

Jerzy KOWALCZYK

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej (Wrocław 50370)

HYDROMETALURGICZNA METODA OTRZYMYWANIA OŁOWIU Z PYŁÓW I SZLAMÓW OŁOWIONOŚNYCH LGOM

Streszczenie. Przedstawiono wyniki laboratoryjnych badań nad hydrometalurgicznym odzyskiem ołowiu z pyłów ołowionośnych LGOM. Metoda oparta jest na:

- a) utlenianiu siarczków metali zawartych w pyłach (szlamach) powietrzem lub roztworami siarczanu żelazowego,
- b) odmyciu rozpuszczalnych siarczanów roztworami kwasu siarkowego oraz konwersji nierozpuszczalnego siarczanu ołowianego do węglanu,
- c) rozpuszczeniu węglanu ołowianego w kwasie fluorokrzemowym i elektrolitycznym wydzieleniu czystego ołowiu.

1. Wstęp

Pełne wykorzystanie polimetalicznych rud miedzi z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM), a w szczególności powstających półproduktów i odpadów, było i jest problemem istotnym zarówno z naukowego, jak i ekonomicznego punktu widzenia [8]. W gazach i pyłach powstających przy hutniczej przeróbce koncentratów miedzi zawarte są znaczne ilości takich metali, jak: ołów, cynk, molibden, ren, arsen, selen, tellur i tylko niektóre z nich są odzyskiwane. Ilości pyłów są znaczne i tzw. pyłów ołowionośnych powstaje około 50 tys. Mg rocznie. W zależności od stosowanej technologii hutniczej mają one różny skład chemiczny i fizyczny. W tabeli 1 podano skład pyłów szybowych i konwertorowych.

Badania nad odzyskiem ołowiu z pyłów szybowych i konwertorowych były prowadzone w wielu ośrodkach naukowych [2-10] i aktualnie stosowana jest technologia hutnicza (w piecach Dörschla) pozwalająca na odzysk około 30% ołowiu, a z pyłów wtórnych pewnej ilości renu metodą hydrometalurgiczną. Problem opracowanie lepszej alternatywnej technologii jest w dalszym ciągu sprawą otwartą.

Tabela 1

Skład chemiczny pyłów (szlamu) z hut miedzi LGOM (w %), 2

Rodzaj pyłu	Pb	Zn	Cu	C _{og}	C _{org}	S _{og}	S _{SO₄}	As	Fe	Re
Pył szybowy (szlam zawiera ~30% H ₂ O)	40	6	4	12	10	11	0,3	1,2	1	0,01
Pył konwertorowy	45	4	1,5	-	-	9,5	9,3	0,8	0,7	0,001

2. Cel pracy

Celem pracy było zbadanie (w skali laboratoryjnej) możliwości otrzymania ołowiu z pyłów (szlamów) szybowych metodami polegającymi na utlenieniu siarczków do siarczanów, konwersji siarczanu ołowiowego do węglanu ołowiaowego oraz elektrolitycznym wydzieleniu czystego ołowiu z roztworów fluorokrzemianu ołowiaowego.

3. Część doświadczalna

Próbki pyłów szybowych (suchych i mokrych) pobrano z bieżącej produkcji HM Głogów. Próbki poddano analizie chemicznej i rentgenograficznej. Głównym składnikiem pyłu szybowego jest siarczek ołowiu, siarczki miedzi i cynku, którym towarzyszy około 10-15% substancji węglopodobnych (smolistych), a w szlamie mokrym około 30% wody. Skład chemiczny przebadanych pyłów szybowych jest zbliżony do danych z tabeli 1.

Próbki suchych pyłów poddawano operacjom prażenia utleniającego w elektrycznym piecu muflowym, a operacje roztworowe prowadzono w dwuszyjnej kolbie szklanej (wyposażonej w mieszadło mechaniczne) zanurzone w cieczy grzejnej w termostacie o regulowanej temperaturze. Elektrolityczne wydzielenie ołowiu prowadzono przy użyciu elektrolizera laboratoryjnego EP-4, katodą był pręt ołowiu, anodą płytka grafitowa (temperatura 310-315 K). Ołów w formie siarczanowej oznaczano kompleksometrycznie (wobec oranżu keylenolowego) po rozтворzeniu w octanie amonowym. Czystość ołowiu metalicznego oznaczano półilościowo metodą spektrograficzną (spektrograf PGS-2).

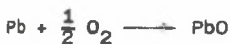
3.1. Utlenianie pyłów szybowych powietrzem

Przebieg utleniania siarczków ołowiu, cynku, miedzi oraz substancji węglopodobnych zawartych w pyłach szybowych jest zależny od temperatury, w której proces jest prowadzony.

W temperaturach 600-850 K przebiegają głównie reakcje:



w temperaturach wyższych:



oraz szereg reakcji wtórnych:



Zawsze jednak pierwotnym produktem utleniania siarczku ołowiu jest jego siarczan. Ponadto zagadnienie utleniania siarczku ołowiu jest dodatkowo komplikowane przez obecność innych siarczków i substancji węglopodobnych. Również istotna (dla technologii) jest szybkość procesu utleniania.

Równolegle z procesem utleniania siarczków zachodzi proces utleniania (wypalania) substancji węglopodobnych. Optymalną temperaturę utleniania pyłów była temperatura około 800 K.

Proces utleniania siarczków w tej temperaturze jest stosunkowo powolny i pełne utlenienie wymaga ponad 20 godzin. Podwyższenie temperatury utleniania jest bardzo niekorzystne. Dochodzi do zapalania się pyłów i wydzielania dwutlenku siarki, a otrzymany produkt jest mieszaniną siarczanów, tlenków i metalicznego ołowiu, co uniemożliwia jego dalszą hydrometalurgiczną przeróbkę. Otrzymane utlenione pyły szybowe nie zawierały siarczków oraz substancji węglopodobnych oraz 46,3% Pb, 7,9% Zn, 4,6% Cu (głównie w formie siarczanów). Utlenianie pyłów szybowych powietrzem jest procesem dość łatwym do prowadzenia w skali laboratoryjnej (periodycznej), ale trudnym do opanowania w skali przemysłowej [3].

3.2. Utlenianie pyłów (szlamów) szybowych roztworami siarczanu żelazowego

Utlenianie siarczku ołowiu zawartego w szlamach (pyłach) szybowych za pomocą roztworów siarczanu żelazowego jest szczególnie istotne ze względu na łatwość powiększania skali badań. Zasada procesu oparta jest na reakcji chemicznej.



Równocześnie przebiegają procesy utleniania i rozpuszczania innych siarczków metali zawartych w utlenianej mieszaninie.

Wykonane badania pozwoliły na określenie optymalnych parametrów prowadzenia procesu. Dla temperatury: 370 K; stosunek: faza wodna/faza stała = 8:1, stężenie siarczanu żelazowego 500 kg/m³, czas utleniania powyżej 4 godzin.

Przedłużenie czasu utleniania prowadzi do podwyższenia wydajności utleniania. Analogiczne badania wykonano dla szlamów mokrych uzyskując nieco niższe wydajności utleniania siarczków. Niektóre wyniki podano w tabeli 2. Uzyskano około 80% utlenienia siarczku do siarczanu ołowiu. Po operacji utleniania rozdzielił fazy zachodzi bardzo dobrze i do odmycia resztek roztworu utleniającego (FeIII) od osadu wystarczają niewielkie ilości wody.

Tabela 2

Utlenianie PbS zawartego w pyłach (szlamach) szybowych roztworem siarczanu żelazowego

Lp.	Ilość pyłu (g)	Ilość Fe ₂ (SO ₄) ₃ (g)	Ilość H ₂ O (g)	Czas reakcji (h)	Temperatura (k)	% PbS utlenianego do PbSO ₄
1	10	20	160	3	368	66
2	10	40	80	3	368	79
3	10	40	160	3	368	80
4	10	50	50	2	368	56
5	30	80	160	2	368	80
6	10 (szlamy mokre)	40	80	2	368	83
7	20	70	150	2	363	66
8	20	70	150	4	363	75
9	20	50	150	4	363	65

3.3. Przeróbka szlamów ołowionośnych zawierających ołów w postaci siarczanowej

W wyniku utleniania szlamów (pyłów) szybowych powietrzem lub roztworami soli żelazowych ołów siarczkowy przechodzi w inną trudno rozpuszczalną sol, tj. siarczan (PbSO_4). W takiej samej postaci występuje ołów w pyłach konwertorowych.

Znanych jest wiele hydrometalurgicznych metod przeróbki takiego surowca ołowionośnego [1-10].

Przemyte (rozcieńczonym kwasem siarkowym) utlenione szlamy ołowionośne poddawane są konwersji siarczanu ołowianego do węglanu ołowianego za pomocą roztworów węglanu amonowego.



Reakcja przebiega szybko również w temperaturze pokojowej. Eksperymentalne wyniki reakcji konwersji podano w tabeli 3.

Tabela 3

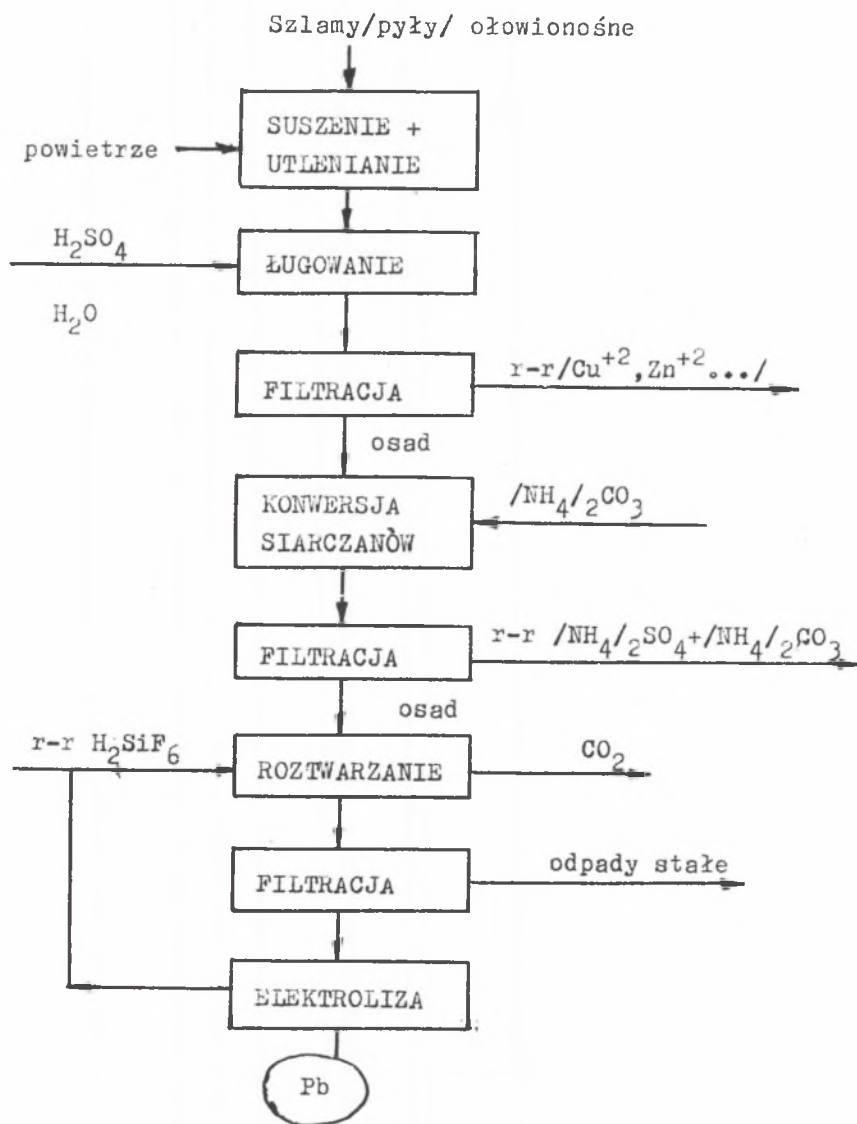
Konwersja PbSO_4 zawartego w utlenionych pyłach szybowych (73,3% PbSO_4) do węglanu ołowianego

Lp.	Ilość pyłu (g)	Ilość $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ (g)	Ilość H_2O (g)	Czas reakcji (h)	Temperatura (K)	% przemiany w PbCO_3
1	10	20	50	1	373	98
2	5	5	50	2	373	97
3	5	5	100	2	373	96
4	5	5	100	10	293	94
5	5	5	100	24	293	98
6	5	5	100	2	293	86

Węglan ołowiany łatwo rozpuszcza się w roztworach kwasu fluorokrzemowego.



Roztwory zawierające ołów w postaci łatwo rozpuszczalnego fluorokrzemianu ołowianego po oddzieleniu od nierozpuszczalnej pozostałości poddawane są operacji elektrolizy zgodnie ze znaną (i stosowaną w skali przemysłowej) metodą [11]. Wydajność prądowa wynosiła około 90%. Produktem jest metaliczny ołów o wysokim stopniu czystości 99,99%.



Rys. 1. Schemat odzysku ołowiu z pyłów (szlamów) ołowionośnych hutnictwa miedzi LGOM

Fig. 1. The diagram of lead recovery process from dusts of LGOM copper metallurgy

W tabeli 4 podano wyniki półilościowej analizy spektralnej próbek ołowiu. Przytoczone wyniki analityczne dokumentują wysoką czystość ołowiu otrzymanego na drodze węglanowo-fluorokrzemianowej.

Zaproponowana metoda (rys. 1) może być z równym powodzeniem stosowana do przeróbki pyłów konwertorowych.

Tabela 4

Zawartość metali w ołowiu elektrolitycznym

Pierwiastek	Cu	Ag	Bi	Sb	Fe	Zn	As	Sn	Tl	Si
Zawartość %	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-1}

4. Wnioski

Przedstawione wyniki prac laboratoryjnych nad wydzieleniem ołowiu z pyłów i szlamów ołowionoonych powstających przy przerobieniu rud miedzi LGOM potwierdzają perspektywiczność trzystopniowej technologii odzysku ołowiu:

1. Siarczanującego utleniania siarczków metali zawartych w pyłach (szlamach) powietrzem (temperatura około 800 K) lub roztworami siarczanu żelazowego (temperatura około 370 K).

2. Odmycia z utlenionych szlamów (pyłów) rozpuszczalnych związków roztworami kwasu siarkowego oraz konwersji zawartego w osadzie siarczanu ołowianego do węglanu ołowianego.

3. Rozpuszczenia węglanu ołowianego w roztworze kwasu fluorokrzemowego i elektrolityczne wydzielenie ołowiu z roztworu.

LITERATURA

- [1] Łętowski F., Podstawy hydrometalurgii, WNT, Wrocław 1975.
- [2] Zaczekowski S., Weiss P., Przerób pyłów ołowionoonych z hutnictwa miedzi, Sympozjum Naukowo-Techniczne Nowoczesna Metalurgia, t. I, 192-207, 1974.
- [3] Leśniak A i in., Opracowanie ciągłej metody przerobu siarczkowych i tlenkowych surowców ołowionoonych na ołów surowy, Sprawozdanie z I etapu pracy, Instytut Metalurgii Politechniki Śląskiej, Katowice 1977.
- [4] Szymański J. i in., Patent PRL 92675 (1977).
- [5] Szymański J. i in., Patent PRL 86007 (1976).

- [6] Krupka D. i in., Patent PRL 88552 (1977).
- [7] Kowalczyk J. i in., Zbadanie możliwości hydrometalurgicznego wyodrębnienia ołowiu z pyłów otrzymanych przy hutniczej przeróbce rud miedzi, Raporty Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rządskich Politechniki Wrocławskiej, R 59/75, Wrocław 1975.
- [8] Walkowiak W. i in., Podstawy i stan wiedzy w zakresie racjonalnej i bezodpadowej gospodarki w hutnictwie miedzi PRL, *ibid.*, S 17/82, Wrocław 1982.
- [9] Mulał W. i in., Badania laboratoryjne nad odzyskiem metali z pyłów sztabowych i konwertorowych metodami hydrometalurgicznymi, *ibid.*, S 18/82, Wrocław 1982.
- [10] Shamsuddin M., *J. Met.*, **38**(2), 24-31 (1986).
- [11] Mantell C.L., *Electromechanical Engineering*, Mc Graw-Hill, New York 1960.

Recenzent: Doc. dr inż. Stanisław Wolff

Wpłynęło do Redakcji 3.03.1988 r.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СВИНЦА
ИЗ СВИНЦЕНОСНОЙ ПЫЛИ И ШЛАМОВ ЛГОМ

Р е з ю м е

Представлены результаты исследований по получению свинца из свинценосной пыли ЛГОМ гидрометаллургическим методом. Процесс основан на: а) окислении сульфидов металлов, содержащихся в шламах воздухом или растворами сериокислого железа III; б) выщелачивании растворимых сульфидов серной кислотой и конверсии нерастворимого сульфата свинца до карбоната; в) растворении карбоната свинца во фторокремнистой кислоте и получении металлического свинца методом электролиза.

HYDROMETALLURGICAL METHOD OF LEAD RECOVERY FROM LGOM
PLUMBIFEROUS DUSTS AND SLIMES

S u m m a r y

Laboratory results of the research on lead hydrometallurgical recovery from LGOM plumbiferous dusts have been shown. The method is based on: a) oxidation of metal sulphides by air (800 K) or ferric sulphate solutions, b) leaching of soluble sulphates with sulphuric acid and conversion of insoluble lead sulphate to carbonate, c) dissolving of lead carbonate in fluorosilicic acid solution and pure lead electrolytic recovery.