a doua, zincul poate să fie recuperat din plumb prin răcire.

Conform invenției, zincul este evacuat din cuptor, în formă de vapori ca atare, în respectul efluent gazos pot să fie conținute și alte metale volatile, care sunt reduse prin reacția sulfurilor cu cuprul. Dacă se folosește ca agent de antrenare un gaz inert, cum este azotul, în timpul alimentării concentratului în cuptor, efluentul gazos evacuat este practic același cu cel introdus inițial și, ca urmare, el nu conține constituenți gazoși care pot să genereze oxigen. Ca urmare, problema oxidării zincului, care este comună în procedeele pirometalurgice, nu se ridică în cadrul procedurii conform invenției. Zincul și alte metale volatilizate pot să fie recuperate cu mijloace convenționale, respectiv prin răcire și condensare.

În tehnologiile pirometalurgice de producere a zincului, zincul brut conținând printre altele plumb și cadmiu, zincul brut este adesea purificat și respectivele metale recuperate prin distilare fracționată. Prin tehnologia din New Jersey, zincul brut este distilat în două coloane succesive, în care printre altele se separă plumbul și cadmiul. Consumul de energie în coloana de distilare a zincului este ridicat de circa 7GJ/t zinc. Majoritatea energiei se consumă pentru evaporarea zincului în coloanele de distilare.

În cadrul procedurii conform invenției, zincul existent în principal singur, sub formă de vapori, sau în formă volatilizată amestecat cu un gaz inert de antrenare, poate să fie dirijat direct din cuptor în coloana de distilare, fără condensare preliminară. Reoxidarea zincului nu se produce, prin faptul că coloanele de distilare nu conțin oxigen sau compuși oxidanți. Ca urmare, se pot realiza economii de energie necesară în mod normal procesului de distilare fracționată.

În cazurile în care, în timpul experimentărilor efectuate, concentratul de sulfură de zinc a fost alimentat în baia de cupru a cuptorului de reducere prin injectare cu un gaz

de antrenare inert, concentrațiile de sulf și de metale însoțitoare ale zincului condensat din gazele de evacuare din cuptor au fost mai mari decât în cazul experimentărilor fără gaz de antrenare. Aceasta se datorește în parte faptului că gazul de antrenare preia sulfurile metalice nereactionate, care sunt apoi antrenate și recirculate în faza de reducere. Creșterea cantității de gaz evacuată din cuptor mărește de asemenea cantitățile de sulf și sulfuri metalice volatilizate, cât și degajarea sub formă de gaze din materia primă și din mată. Ținându-se cont de scurgerile de aer, oxigenul poate să fie dirijat în cuptorul electric sau în conductele de gaze, care, în contact cu metalele, formează oxizi metalici cu puncte de topire ridicate. În reactorul de condensare a zincului, impuritățile specificate formează o zgură solidă sau un strat topit separat la partea superioară a masei de zinc topit. Acest strat poate să fie evacuat în condiții cunoscute și returnat în reactorul de reducere sau la convertizare.

Dacă efluentul gazos este dirijat din cuptorul de reducere direct în coloana de distilare, impuritățile menționate mai sus pot să producă blocarea talerelor coloanei de distilare, împiedicând funcționarea acesteia. Pentru prevenirea apariției acestor dificultăți, efluentul gazos poate să fie purificat prin injectare, înainte de dirijare în coloana de distilare, într-o baie de metal topit conținând în principal plumb și zinc. Temperatura în camera de injectare se reglează, astfel încât zincul conținut în efluentul gazos să nu se condenseze, în schimb impuritățile, cât și cantitatea de plumb conținută în efluentul gazos să se regăsească în fluxul de plumb și/sau zinc dirijat pentru spălare. O parte a impurităților îndepărtate formează zgura solidă de la suprafața metalului topit conținut în camera de injecție și se îndepărtează în mod cunoscut. O parte se dizolvă în metalul topit sau formează pe suprafața acestuia un strat topit separat care este insolubil sau slab solubil în metalul topit. Din reactorul de spălare, gazul purificat este dirijat direct în coloana de distilare, unde plumbul, zincul, cadmiul și alte metale volatile conținute în respectul gaz sunt separate. Prin creșterea temperaturii metalului topit conținut în camera de injecție pot să fie reduse cantitățile de zinc și plumb din zona de spălare, care sunt transferate din gaz în

topitură. În consecință, randamentul în respectivele metale crește în coloana de distilare. Aceasta desigur este un avantaj al procedului conform invenției, deoarece metalele recuperate prin distilare sunt mai pure decât cele recuperate din reactorul de spălare descris mai sus. Temperatura metalului poate să crească până la atingerea temperaturii efluentului gazos ce intră în reactorul de spălare. Limita inferioară a respectivei temperaturi este punctul de fierbere a zincului, adică circa 905°C.

Sulfurile de cupru și fier conținute în concentrat nu reacționează în cuptorul electric, dar acestea sunt numai dizolvate în faza de mată. Pirita își pierde sulfura labilă, care reacționează cu cuprul, conducând la formarea sulfurii de cupru. Astfel, cuprul conținut în concentrat este reținut de cuprul vehiculat în timpul procesului. Acesta poate să fie eliminat din sistem, și recuperat fie sub formă de metal după convertizare, fie sub formă de mată, după evacuare din cuptorul electric. Fierul conținut în concentrat se oxidează în convertizor. Prin alimentare în convertizor a unor adaosuri corespunzătoare de zgurificare, ca de exemplu dioxidul de siliciu, se formează o zgură topită care se elimină ca deșeu. În mod normal, concentratul de zinc conține de asemenea cantități mici de metale prețioase. La temperatura predominantă din cuptorul electric, presiunea de vaporii de argint este în general suficientă pentru evaporarea întregii cantități de argint care provine din concentrat. Totuși, dizolvarea acestuia în cantități mari de metal și mată reduce activitatea în așa măsură, încât cantități importante de argint rămân neevaporate. Presiunea de vaporii de aur este atât de redusă încât, în principal, tot aurul se dizolvă în aliajul metalic și în mată.

În articolul lui S. Shina, H. Sohn și M. Nagomori "Metallurgical Transaction B", martie 1985, vol. 16^B, se menționează că în conformitate cu determinările efectuate la 1127°C, conținutul de aur din cupru, care este în echilibru cu mata de sulfură, este de 100 ori mai mare, în comparație cu conținutul din mată. O creștere a temperaturii mărește conținutul de aur în cupru și reduce concentrația acestuia din mată. În conformitate cu același studiu, conținutul de argint în cupru la 1127°C este de circa 2,1 ori mai mare, față

de cel din mata de sulfură de cupru.

În conformitate cu procedul conform invenției, este indicată concentrarea metalelor prețioase menționate în cupru și în mata prezente în cuptorul electric de reducere, și periodic să se extragă din acesta o cantitate prestabilită de aliaj de cupru, din care metalele prețioase să fie recuperate în condiții cunoscute, de exemplu în cadrul unui proces de obținere a cuprului.

În unele cazuri, poate să fie avantajoasă continuarea extracției unor mici cantități de aliaj din cuptor, în vederea recuperării metalelor prețioase conținute în aliaj, și eliminării eventualelor impurități captate de metalele din cuptor. Acest mod de lucru se aplică în varianta în care conținutul de metale prețioase din materia primă este deosebit de ridicat, sau concentratul conține cantități mari de impurități dăunătoare. Una din aceste impurități dăunătoare din concentratul de cupru este arsenul. Prin faptul că materia primă conține adesea mici cantități de cupru, extragerea aliajului metalic din circuit nu produce în mod obligatoriu un deficit în cantitatea de cupru care se vehiculează în cadrul fluxului tehnologic și cuprul din concentrat poate în aceste condiții să fie extras din concentrat și utilizat în cadrul procesului. Metalele prețioase dizolvate în mată sunt antrenate împreună cu aceasta în procesul de conversie, unde o cantitate importantă din aceste metale se transferă în compoziția cuprului metalic și se recirculă cu acesta în cuptorul de reducere. În unele cazuri poate să fie avantajoasă extragerea din circuitul tehnologic a unor cantități de mată sulfuroasă, în locul aliajului metalic, caz în care atât metalele prețioase cât și impuritățile sunt recuperate subsecvent din respectiva mată. După cum s-a arătat, procesul din cadrul invenției este deosebit de indicat la tratarea concentratelor ce conțin metale volatile, deoarece în cuptorul electric nu există oxigen, care să împiedice condensarea și distilarea zincului. Deși fierul existent în concentratul alimentat în sistem poate să lege mici cantități de oxigen, prin oxidare în zgură la oxid de fier, este indicat ca în cuprul metalic rezultat după convertizare să existe o cantitate cât mai redusă posibil de oxigen. Pe de altă parte, cuprul nu trebuie să fie total lipsit de sulf, cum

rezultă prin acest tip de procedee de obținere. Ca urmare, este indicată întreruperea procesului de convertizare, înainte de transformarea întregii cantități de mată și înainte ca conținutul de oxigen să înceapă să crească în cuprul metalic convertizat.

În cadrul experimentărilor efectuate, mata de cupru a fost transformată în prezența unui flux de aer, astfel încât cuprul în fierbere rezultat să fie în echilibru cu mata de sulfură, la circa 1300°C. Conținutul de oxigen al cuprului în fierbere, care a rezultat, a fost în medie de 0,07%, iar conținutul de sulf a fost, respectiv, de 1%. Mata de sulfură ce se elimină dintr-un cuptor electric, în condițiile de proces, poate să fie convertizată printr-un procedeu cunoscut, de exemplu într-un convertizor Pierce-Smith, sau procesul de conversie se continuă în mod avantajos, în condițiile în care se alimentează continuu un flux de mată de sulfuri din cuptorul electric de reducere, și cuprul metalic se extrage continuu din flux și se recirculă în cuptorul electric.

Cantitatea de mată ce se elimină din cuptorul electric are o compoziție stoichiometrică aproape egală cu cea a sulfurii alimentate în cuptor prin faptul că mata nu trebuie să fie recirculată pentru asigurarea desfășurării reacțiilor endotermice. În cadrul invenției, căldura dezvoltată în convertizor poate să fie folosită în anumite scopuri, de exemplu pentru tratarea deșeurilor de jarosit, din uzinele de obținere a zincului pentru transformarea respectivului deșeu într-o zgură acceptabilă din punct de vedere ecologic.

Conținutul de cupru al zgurii formate în convertizor este atât de ridicat, cel puțin peste 6%, astfel încât aceasta trebuie supusă purificării înainte de evacuare ca deșeu. Cuprul conținut în zgura de convertizor poate să fie redus prin utilizarea zgurii cu conținut de ferită de calciu în locul zgurii cu conținut de faialit. Pentru purificarea zgurii pot să fie utilizate tehnici cunoscute, de exemplu reducere, folosind ca reducători, purtători de carbon, într-un cuptor electric. Cuprul sau respectiv cuprul generator de mată obținut în acest proces poate să fie introdus într-un cuptor electric de recuperare a zincului sau în convertizor. Mata de sulfură de cupru poate să fie oxidată într-un grad mai ridicat în convertizor, astfel încât în final să rezulte

numai cupru metalic și zgură. Conținutul de oxigen al respectivului cupru este mai mare, iar conținutul de sulf mai redus, decât în cazul anterior; de asemenea conținutul de cupru al zgurii este mai ridicat. Înainte de recircularea cuprului în cuptorul electric de recuperare a zincului, conținutul de oxigen al acestuia poate să fie redus printr-o tehnică cunoscută într-un cuptor anodic, în care cuprul în fierbere este redus cu un reducător pe bază de cărbune.

Dacă materia primă conține cantități importante de plumb, conținutul de plumb al matei și al băii de cupru crește în proporție însemnată, în situația funcționării staționare a sistemului, ținându-se seama de presiunea joasă de vapori a plumbului. În cadrul experimentărilor din faza pilot în care a fost tratat un concentrat cu conținut de circa 14% plumb, concentrația maximă a plumbului din mată a fost de circa 4%, iar concentrația plumbului din aliajul metalic a fost de circa 14%. Ținând seama de randamentul plumbului, un factor deosebit este conținutul de plumb din mată, deoarece mata se recuperează din cuptorul de reducere în procesul de conversie. Un randament bun pentru plumb impune controlul procesului de conversie și al purificării zgurii, astfel încât o mare parte din plumbul dizolvat în mată este posibil să se returneze în cuptorul electric prin intermediul cuprului. Acest lucru este posibil de exemplu prin utilizarea zgurii de ferită de calciu în procesul de conversie.

În acest context, în fig 1 este prezentat un grafic ce reprezintă proporția concentrațiilor de plumb din zgură și mată în procesul de conversie a matei de sulfură de cupru, din care se separă plumbul, și de purificare a zgurii. Distribuția plumbului în timpul conversiei depinde de gradul de oxidare. În conformitate cu determinările realizate, concentrațiile de plumb apar în zgura convertizorului și în cupru, după cum rezultă din fig 1, astfel încât, cu cât concentrația de cupru este mai mică în zgură, cu atât concentrația de plumb în aliajul de cupru este mai mare, comparativ cu concentrația lui în zgură și viceversa. În vederea reducerii într-o măsură cât mai mare a concentrației de plumb din zgura deșeu, este indicat să se regleze desfășurarea procesului de conversie, astfel încât concentrația de cupru din zgura generată să fie cât mai mică posibil. Aceasta se

realizează, în situația în care atât cuprul ce obține cât și zgura care se formează sunt în echilibru cu mata de sulfură de cupru supusă tratării. Concentrația de plumb din zgura de convertizor se reduce în continuare la limita minimă prin supunerea zgurii unui proces de reducere în vederea purificării, astfel încât concentrația de cupru din zgură să fie redusă la un nivel cât mai redus. În experimentările la care s-a făcut referire mai sus, concentrația de plumb din zgura deșeu, a fost redusă la 0,3%.

În continuare, se prezintă șase exemple concrete de realizare a procedurii conform

invenției. De precizat, că toate testele s-au efectuat la o temperatură sub 1450°C.

Exemplul 1. 800 g de cupru electrolitic și 500 g concentrat de sulfură de zinc au fost introduse într-un creuzet al unui cuptor cu inducție și încălzire până la 1300°C. Efluentul gazos degajat a fost captat și răcit în vederea condensării zincului conținut. După efectuarea experimentării, creuzetul și conținutul acestuia au fost răcite și supuse analizei. Rezultate obținute sunt prezentate în tabelul de mai jos.

	sulf, % în greutate	zinc, % în greutate	cupru, % în greutate
concentrat	33,8	46	0,8
metal din creuzet	0,38	13,9	-
mată de sulfuri din creuzet	23,1	14,9	54,1

Când s-a repetat același test la 1400°C, s-au obținut următoarele rezultate:

	sulf, % în greutate	zinc, % în greutate	cupru, % în greutate
concentrat	33,8	46	0,8
metal din creuzet	0,65	7,8	-
mată de sulfură din creuzet	22,2	4,8	66
metal condensat din gaz	0,001	99	-

Exemplul 2. Experimentul descris în exemplul 1 a fost repetat, cu diferența că creuzetul a fost încălzit la 1500°C. S-au obținut următoarele rezultate:

	sulf, % în greutate	zinc, % în greutate	plumb, % în greutate
concentrat	31,2	53,3	2,3
metal	1,1	1,6	2,3
mată de sulfuri	19,8	0,96	0,59
metal condensat din gaz	0,01	99	

Exemplul 3. S-a repetat experimentul din exemplu 1, cu diferența că creuzetul a fost încălzit până la 1600°C. S-au obținut următoarele rezultate:

	sulf, % în greutate	zinc, % în greutate	cupru, % în greutate
concentrat	33,8	46	0,8
metal în creuzet	0,78	0,34	-
mată de sulfură în creuzet	20,9	0,1	-
metal condensat din gaz	0,01	-	-

Conținutul de zinc din metal și mată, 10
cât și conținutul de sulf din metal sunt ilustrate
în fig 2, în funcție de temperatură.

Exemplul 4. Într-un cuptor electric
pilot s-au introdus 300 kg cupru ca adaos la
cele 200 kg, extrase în cadrul experimentării 15
anterioare. Cuprul a fost topit și temperatura a
fost reglată la 1380°C. În continuare, s-a
introdus în baia de cupru o cantitate totală de

195 kg concentrat, cu conținut de zinc și
plumb, cu un debit de alimentare de 57 kg/h
prin intermediul unui dispozitiv uzual de
injectare, folosindu-se ca gaz de antrenare
azotul, alimentat în cantitate de 87 l/kg de
concentrat. După injectare, s-a făcut analiza
topiturilor produse în cuptor. Rezultatele
obținute sunt prezentate în tabelul de mai jos:

	zinc, % în greutate	plumb, % în greutate
concentrat	29,3	14,2
metal	3,75	8,3
mată de sulfuri	1,7	3,0

Exemplul 5. A fost repetat 25
experimentul din exemplul 4, cu diferența că în
cuptor a fost topită o cantitate suplimentară de
400 kg cupru și temperatura a fost reglată la
1530°C. În cuptor, s-a injectat o cantitate totală

de 210 kg concentrat, cu un debit de
alimentare de 41 kg/h, folosindu-se ca gaz de
antrenare azotul, alimentat în cantitate de 200
l/kg de concentrat. Rezultatele obținute sunt
prezentate în tabelul ce urmează.

	zinc, % în greutate	plumb, % în greutate
concentrat	29,3	14,2
metal	1,1	5
mată de sulfuri	0,25	1,75

Exemplul 6. Într-un cuptor electric 45
pilot s-au introdus 300 kg cupru și temperatura
a fost reglată la 1570°C. În continuare s-a
injectat în cuptor o cantitate totală de 320 kg
concentrat, cu un debit de 60 kg/h, folosindu-

se ca gaz de antrenare azotul, alimentat în
cantitate de 132 l/ kg de concentrat.
Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul
de mai jos:

	zinc, % în greutate	plumb, % în greutate
concentrat	29,3	14,2
metal	0,71	9,4
mata de sulfuri	0,28	2,8

Revendicări

1. Procedeu de separare a metalelor 10
volatile, cum sunt zincul, plumbul și cadmiul,
din concentrate de sulfuri, prin reducerea
respectivelor sulfuri într-o baie de cupru topit,
volatilizarea constituenților metalici volatili,
reținerea respectivelor vapori pentru separarea 15
acestor metale și acumularea concomitentă în
baia de cupru topit sau în mata de sulfură de
cupru rezultată din proces, a fierului, cuprului
și a metalelor prețioase existente în concentrat,
de unde acestea pot să fie separate în 20
continuare în mod cunoscut, **caracterizat prin
aceea că se alimentează concentratul cu
conținut preponderent de sulfură de zinc, în
topitura de cupru conținută într-un cuptor de
reducere, ce funcționează la presiunea 25
atmosferică și în care temperatura este
menținută în intervalul cuprins între 1450 și
1800°C, zincul și, respectiv, plumbul și
cadmiul, volatilizați, se captează în vederea
separării subsecvente, iar mata de sulfură de 30
cupru ce se formează este dirijată într-un
cuptor de oxidare, pentru conversie în cupru
metalic și recirculare în cuptorul de reducere.**

2. Procedeu, conform revendicării 1,
**caracterizat prin aceea că reducerea în baia 35
de cupru se desfășoară într-un cuptor electric
uzual.**

3. Procedeu, conform revendicării 1,
**caracterizat prin aceea că alimentarea 40
concentratului de sulfuri în baia de cupru topit
se realizează prin injectare, cu un gaz purtător
inert.**

4. Procedeu, conform revendicării 1,
**caracterizat prin aceea că, pentru optimizarea 45
evacuării constituenților metalici volatili, baia**

de cupru topit și mata de sulfură de cupru
rezultată din proces se purjează cu gaz inert.

5. Procedeu, conform revendicării 1,
3 și 4, **caracterizat prin aceea că se folosește
ca gaz inert, pentru injectare și purjare, azotul.**

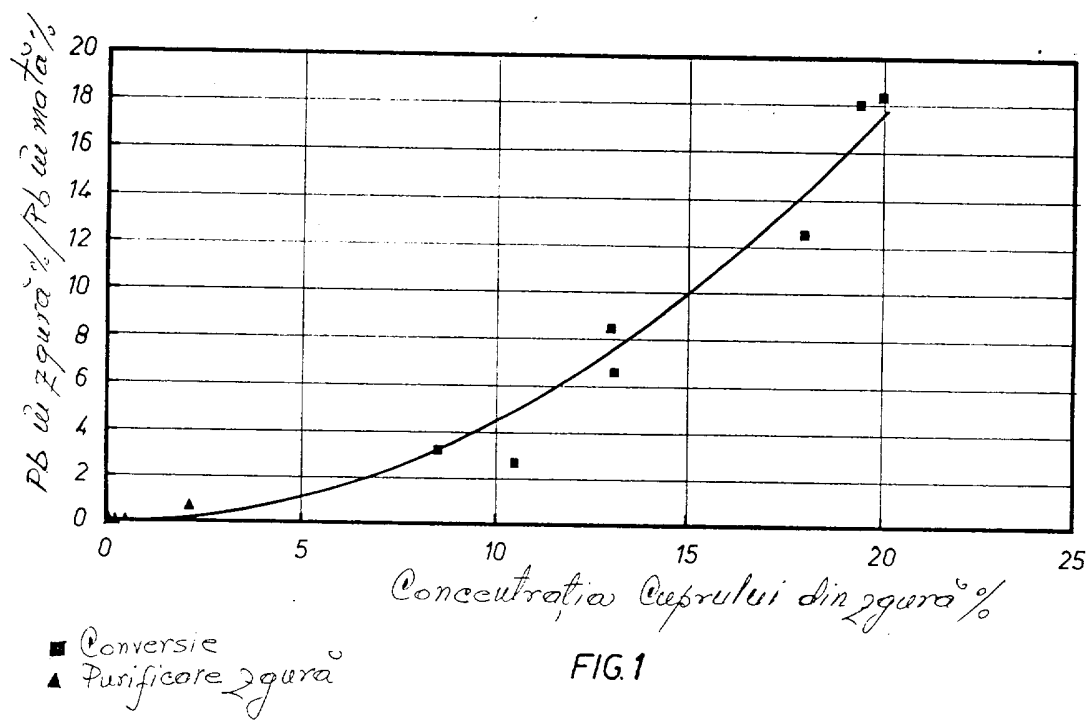
6. Procedeu, conform revendicării 1,
**caracterizat prin aceea că, de regulă, din 15
cuptorul de reducere, se transferă în cuptorul
de oxidare, o cantitate mată de cupru, purjată
cu azot, stoichiometrică cu cantitatea de
concentrat de sulfuri injectată în baia de cupru.**

7. Procedeu, conform revendicării 1,
**caracterizat prin aceea că, pentru reținere și 20
separare, metalele volatilizate pot să fie dirijate
într-un reactor de condensare.**

8. Procedeu, conform revendicării 1,
**caracterizat prin aceea că, pentru reținere, 25
separare și obținerea unei purități ridicate,
metalele volatilizate pot să fie dirijate direct
într-o coloană de distilare, fără condensare
intermediară.**

9. Procedeu, conform revendicării 1
și 8, **caracterizat prin aceea că, înainte de 30
introducere în coloana de distilare, curentul
de vapori de zinc, plumb și cadmiu, este
injectat într-o baie conținând plumb și/sau
zinc topit, la o temperatură suficient de
ridică, pentru prevenirea condensării acestor
metale, în vederea reținerii, prin spălare, a
impurităților și în principal a sulfurilor
nereacționate, antrenate din cuptorul de
reducere.**

10. Procedeu, conform revendicării 1,
**caracterizat prin aceea că, periodic, din 45
cuptoarele de reducere sau de oxidare, se
extrage o cantitate predeterminată de cupru
topit, pentru separarea metalelor prețioase
acumulate.**



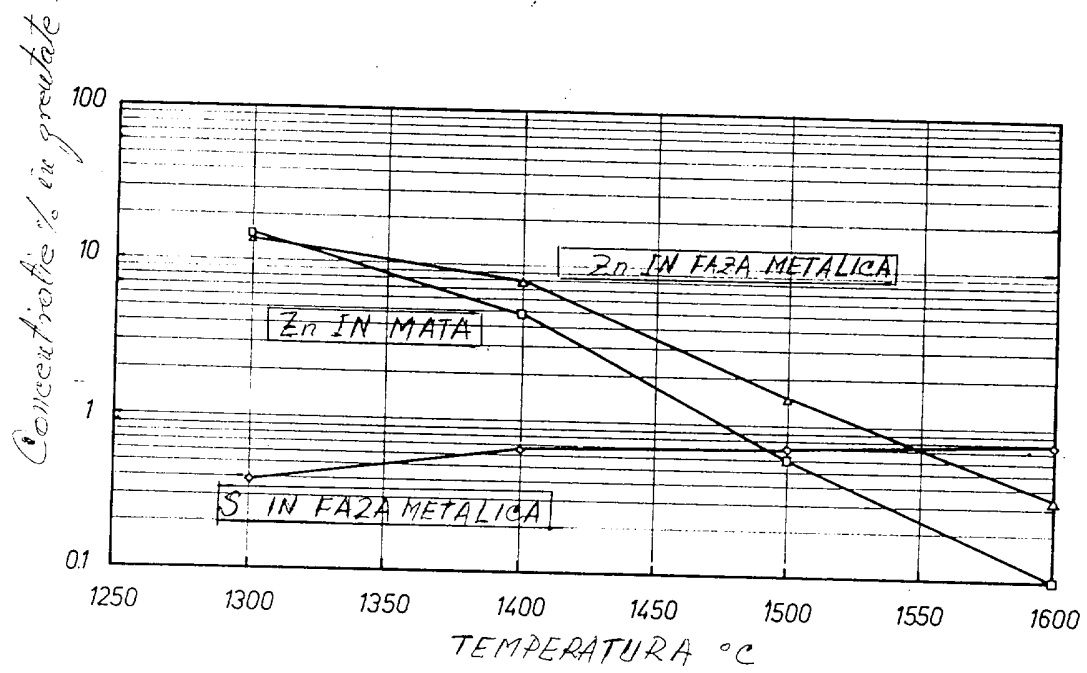


FIG. 2