



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 114 200** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК<sup>6</sup> **C 22 B 7/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 96122940/02, 03.12.1996

(46) Дата публикации: 27.06.1998

(56) Ссылки: **Металлургия свинца. Чижиков Д.М. - М.: - 1994. Цветная металлургия. - 1994, N 2. Авторское свидетельство НРБ N 19286, кл. C 22 B 7/02, 1978.**

(71) Заявитель:

**Институт металлургии Уральского отделения РАН**

(72) Изобретатель: **Казанцев Г.Ф.,**

**Барбин Н.М., Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.**

(73) Патентообладатель:

**Институт металлургии Уральского отделения РАН**

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ СВИНЦА, СОДЕРЖАЩИХ СУРЬМУ, ОЛОВО И МЕДЬ

(57) Реферат:

Использование: для переработки свинцовых отходов, содержащих сурьму, олово и медь, например, съёмов огневого рафинирования свинца (абцуги, шликеры), пылей и кеков конвертирования черновой меди. Способ включает загрузку отходов и углеродистого восстановителя в расплав солей щелочных и щелочноземельных металлов, последовательное восстановление с получением сплава на основе свинца, при этом суммарное содержание свинца, сурьмы, олова и меди в расплаве поддерживают в пределах 28-38 мас.%, а при достижении содержания меди 20-21% загрузку прекращают, добавляют 25-30% восстановителя от весовой доли тяжелых цветных металлов в расплаве и плавят до

снижения концентрации меди в карбонатном расплаве 1-2%. Полученный сплав охлаждают до 380-400°C при непрерывном съеме богатого медью сплава. Для получения свинцового сплава с низким содержанием меди загружают отходы и пыль шахтных печей в соотношении 1:1. Способ обеспечивает упрощение технологии переработки отходов, высокое извлечение ценных компонентов в получаемый сплав, позволяет за одну стадию полностью извлечь сурьму, олово и медь в свинцовый сплав, уменьшить в 30-50 раз количество шлаков в свинцовый сплав, уменьшить в 30-50 раз количество шлаков и получить черновой свинец и сплав на основе меди, пригодный для получения баббитов и бронз, 2 з.п. ф-лы, 4 табл.

RU 2 114 200 C1

RU 2 114 200 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 114 200** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 22 B 7/00**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96122940/02, 03.12.1996

(46) Date of publication: 27.06.1998

(71) Applicant:  
**Institut metallurgii Ural'skogo otdelenija RAN**

(72) Inventor: **Kazantsev G.F.,  
Barbin N.M., Moiseev G.K., Vatolin N.A.**

(73) Proprietor:  
**Institut metallurgii Ural'skogo otdelenija RAN**

(54) **METHOD FOR PROCESSING LEAD WASTES CONTAINING ANTIMONY, TIN AND COPPER**

(57) Abstract:

FIELD: processing of lead wastes containing antimony, tin and copper, for example, dross of fire refining of lead, dusts and cakes of blister copper converting. SUBSTANCE: method includes loading of wastes and carbon reducer into melt of salts of alkali and alkali-earth metals, successive reduction with production of lead-base alloy with total content of lead, antimony, and copper in melt maintained within 28-38 wt.%. When content of copper reaches 20-21%, loading is discontinued and reducer in the amount of 25-30% of weight of heavy nonferrous metals in melt is added, and melting is continued

up to reduction of copper concentration in carbonate melt down to 1-2%. Obtained alloy is cooled down to 380-400 C with continuous removal of alloy rich in copper. For production of lead alloy with low content of copper, wastes and dusts of shaft furnaces are loaded in ratio of 1:1. EFFECT: simplified method of wastes processing; high recovery of valuable components in obtained alloy; provision for one stage of processing to fully withdrawn antimony, tin and copper in lead alloy; reduction of number of slags and production of black lead and copper-base alloy suitable for production of babbitt and bronze. 3 cl, 4 tbl

RU 2 1 1 4 2 0 0 C 1

RU 2 1 1 4 2 0 0 C 1

Способ относится к цветной металлургии, в частности к способам переработки отходов свинца, содержащих сурьму, олово и медь, например съемов огневого рафинирования свинца (абцуги, шликеры), пылей и кеков черновой меди.

Известен способ плавки шлаков, содержащих сурьму, олово и медь, в шахтных печах, при этом медь и часть олова переходят в штейн [1].

Известен способ переработки свинцово-оловянных кеков, содержащих медь, гидрометаллургическим методом с электролитическим выделением свинца [3].

Недостатком такого способа является многоступенчатость (двухстадийная промывка исходного кека, выщелачивание в растворе трилона Б, отмывка и сушка оловянного остатка, электрорегенерация растворителя с получением губчатого свинца, утилизация промвод), получение только полупродуктов, сложный процесс электролиза и наличие большого количества токсичных промывных вод.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ переработки конвертерных пылей [3], в котором шихта, составленная из конвертерной пыли (примерно половина порции), натриевой щелочи и восстановителя, подвергается плавке; к расплаву добавляется оставшаяся часть порции конвертерных пылей (без добавки флюса и восстановителя). При этом извлечение составляет 92 - 99%; в оставшемся щелочном шлаке концентрируется мышьяк, индий и другие металлы.

В приведенном примере показано: конвертерная пыль в количестве 2500 кг, имеющая состав, мас. %: свинец - 60,5, медь - 1,61, мышьяк - 3,35, цинк - 1,12, сурьма - 1,77, сера - 8,10, железо - 0,51, серебро - 121 г/т, индий - 87 г/т подвергается плавке с 1250 кг NaOH и 400 кг кокса в коротко-барабанной печи, после чего к расплаву добавляют еще 2500 кг пылей. В результате плавки получают 3000 кг черного свинца, содержащего 95,55 свинца и 3300 кг шлака. После промывки шлака водой содержание индия в твердом остатке составляет 337 г/т. Указанный способ имеет следующие недостатки:

- применяется дорогая щелочь, кроме того, при температурах 800 - 900°C она летит и сильно разъедает футеровку печи;
- достаточно большое количество потерь свинца - в приведенном примере - 5,2%;
- не извлекаются сурьма, медь и олово в отдельный продукт;
- получается больше количество шлаков, и необходима громоздкая схема его переработки.

Цель данного изобретения состоит в упрощении способа переработки отходов, повышении извлечения ценных компонентов в полученный сплав, уменьшении количества отходов, т. е. за одну стадию полностью извлечь сурьму, олово и медь в свинцовый сплав, уменьшить в 30-50 раз количество шлаков и получить черновой свинец и сплав на основе меди, пригодный для получения баббитов и бронз.

Поставленная цель достигается тем, что в способе переработки отходов свинца, содержащих сурьму, олово и медь,

включающем загрузку исходной шихты из отходов и углеродистого восстановителя в расплав солей щелочных щелочноземельных металлов, расплавление с последовательным восстановлением их углеродсодержащим восстановителем с получением сплава на основе свинца, согласно изобретению при восстановлении суммарное содержание свинца, сурьмы, олова и меди в расплаве поддерживают в пределах 28 - 38 мас.%, а при достижении содержания меди 20 - 21% загрузку шихты прекращают, добавляют 25 - 30% восстановителя от весовой доли тяжелых цветных металлов в расплаве и плавят до снижения концентрации меди в карбонатном расплаве 1 - 2%, после чего цикл повторяют. Полученный сплав охлаждают до 380 - 400°C при непрерывном съеме богатого медью сплава. Для получения свинцового сплава с низким содержанием меди загружают отходы и пыль шахтных печей в соотношении 1:1.

Отходы свинца загружают вместе с восстановителем или попеременно один за другим, например, с древесным углем, нефтяным коксом в расплав карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов и процесс ведут при непрерывном восстановлении свинца и примесей до накопления суммы всех тяжелых металлов (свинца, сурьмы, олова и меди) 28 - 38% от массы солевого расплава, при накоплении в нем меди 20 - 21% загрузку сырья прекращают, добавляют 25-30% углерода от массовой доли тяжелых цветных металлов и восстановление ведут до снижения концентрации меди в расплаве 1 - 2%, после чего цикл повторяют, т. е. снова загружают отходы свинца и восстановителя. Для снижения меди в получаемом сплаве вместе с окисленными отходами свинца, содержащими олово, сурьму и медь, загружают пыль шахтных печей в соотношении 1 : 1 по массе.

Для получения сплава с наименьшим содержанием примесей олова, меди и сурьмы, т. е. для восстановления преимущественно свинца, плавку ведут при температуре ниже 950°C и содержании углерода в шихте не более 6-8% от веса отходов до накопления суммы тяжелых цветных металлов 28-38% и содержании меди в расплаве 20-21%, после чего свинцовый сплав удаляют из печи, а в расплав добавляют 25-30% углерода от весовой доли тяжелых цветных металлов и процесс ведут до снижения концентрации меди в расплаве 1 - 2%.

После извлечения богатого сурьмой, оловом и медью свинцового сплава из печи его медленно охлаждают с 950 - 980°C до 380 - 400°C при непрерывном удалении медных съемов. При этом получают съемы, содержащие 40 - 50% меди, а олова и сурьмы - 15-25% каждого, которые являются пригодным сплавом для получения баббитов и бронз.

Оставшийся сплав содержит по 0,5 - 3,0% меди, олова и сурьмы и является типичным черновым свинцом, пригодным для получения марочных сплавов свинца.

При достижении более 38% содержания тяжелых цветных металлов в ванне расплава солей образуется тугоплавкий осадок, который экранирует поверхность металла, резко увеличивает сопротивление расплава.

Сила тока при этом снижается, начинается быстрое замерзание расплава, и процесс расстраивается, то же самое получается при содержании меди свыше 21%. В случае накопления суммы всех тяжелых цветных металлов менее 28% при прекращении подачи сырья и восстановлением с избытком восстановителя получается более бедный по меди, олову и сурьме сплав, не пригодный для получения баббитов и бронз, кроме того, увеличивается расход энергии и снижается производительность.

В случае добавления углерода ниже 25% олово, сурьма и медь восстанавливаются не полностью, получается бедный сплав по этим металлам, и в расплаве солей остается медь на уровне 5-10%, что не позволяет получить бедный по примесям сплав свинца при последующей загрузке сырья. При добавлении углерода выше 30% наряду с восстановлением свинца, олова, меди и сурьмы происходит разложение расплава карбонатов, а также излишнее горение углерода на поверхности расплава, что ухудшает показатели процесса за счет увеличения расхода угля и солей.

Преимущество указанного способа в том, что процесс осуществляется в одну технологическую стадию восстановления цветных металлов. Отсутствует сложная подготовка сырья к плавке (окомкование, спекание и т.д.), получается два продукта - черновой свинец и подготовительный сплав, богатый сурьмой, оловом и медью. Практически отсутствуют шлаки (20 - 30 кг на 1 т свинца вместо 1100 кг в прототипе). Не требуется гидromеталлургической обработки шлаков и вообще воды. Все тяжелые цветные металлы нацело извлекаются. Количество возгонов уменьшается на 2 - 3 порядка.

Новым в данном процессе является:

- загрузка твердых отходов и восстановителя в жидкий расплав карбонатов;
- восстановление свинца и других тяжелых цветных металлов в солевом расплаве и их полное осаждение в свинцовый сплав;
- один из вариантов предусматривает получение свинцового сплава, бедного по содержанию олова, сурьмы и меди, его извлечение из печи с одновременным накоплением сурьмы, меди и олова в расплаве солей, их дальнейшее восстановление и осаждение в остаток бедного сплава на дне агрегата;
- другой вариант предусматривает получение бедного по меди сплава за счет шихтовки окисленных богатых по сурьме, олову и меди отходов с богатыми по свинцу и бедными по другим тяжелым цветным металлам пылями от шахтных печей.

Сочетание восстановления отходов на богатый комплексный сплав и его ликвидация с получением богатых съемов и обычного черного свинца без потребления дополнительной энергии позволяет получить два продукта, повысить извлечение всех ценных компонентов, особенно меди и олова, которые при других способах терялись частично или полностью.

Пример 1. В печь сопротивления Таммана устанавливали тигель из окиси бериллия с внутренними размерами:  $\varnothing$  38 мм и высота 80 мм, загружали и наплавляли 100 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 50 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , нагревали до 950°C и в пять приемов загружали смесь, состоящую

из 50 г свинцовой пыли и 10 г углерода в виде древесного угля.

Состав пыли, мас. %: свинец - 30,76, сурьма - 0,32, олово - 7,39 и медь - 1,89, остальное - влага, летучие вещества.

Температуру в печи поддерживали 957 °С, время выдержки - 1 ч. 29 мин. Тигель извлекали из печи и содержимое выливали в изложницу, охлаждали и взвешивали плав солей и королек свинцового сплава.

Извлечено 13,8 г свинцового сплава, 134,3 г плав солей.

Состав сплава, мас. %: свинец - 66,28, сурьма - 0,89, олово - 14,37, медь - 2,8, цинк - 0,98, железо - 0,27.

Состав плав, мас. %: свинец - 3,04, сурьма - 0,043, мель - 0,2-0,3, цинк - 1,3, железо - 0,14. Извлечение в металл всех тяжелых цветных металлов - 69%. В другом опыте при выдержке 2 ч 55 мин извлечение составило 86%, а при увеличении количества восстановителя - до 98,5%. При этом плав солей можно использовать для

восстановления новой порции сырья.

Пример 2. В тигле из окиси бериллия наплавляли 50 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 25 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . В расплав солей в 4 приема загружали смесь: 20 г окисленных отходов свинца, 20 г пыли шахтных печей и 5 г древесного угля. Плавку проводили при температуре 1080°C в течение 1 ч.

Состав окисленных отходов, мас. %: свинец - 56,0, сурьма - 5,5, олово - 3,9, медь - 6,6.

Состав пыли шахтных печей, мас. %: свинец - 61,76, сурьма - 0,34, олово - 0,75, медь - 0,14, цинк - 0,26.

Получено после плавки свинцового сплава 24,5 г, солей - 54,7 г. Извлечение всех металлов в сплав составило 90,7% против 87,78 в прототипе, при этом загружено 2,4 г в 1 см<sup>3</sup> солей в час против 0,5 г в предыдущем опыте.

Состав полученного сплава, мас. %: свинец - 91,14, сурьма - 3,57, олово - 1,97, медь - 3,27, цинк - 0,0029, железо - 0,047. В случае непрерывного процесса извлечение всех цветных металлов - 98-99%.

Таким образом, показана возможность совместного восстановления окисленных отходов с высоким содержанием сурьмы, олова и меди (в сумме 16%) и бедных по примесям пылей шахтных печей. Получается черновой свинец с низким содержанием меди и других примесей. Вместе с тем за короткое время извлекается свыше 90% всех цветных металлов при небольшом количестве восстановителя, резко возрастает производительность агрегата (в 4-5 раз).

Пример 3. В электрической печи сопротивления мощностью 1000 кВт с проводящей подиной площадью 0,48 м<sup>2</sup> и графитовым электродом, который с помощью подъемника может двигаться вверх-вниз, наплавляли 320 кг карбонатов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в массовом соотношении 3:1. Расплав нагревали до 950°C, загружали 400 кг свинцового сплава для создания "болота" на дне плавильного агрегата. В печь загружали окисленные отходы свинца состава, мас. %: свинец - 58,2-64,7, сурьма - 5,5-7,9, олово - 3,9-5,1, медь - 0,6-11,6, железо - 1,78-6,1, одновременно загружали восстановитель в виде древесного угля

крупностью 30 мм. Загрузку вели порциями 15-25 кг отходов через 15-20 мин и 2-3 кг древесного угля в промежутках между загрузками сырья.

За 12 дней выплавлено 12,3 т сплава свинца, содержащего, мас. %: свинца - 75-87,3, сурьмы - 6,17-10,44, олова - 2,0-7,72, меди - 1,1-7,57, железа, висмута, цинка, серы, мышьяка от 0,001 до 0,08 каждого. Одновременно в момент выливки брали пробы расплава солей на содержание цветных металлов. Всего загружено в печь 17,73 т сырья, снято в виде металлизированного осадка 740 кг солей, которые направляли в шахтную печь.

Извлечение металлов представлено в табл. 1

Расходные коэффициенты при переработке сложных окисленных отходов представлены в табл. 2

Процесс восстановления сложного окисленного сырья условно делится на 3 периода (табл. 3).

1 период - накопление сурьмы, олова, меди в расплавах карбоната и восстановлении всех составляющих равномерно.

В этот период содержание свинца, олова, сурьмы и меди в расплаве солей поднималось по плавкам и также росло содержание их в сплаве.

2 период - обеднение. В этот период сырье не загружалось, и олово, сурьма и медь уходили в сплав на дне агрегата.

3 период - после обеднения с низким содержанием олова сурьмы и меди в расплавах солей. Загружается сырье и восстановитель, свинец, сурьма и олово восстанавливается равномерно, медь восстанавливается в меньшей степени 0,5 - 1 сут.

В промышленной печи показана возможность переработки богатых по содержанию меди, олова и сурьмы отходов с получением бедных по примесям сплавов (92,3% и выше свинца), а также более богатых по примесям (до 25%) сплавов. Извлечение тяжелых цветных металлов составило 99%.

Пример 4. В печи сопротивления в течение 12 ч восстанавливали древесным углем отходы, содержащие, мас. %: свинец - 48, цинк - 2,4, олово - 15, сурьма - 8, медь - 6,2. В качестве восстановителя использовали древесный уголь крупностью 20 - 10 мм. Отходы и уголь засыпали в расплав через течку порциями 30-40 кг отходов и 10-15 кг древесного угля. Интервал между загрузками - 10-15 мин. Всего загружено 1500 кг. Получено сплава 1118 кг или 99,2% от суммы загруженных металлов в пыли (по замерам концентрации цинка в газоходу и

объема отходящих газов) - 60 кг содержащей 60% цинка. Температуру в печи поддерживали  $960 \pm 20^\circ\text{C}$ . Количество расплава карбонатов в печи 336 кг. Расплав свинца вылили в изложницу из чугуна, вмещающую 1-1,5 т свинца, и по мере остывания с поверхности расплава снимали медные шликеры. Получено 2 вида сплавов следующего состава, мас. % (табл. 4).

В промышленной печи были получены сплавы свинца с повышенным содержанием сурьмы, олова и меди, которые за счет ликвидации при непрерывном охлаждении и съеме шликеров доводились до состава обычных черновых сплавов свинца.

Если охлаждать сплавы до температуры ниже  $380 - 400^\circ\text{C}$ , то сплав немедленно застынет, и шликеры не отделить. Шликеры нужно снимать непрерывно, чтобы не образовывалось толстой корки, которую трудно отметить, вместе с ней уходит много свинца, и сплав будет беден по меди и олову.

Источники информации:

1. Д.М. Чижиков. Металлургия свинца. -М.: 1944.

2. С. В. Корелов и др. Комплексная переработка свинцово-оловянных кеков. Цветная металлургия, 1994, N2.

3. Авторское свидетельство НРБ N 19286, кл. С 22 В 7/02, заявл. 26.03.73 г., опубл. 20.04.78 г. (РЖ Мет., 1980, 2 Т4ООП). Метод переработки конвертерных пылей.

#### Формула изобретения:

1. Способ переработки отходов свинца, содержащих сурьму, олово и медь, включающий загрузку исходной шихты, содержащей отходы и углеродистый восстановитель, в расплав солей щелочных и щелочноземельных металлов, расплавление с последовательным восстановлением их углеродсодержащим восстановителем с получением сплава на основе свинца, отличающийся тем, что при восстановлении суммарное содержание свинца, сурьмы, олова и меди в расплаве поддерживают в пределах 28 - 38 мас. %, а по достижении содержания меди 20 - 21% загрузку шихты прекращают, добавляют 25 - 30% восстановителя от массовой доли тяжелых цветных металлов в расплаве и плавят до снижения концентрации меди в карбонатном расплаве до 1 - 2%, после чего цикл повторяют.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полученный сплав охлаждают до  $380 - 400^\circ\text{C}$  при непрерывном съеме богатого медью сплава.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для получения свинцового сплава с низким содержанием меди загружают отходы и пыль шахтных печей в соотношении 1:1.

Таблица 1

Наименование	Свинец	Олово	Сурьма	Медь	Железо	Сумма
Извлечение в металлический сплав, кг	10214	531,3	968,0	586,7	-	12300
Ушло в съемы в виде осадка, кг	10,3	17,04	6,5	32,25	484	550,09
Состав сырья, кг	10224,3	548,34	974,5	618,95	484	12850
Извлечение	99,89	96,89	99,33	94,78		95,57

Таблица 2

Наименование	Единицы измерения	Количество
Сырье	кг	1442,4
Электроэнергия	квт/час	1250-1460
Поташ ( $K_2CO_3$ )	кг	15
Сода ( $Na_2CO_3$ )	кг	35
Древесный уголь	кг	60

Таблица 3

Периоды	Содержание компонентов, %							
	в солях				в свинце			
	Pb	Sn	Sb	Cu	Pb	Sn	Sb	Cu
1	1,12	2,70	0,50	15,33				
3-4 сут.	3,80	4,63	0,68	18,71	75	5,73	9,06	6,02
2	3,46	4,25	9,74	21,0				
0,5 сут.	1,44	3,60	0,68	6,85	76,6	5,6	8,88	5,94
3								
0,5-1 сут	2,28	1,03	1,08	1,90	88,5	2,38	6,65	1,10
Плавка на бедный сплав								
1 сут.	2,7	0,5	4,9	17,1	92,3	0,99	3,40	2,21

В период сплавки на бедный сплав температура в печи была 930 - 950 °С, а углерод добавляли не более 6-8 %, т.е. на 30-40 кг отходов добавляли 2,5-2,6 кг древесного угля.

Таблица 4

	Pb	Sb	Sn	Cr	Al	Ni	Fe	Zn
После 1 выливки								
I Черновой свинец 693,0 кг	84,88	2,08	0,59	3,49	0,02	0,05	0,024	0,016
II Шликеры 425 кг	22,94	20,72	6,52	48,09	0,02	1,06	0,22	0,042
После повторной выливки								
I Черновой свинец 805 кг	86,87	2,18	0,47	1,89	0,02	0,036	0,04	0,026
II Шликеры 89 кг	13,06	20,02	8,11	46,3	0,042	1,0	0,66	0,12
Исходный сплав	79,21	3,79	1,40	6,08	0,016	0,15	0,07	0,019