RZECZPOSPOLITA POLSKA

URZĄD PATENTOWY RP

OPIS PATENTOWY 154781

Patent dodatkowy do patentu nr ———

Zgłoszono: 88 04 08 /P. 271734/

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 89 10 16

Opis patentowy opublikowano: 1991 12 31

Int. Cl.[5] C22B 13/06

CZYTELNIA OGÓLNA

Twórcy wynalazku: Piotr Bednarek, Zbigniew Śmieszek, Piotr Kapias, Jerzy Lipiński, Marian Matuszyk, Emil Śniadek, Ryszard Kocik, Andrzej Bryniak, Jan Makieła, Andrzej Dygoń

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice /Polska/

SPOSÓB OGNIOWEJ RAFINACJI OŁOWIU SUROWEGO Z RÓWNOCZESNYM ODZYSKIEM ANTYMONU

Przedmiotem wynalazku jest sposób ogniowej rafinacji ołowiu surowego pochodzącego z pieców obrotowo-wahadłowych i pieców szybowych z równoczesnym odzyskiem antymonu.

Dotychczas ołów surowy otrzymywany w piecu obrotowo-wahadłowym i piecu szybowym ISP zawiera średnio w procentach wagowych: 98,9 Pb, 0,043 Ag, 0,37 Cu, 0,34 Sb, 0,05 Sn, 0,03 Ag. Ołów ten poddaje się rafinacji ogniowej w kotłach staliwnych lub stalowych o pojemności 30-300 ton. Pierwszą operacją ogniowej rafinacji jest usuwanie miedzi z ołowiu surowego. W tym celu ołów topi się w kotle i podgrzewa do temperatury 450-500°C intensywnie mieszając kąpiel za pomocą mieszadła mechanicznego, a następnie z powierzchni kąpieli ściąga się tzw. suche szlikry, które są mieszaniną ołowiu, miedzi i nierozpuszczalnych w ołowiu związków niemetalicznych. Po zdjęciu suchych szlikrów ołów chłodzi się do temperatury bliskiej jego krzepnięcia, to jest do temperatury rzędu 330°C, po czym ołów przepompowuje się do następnego kotła pozostawiając w pierwszym tzw. mokre szlikry, do których dodaje się świeżą partię ołowiu surowego. Natomiast ołów przepompowany do następnego kotła zawierający jeszcze znaczne ilości miedzi poddaje się głębokiemu odmiedziowaniu za pomocą siarki elementarnej, którą dodaje się do ołowiu w temperaturze 330 - 350°C przy intensywnym jego mieszaniu, w ilości 1,1 kg siarki na 1 kg miedzi zawartej w ołowiu surowym. Siarkę wprowadza się do ołowiu surowego porcjami lub w całości wraz z innymi reagentami, takimi jak galena, piryt, wodorotlenek sodu lub potasu, związki organiczne i podobne. Powstające w tym etapie odmiedziowania szlikry zdejmuje się z powierzchni kąpieli i kieruje do kotła, w którym przeprowadza się pierwszy etap odmiedziowania.

Odmiedziowany ołów surowy zawierający w procentach wagowych 0,0010-0,0070 Cu poddaje się następnie wstępnej rafinacji utleniającej. Operację tę przeprowadza się w celu usunięcia z ołowiu surowego przede wszystkim antymonu, cyny i arsenu, przy użyciu jako utleniacza

powietrza lub azotanu sodu w obecności wodorotlenku sodowego. Utlenianie antymonu, arsenu i cyny za pomocą powietrza wymaga stosowania temperatur 700-800°C i prowadzone jest w sposób ciągły w piecach płomiennych, przy czym stosuje się go do ołowiu surowego o wyższej zawartości antymonu. Uzyskiwany w tym procesie żużel zawierający antymon przerabiany jest w dalszej kolejności na ołów antymonowy.

W praktyce najczęściej wstępną rafinację utleniającą prowadzi się w sposób periodyczny w temperaturze 400 - 450°C przy użyciu azotanu sodowego w obecności wodorotlenku sodowego, przy czym znane są dwa warianty tego sposobu utleniania różniące się ilością dodawanego wodorotlenku sodowego.

Prowadząc proces rafinacji z dodatkiem wodorotlenku sodu w ilości 1 kg na 1 kg sumarycznej zawartości antymonu, cyny i arsenu w ołowiu surowym /wariant I/ uzyskuje się tak zwane "suche" zgary sodowe, które są mieszaniną tlenków tych metali. Oprócz tlenków antymonu, cyny i arsenu zgary te zawierają około 50-70% ołowiu oraz 0,01-0,02% srebra. Zgary te przerabia się pirometalurgicznie wraz z innymi materiałami ołowionośnymi na ołów surowy, który zawracany jest do procesu ogniowej rafinacji ołowiu surowego.

Z kolei stosując w procesie wstępnej rafinacji utleniającej wodorotlenek sodu w ilości 3,2-4 krotnie większej od sumarycznej zawartości antymonu, cyny i arsenu /wariant II/ uzyskuje się tak zwane "ciekłe" zgary sodowe, które zawierają mieszaninę soli sodowych tych metali. Zgary tego typu przerabia się metodami hydrometalurgicznymi i uzyskuje antymonian sodu, cynian wapnia i arsenian wapnia.

Po procesie wstępnej rafinacji utleniającej i ściągnięciu zgarów sodowych, zawartość kotła podgrzewa się do temperatury 450-480°C i do ołowiu, w celu jego odsrebrzenia, dodaje się cynk. Całość miesza się przez 30-40 minut utrzymując temperaturę 480°C. W tym czasie na powierzchnię kąpieli wypływa piana srebronośna, tak zwana pylista, którą po usunięciu mieszadła zdejmuje się z powierzchni kąpieli, a zawartość kotła rafinacyjnego chłodzi się do temperatury 350°C. W trakcie chłodzenia ołowiu na powierzchni kąpieli gromadzi się piana srebronośna tak zwana "metaliczna", którą zdejmuje się dwukrotnie; po raz pierwszy gdy temperatura ołowiu wynosi około 420°C, a po raz drugi przy temperaturze ołowiu rzędu 360°C. Piana ta zawiera około 90% wagowych srebra. Po ściągnięciu drugiej partii piany srebronośnej ołów surowy chłodzi się dalej aż do temperatury 330°C. Po osiągnięciu tej temperatury ołów przepompowuje się do następnego kotła, pozostawiając w poprzednim tak zwaną "ubogą" pianę srebronośną, którą zalewa się świeżą porcją ołowiu. Proces odsrebrzania prowadzi się przez 8-12 godzin, a zużycie cynku wynosi zazwyczaj 1,0-2,0% w stosunku do ilości odsrebrzanego ołowiu.

Do przerobu uzyskanej w tym etapie procesu piany srebronośnej stosuje się następujące metody: wzbogacanie piany w mufli likwacyjnej, destylację wzbogaconej piany w piecach Faber de Four lub destylację próżniową. Uzyskany cynk z procesu destylacji zawraca się do procesu odsrebrzania ołowiu surowego, a stop poddaje się kupelacji i uzyskuje metal doré, który w następnej kolejności rafinuje się elektrolitycznie celem uzyskania czystego srebra.

Po procesie odsrebrzania w ołowiu pozostaje 0,6-0,8% wagowych Zn. Do odcynkowania tego ołowiu stosuje się następujące znane metody: utlenianie za pomocą powietrza lub pary wodnej, metodę Harrisa, destylację cynku w próżni oraz chlorowanie.

Proces utleniania cynku tlenem z powietrza prowadzi się zazwyczaj w temperaturze 800-900°C, a powstający żużel usuwa się z powierzchni topu kilka razy. Żużel ten zawiera 10-12% wagowych Zn. Odcynkowanie parą wodną odbywa się w temperaturze około 800°C, przy czym kąpiel ołowiową przysypuje się solami, aby zmniejszyć niepożądane utlenianie się ołowiu. Po zakończeniu procesu z powierzchni kąpieli zbiera się zgary, w skład których wchodzi tlenek cynku. Odcynkowanie ołowiu metodą Harrisa polega na działaniu wodorotlenku sodu na cynk. Proces prowadzi się przy intensywnym mieszaniu w temperaturze około 450-460°C. Utworzone na powierzchni kąpieli zgary ściąga się za pomocą czerpaka zawieszonego na suwnicy. Zgary te są mieszaniną ołowiu i cynkanu sodu.

Powszechnie stosowanym sposobem odcynkowania ołowiu jest próżniowe odcynkowanie przy użyciu aparatu dzwonowego. Uzyskiwany stopień odcynkowania tą metodą wynosi 90-95%. Otrzymany skondensowany cynk zawraca się do procesu odsrebrzania. Po usunięciu cynku ołów poddaje się

końcowej rafinacji utleniającej dla usunięcia pozostałych po przeprowadzonych operacjach zanieczyszczeń metalicznych oraz Sn, As i Sb, jeżeli przekraczają zawartości przewidziane normą jakościową. W tym celu do ołowiu w temperaturze 460°C, przy intensywnym mieszaniu kąpieli, wprowadza się azotan sodu i wodorotlenek sodu. Uzyskane zgary ściąga się z powierzchni kąpieli, a ołów przepompowuje się do kotła odlewniczego.

Niedogodnością znanego rozwiązania są trudności w odzyskaniu antymonu w postaci związków praktycznie użytecznych ze zgarów zawierających ten pierwiastek, a tworzących się podczas wstępnej rafinacji utleniającej ołowiu surowego. I tak prowadząc proces rafinacji według wariantu I i uzyskując "suche" zgary sodowe zawierające oprócz tlenków antymonu, cyny i arsenu także 50-70% ołowiu oraz 0,01-0,02% srebra, praktycznie nie ma możliwości odzyskania z nich antymonu, ponieważ zgary te przerabia się ponownie wraz z innymi materiałami ołowionośnymi na ołów surowy, ze względu na obecność w tych zgarach innych cennych pierwiastków, zwłaszcza srebra. Z kolei "mokre" zgary sodowe zawierające antymon, które uzyskuje się stosując II wariant wstępnej rafinacji utleniającej, wymagają przerobu hydrometalurgicznego, co związane jest z wysokimi nakładami inwestycyjnymi i koniecznością stosowania skomplikowanych obiegów wodnych.

Istota wynalazku polega na tym, że ołów surowy bezpośrednio po operacji głębokiego odmiedziowania poddaje się odsrebrzeniu i odcynkowaniu, natomiast rafinację utleniającą przeprowadza się jednokrotnie dopiero po uprzednim odsrebrzeniu i odcynkowaniu ołowiu stosując azotan sodowy w ilości 5,3 - 11,5 kg oraz wodorotlenek sodowy w ilości 2,3 - 2,8 kg na 1 Mg ołowiu, w wyniku czego uzyskuje się zgary antymonowo-sodowe zawierające wagowo 30-70% Pb, 2,5-17% Sb, 0,001-0,005% Ag. Zgary te miesza się z bezsrebrowym materiałem ołowionośnym, korzystnie takim, w którym ołów występuje w postaci siarczkowej lub siarczanowej, przy czym stosunek wagowy zgarów sodowych do bezsrebrowych materiałów ołowionośnych mieści się w granicach od 1 : 3 do 3 : 1, po czym mieszankę tę z dodatkiem reduktora, korzystnie koksiku, przetapia się w temperaturze 900 - 1300°C uzyskując ołów antymonowy, żużel odpadowy i pyły ołowionośne. Pyły te korzystnie zawraca się do procesu przetapiania zgarów antymonowo-sodowych. Jako bezsrebrowy materiał ołowionośny zawierający ołów w postaci siarczkowej lub siarczanowej stosuje się korzystnie materiały pochodzące z procesu przerobu złomu akumulatorowego.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie zgarów antymonowo-sodowych o wysokiej koncentracji w nich antymonu i odzyskanie tego pierwiastka w postaci ołowiu antymonowego, będącego dobrym materiałem wyjściowym do produkcji różnego rodzaju stopów Pb-Sb, przy czym przerób zgarów antymonowo-sodowych na ołów antymonowy prowadzi się w bardzo prosty sposób. Ponadto sposób według wynalazku powoduje skrócenie cyklu technologicznego rafinacji ogniowej, a jednocześnie wpływa na zwiększenie odzysku srebra z ołowiu surowego. Zaletą tego sposobu jest także możliwość zagospodarowania odpadowych materiałów ołowionośnych powstających w procesie hydrometalurgicznej przeróbki złomu akumulatorowego. Poniższy przykład bliżej objaśnia sposób według wynalazku.

Ołów surowy zawierający wagowo: 99,1% Pb, 0,0621% Ag, 0,48% Sb, 0,138% Cu topi się w kotle rafinacyjnym, podgrzewa do temperatury 500°C i w tej temperaturze intensywnie miesza kąpiel za pomocą mieszadła mechanicznego. W tym czasie na powierzchni ołowiu tworzą się zgary, tak zwane szlikry miedziowe, które po wysuszeniu ściąga się z powierzchni kąpieli. Szlikry te zawierające wagowo 68% Pb, 0,028% Ag, 3,31% Cu kieruje się do przerobu w procesie redukcyjnym na ołów surowy. Po zdjęciu suchych szlikrów ołów ochładza się do temperatury bliskiej jego krzepnięcia, to jest do temperatury 330°C. W trakcie chłodzenia ołowiu tworzą się zgary, tak zwane szlikry mokre, które są mieszaniną ołowiu i kryształów miedzi.

Po osiągnięciu temperatury 330°C ołów przepompowuje się do następnego kotła rafinacyjnego pozostawiając w poprzednim szlikry mokre. Do kotła ze szlikrami mokrymi wprowadza się świeżą partię ołowiu surowego i rozpoczyna proces od nowa, natomiast ołów przepompowany do następnego kotła, zawierający 0,0275% wagowych miedzi, poddaje się głębokiemu odmiedziowaniu za pomocą siarki elementarnej, którą wraz z galeną wprowadza się do ołowiu w temperaturze 330°C przy ciągłym mieszaniu kąpieli. Na 1 kg miedzi zawartej w ołowiu wprowadza się 1,1 kg

siarki. Po dodaniu siarki i wymieszaniu kąpieli ściąga się wytworzone szlikry miedziowe zawierające wagowo 70% Pb i 1,1% Cu. Szlikry te wprowadza się do kotła rafinacyjnego, w którym przeprowadza się wstępne odmiedziowanie. Odmiedziowany ołów surowy zawierający wagowo 0,0625% Ag, 0,0045% Cu, 0,450% Sb przepompowuje się do następnego kotła rafinacyjnego. Po napełnieniu kotła ołowiem dodaje się cynk wtórny w gatunku ZW-97,5 w ilości 1,0% w stosunku do masy ołowiu znajdującego się w tym kotle. Całość intensywnie mieszając podgrzewa się do temperatury 590°C. Po około 40 minutach z powierzchni kąpieli ściąga się pianę srebronośną, tak zwaną pylistą, zawierającą wagowo 58% Pb, 0,14% Ag, 0,16% Cu, 0,2% Sb. Po usunięciu piany "pylistej" zawartość kotła schładza się, przy czym w trakcie chłodzenia na powierzchni ołowiu gromadzi się piana srebronośna "metaliczna", którą ściąga się dwukrotnie; po raz pierwszy w temperaturze 420°C, a następnie w temperaturze 360°C. Ściągniętą pianę srebronośną zawierającą wagowo 81,5% Pb, 1,3% Ag, 11,06% Zn kieruje się do procesu likwacji, natomiast ołów chłodzi się dalej aż do temperatury 330°C. W tej temperaturze ołów przepompowuje się do następnego kotła nie usuwając reszty piany srebronośnej, którą następnie zalewa się nową porcją ołowiu surowego przeznaczonego do odsrebrzania, natomiast odsrebrzony ołów zawierający wagowo 0,0013% Ag, 0,45% Sb, 0,63% Zn poddaje się operacji odcynkowania przy użyciu wodorotlenku sodu, który dodaje się w ilości 2,3 kg w przeliczeniu na 1 Mg ołowiu znajdującego się w kotle rafinacyjnym. Całość podgrzewa się do temperatury 460°C intensywnie mieszając kąpiel, po czym ściąga się zgromadzone na powierzchni zgary cynkowo-sodowe. Zgary te zawierające wagowo 23,9% Pb, 54,6% Zn kieruje się jako komponent wsadowy na maszynę spiekalniczą DL.

Po ściągnięciu zgarów cynkowo-sodowych w tym samym kotle prowadzi się utlenianie zawartych w ołowiu surowym antymonu, cyny i arsenu. W tym celu do kotła wprowadza się wodorotlenek sodu w ilości 2,8 kg na 1 Mg ołowiu znajdującego się w kotle, a po stopieniu się wodorotlenku sodowego kąpiel intensywnie miesza się i dodaje azotan sodowy w ilości 11,5 kg na 1 Mg ołowiu, przy czym azotan sodu dodaje się porcjami po 50 kg. Po dodaniu niezbędnej ilości $NaNO_3$ i wymieszaniu kąpieli utworzone zgary antymonowo-sodowe ściąga się z powierzchni. Zgary te zawierają wagowo 47,2% Pb, 8,2% Sb oraz śladowe ilości srebra, a uzyskany po tej operacji ołów rafinowany jest w gatunku PbO. Następnie zgary antymonowo-sodowe miesza się z frakcją szlamistą z procesu hydrometalurgicznego przerobu złomu akumulatorowego w stosunku wagowym 2,3:1, przy czym frakcja szlamista zawiera wagowo 72% Pb, 0,54% Sb, 15% H_2O. Tak przygotowaną mieszankę wprowadza się do pieca obrotowo-wahadłowego, dodając 5,4% wagowych koksiku. Przetop zgarów prowadzi się w temperaturze 1000°C w czasie 3 godzin. Po upływie tego czasu top będący mieszaniną ołowiu antymonowego i żużla przelewa się z pieca do kadzi odstojowej, gdzie następuje rozfrakcjonowanie żużla od metalu oraz ich chłodzenie. Po ochłodzeniu zawartości kadzi do temperatury 400°C przez dolny otwór w kadzi odlewa się metal do form, a żużel usuwa się po całkowitym zakrzepnięciu. Pyły powstające w trakcie procesu kieruje się jako materiał zwrotny do następnego wytopu.

W wyniku redukcyjnego przetopu mieszaniny zgarów antymonowo-sodowych z frakcją szlamistą złomu akumulatorowego uzyskuje się ołów antymonowy zawierający wagowo 92% Pb i 6,6% Sb, żużel odpadowy zawierający 1,4% Pb i 0,11% Sb oraz pyły o zawartości 33,6% Pb i 0,6% Sb.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ogniowej rafinacji ołowiu surowego z równoczesnym odzyskiem antymonu, obejmujący odmiedziowanie ołowiu surowego, odsrebrzanie za pomocą cynku, odcynkowanie oraz rafinację utleniającą przy użyciu azotanu sodowego i wodorotlenku sodowego, znamienny tym, że ołów surowy bezpośrednio po operacji głębokiego odmiedziowania poddaje się odsrebrzeniu i odcynkowaniu, natomiast rafinację utleniającą przeprowadza się jednokrotnie po uprzednim odsrebrzeniu i odcynkowaniu ołowiu stosując azotan sodowy w ilości 5,3 - 11,5 kg oraz wodorotlenek sodowy w ilości 2,3 - 2,8 kg na 1 Mg ołowiu, a uzyskane zgary antymonowo-sodowe zawierające wagowo 30 - 70% Pb, 2,5 - 17% Sb i 0,001 - 0,005% Ag miesza się z bezsrebrowym materiałem ołowionośnym, przy czym stosunek wagowy zgarów antymonowo-sodowych do bezsrebrowych materiałów ołowionośnych mieści się w zakresie od 1:3 do 3:1, po czym mieszankę tę z dodatkiem reduktora,

korzystnie koksiku, przetapia się w temperaturze 900-1300°C uzyskując ołów antymonowy, żużel odpadowy i pyły ołowionośne, które korzystnie zawraca się do procesu przetapiania zgarów antymonowo-sodowych.

2. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że zgary antymonowo-sodowe miesza się z bezsrebrowym materiałem ołowionośnym, w którym ołów występuje w postaci siarczkowej lub siarczanowej.

3. Sposób według zastrz.2, z n a m i e n n y t y m, że jako bezsrebrowy materiał ołowionośny stosuje się materiały pochodzące z procesu przerobu złomu akumulatorowego.

Zakład Wydawnictw UP RP. Nakład 100 egz.
Cena 3000 zł