

Kazimierz ŻMUDZIŃSKI

Zakłady Badawcze i Projektowe Miedzi
"Cuprum", Wrocław

ŁUGOWANIE PYŁÓW PIECA ELEKTRYCZNEGO

Pyły powstające w hucie miedzi w piecu elektrycznym, w którym odmiedziowuje się żużel z pieca zawieszinowego, zawierają ołów, cynk i miedź. Zawartość ołowiu jest w nich za niska aby można je było przetapiać w piecu Dörschla. Przez ługowanie tych pyłów kwasem siarkowym wzbogacano je w ołów z 39 do powyżej 50 %. Równocześnie z roztworu odzyskano miedź w postaci miedzi cementacyjnej i cynk w postaci siarczanu cynku. Określono optymalne parametry ługowania; temperaturę, czas i stosunek fazy stałej do ciekłej.

1. Wstęp

W procesie hutniczym wytapiania miedzi z koncentratu w piecu zawieszinowym w Hucie Miedzi "Głogów II" powstaje bogaty żużel, który poddaje się następnie odmiedziowaniu w piecu elektrycznym. W tej ostatniej operacji powstają pyły wyłapywane z gazów. Pyły te zawierają głównie Pb, Zn i Cu. Z pyłów tych powinno się wytapiać ołów w piecu Dörschla. Jednakowoż zawartość Pb w pyłach jest za niska, nie osiąga bowiem wymaganych 40 % dla wsadu tego pieca.

W trakcie badań wstępnych stwierdzono, że w wyniku ługowania pyłów kwasem siarkowym, można je wzbogacić w ołów powyżej 40 % z równoczesnym odzyskiem miedzi w postaci miedzi cementacyjnej i cynku w postaci $ZnSO_4$. Przewidywano wydzielanie miedzi z roztworu po ługowaniu przez cementację cynkiem, natomiast cynk odzyskiwanoby przez krystalizację $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Biorąc pod uwagę jego dobrą rozpuszczalność planowano również badania nad wydzielaniem go pod ciśnieniem w podwyższonej temperaturze. Podobny sposób opracował F. Łętowski dla wydzielania $FeSO_4$ z roztworów po ługowaniu Cu z koncentratów [1, 2, 3] i W. Charewicz dla wydzielania $MgSO_4 \cdot H_2O$ z roztworów po ługowaniu serpentynitów [4].

Celem tej pracy było opracowanie warunków dla poszczególnych ope-

racji z podaniem pełnego schematu technologicznego, który mógłby być podstawą do opracowania studium ekonomiczno-projektowego. Prezentowane tu wyniki nie stanowią całości badań a jedynie część dotyczącą ługowania pyłów kwasem siarkowym. Zdecydowaliśmy się jednak przedstawić je tu, ponieważ mogą zainteresować szerszy krąg specjalistów przeróbkarzy, hutników i chemików.

2. Charakterystyka materiału

Uziarnienie pyłów z pieca elektrycznego jest bardzo drobne, albowiem 98 % materiału przechodzi przez sito 32 μm . Średnia wielkość ziarna wynosi 3 - 5 μm . Fakt ten prawie uniemożliwia wzbogacanie grawitacyjne tego materiału i w poważnym stopniu utrudnia flotację. Z tego względu badania ograniczono do metod hydrometalurgicznych.

Zawartość metali ciężkich w badanym pyłe przedstawia się następująco; Cu - 2,05 %, Zn - 16,97 %, Pb - 38,80 %, Fe - 0,67 %, Ni - n.w.

3. Ługowanie pyłu wodą

Wstępne badania wspomniane wcześniej wykazały, że badany pył zawiera dość znaczne ilości soli rozpuszczalnych w wodzie, dlatego przed ługowaniem kwasem siarkowym przeprowadzono ługowanie wodą, przede wszystkim w celu ilościowego i jakościowego określenia składników pyłu przed i po ługowaniu.

Warunki ługowania:

1000 g pyłu ługowano w 3 dm^3 wody na gorąco w temp. 80° przez 1 godz. Po ługowaniu osad odsączono i przemyto wodą do objętości 3 dm^3 roztworu. W wyniku ługowania ubytek masy wynosił 6,5 %.

Niżej w tablicy 1 podano skład pyłu przed i po ługowaniu oraz wynik analizy roztworu po ługowaniu.

Tablica 1.

Skład pyłu przed i po ługowaniu wodą

Skład pyłu surowego, %			Osad po ługowaniu	
metal.	oznacz.	oblicz.	zaw. %	rozdz. %
Cu	2,05	2,19	2,35	100,0
Zn	16,97	16,00	17,10	99,9
Pb	38,80	40,10	42,8	100,0
Fe	0,67	-	n.o.	-
Ni	n.w.	-	n.w.	-

R o z t w ó r

kationy mg/l		aniony g/l	
Cu	0,2	SO_4^{2-}	21,97
Zn	87	Cl^{-1}	0,225
Pb	n.o.	P^{-1}	5,6 mg/l
Fe	0,2		
Ni	n.w.		

Praktycznie biorąc wszystkie rozpatrywane metale Cu, Zn, Pb, Fe, Ni pozostają nierozpuszczalne w osadzie, natomiast do roztworu przechodzą głównie rozpuszczalne siarczany (Na i K) oraz nieznaczna ilość chlorków (Na).

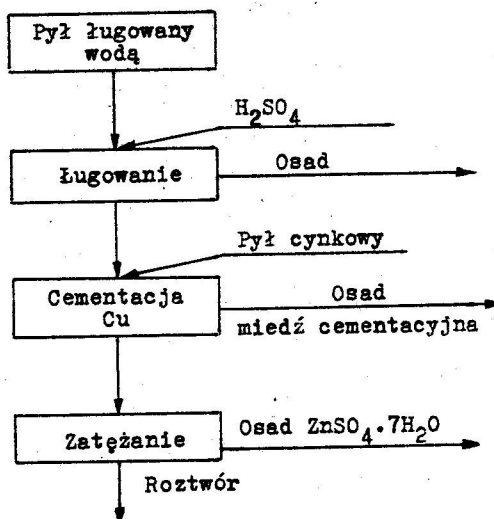
Już samo wymycie rozpuszczalnych siarczanów i chlorków prowadzi do podwyższenia zawartości ołowiu powyżej 40 %, uzyskano bowiem 42,8 % Pb co kwalifikuje ten materiał do dalszego przerobu w piecu Dörschla. W piecu tym odzyskuje się ołów lecz traci miedź i cynk.

4. Ługowanie pyłu kwasem siarkowym

4.1. Wstępne próby ługowania

Do ługowania kwasem siarkowym używano pyłów uprzednio przemitych wodą. Początkowo próby ługowania prowadzono aż do końca tj. wraz z cementacją miedzi i krystalizacją ZnSO_4 jak podano na schemacie (rys. 1).

W trakcie tych prób zmieniono stosunek fazy stałej do roztworu jak również stężenie H_2SO_4 . Celem ich było uzyskanie wstępnych wyników z przebiegu całego procesu. 50 lub 100 g przemityego wodą pyłu ługowano w 500 cm³ kwasu siarkowego w temp. około 50° przez 1 godzinę. Po ługowaniu nierozpuszczony osad odsączano i



Rys. 1. Schemat ługowania pyłu kwasem siarkowym

Tablica 2.

Wyniki wstępnych prób ługowania

Próba	Ope- racja	Zaw.% H ₂ SO ₄ nadmiar %	Stos.faz c.st.:c.	Pro- dukt	Ilość		obj. roztw cm ³	Zawartość c.st. - %; roztw. g/dm ³					Rozdział %		Inne warunki
					g	%		Cu	Zn	Pb	Fe	Cu	Zn		
1	ługo- wanie	5,5 +76	1 : 10	pył osad roztw.	50 34 -	100 68 -	500	ozn. 2,35 obl. 1,92 0,04 1,90	17,10 14,82 0,85 14,25	42,8 41,34 60,8 -	0,67 0,22 0,054 0,19	100 100 1,1 98,9	100 23,3 76,7	temp. pok. czas - 1 godz.	
	ce- men- tacja	-	-	roztw. wyjść. osad roztw.	- 0,7 -	- - -	500 450	obl. 1,54 66,2 0,69	14,28 7,52 15,75	- - -	- - -	100 60 40	- - -	1,7 g Zn	
	kryst.							0,58	18,29	-	0,15				
2	ługo- wanie	11 +252	1 : 10	pył osad roztw.	50 65 -	100 32,5 -	500	ozn. 2,35 obl. 2,10 0,34 1,93	17,00 25,96 1,1 25,26	42,8 35,64 54,86 -	0,67 0,37 0,09 0,384	100 100 8,1 91,9	100 2,8 97,2	cementacji nie prowa- dzono za duży nadmiar H ₂ SO ₄	
	ługo- wanie	11 +76		pył osad roztw.	100 80,8 -	100 80,8 -	500	ozn. 2,35 obl. 2,00 0,49 3,22	17,10 18,57 5,97 27,5	42,8 41,8 51,8 -	0,67 0,12 0,07 0,10	100 100 19,6 80,4	100 23,3 76,7		
	ce- men- tacja			roztw. wyjść. osad roztw.	12		500 450	2,45 10,8 0,002	27,9 19,9 25,8	- - -	- - 0,1	100 99,9 0,1	- -	2,5 g Zn	
3	krysta- lizacja			roztw. wyjść. roztw. zsg. osad ZnSO ₄	32,5		450 150	0,002	25,8	-	0,1			ZnSO ₄ ·7H ₂ O 23,7% Zn ZnSO ₄ ·2H ₂ O 33,1% Zn ZnSO ₄ 40,5% Zn	

przenywano wodą do objętości 500 cm³ roztworu. Osad po wysuszeniu analizowano na badane metale a z roztworu cementowano miedź pyłem cynkowym. Po odsączeniu Cu cementacyjnej roztwór odparowywano aż do uzyskania kryształów $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Te ostatnie operacje krystalizacji nie bilansowano ilościowo ograniczając się jedynie do określenia czystości otrzymanego ZnSO_4 . W ten sposób przeprowadzono 3 próby, których wyniki wraz z warunkami przedstawiono w tablicy 2.

Na podstawie tych prób można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Cu i Zn ługuje się bardzo dobrze i przechodzą z uzyskiem ponad 90 % do roztworu.
2. W wyniku ubytku masy wynoszącego 20 - 35 % zawartość Pb po ługowaniu wzrasta do ponad 50 % co jest bardzo korzystne dla przetopu tego materiału w piecu Dörschla.
3. Zawartość Zn w roztworze po ługowaniu jest za niska i krystalizacja ZnSO_4 wymagałaby odparowania dużych ilości wody. W związku z tym przy ługowaniu należy zmienić stosunek faz w kierunku większego zagęszczenia oraz zwiększyć stężenie H_2SO_4 .
4. Cementacja, jeżeli chodzi o uzysk Cu przebiega zadowalająco (próba 1) natomiast jakość Cu cementacyjnej jest niska, przypuszczalnie ze względu na zbyt. duży nadmiar Zn użyty przy cementacji. Wymagane jest opracowanie optymalnych warunków dla tej operacji.
5. Czystość otrzymanego ZnSO_4 nie jest zadowalająca, ponieważ przekracza dopuszczalne zawartości Fe (0,03 %) i Cu, wg normy BN-74/6016-40 na ZnSO_4 .

Z kolei przystąpiono do opracowania optymalnych warunków dla poszczególnych operacji. Na wstępie rozpoczęto od ługowania osadu kwasem siarkowym, dla którego zbadano następujące parametry; temperaturę, czas ługowania, stosunek fazy stałej do ciekłej i stężenia H_2SO_4 .

4.2. Określenie optymalnej temperatury ługowania pyłu

Wyniki badania wpływu temp. na przebieg ługowania podane w tablicy 3. W próbach tych pył ługowano 10 % H_2SO_4 przy stosunku fazy stałej do ciekłej 1:5 przez pół godziny. Miara stopnia wyługowania była zawar-

Tablica 3.

Wyniki ługowania pyłu przy zmiennej temperaturze

Próba	Temp. °C	Zawartość w roztworze g/l	
		Zn	Cu
1	pok. 20	26,5	3,45
2	50	24,5	3,13
3	70	22,0	3,09
4	90	23,5	3,16

tość Zn i Cu, którą oznaczono w roztworze.

Przytoczone wyniki wykazują, że podwyższenie temperatury nie ma wpływu na stopień wyługowania Zn i Cu z pyłu. Z tego względu dalsze próby ługowania prowadzono w temperaturze pokojowej.

4.3. Określenie czasu ługowania

W tablicy 4 pokazano wpływ czasu na stopień wyługowania pyłu.

Próby te wykonano przy dwóch różnych stosunkach fazy stałej do ciekłej.

Tablica 4.

Kinetyka ługowania pyłu 10 % H_2SO_4

Czas ługowania min.	Stos. faz c : st. 1 : 5		Stos. faz c : st. 1 : 3,5	
	Zawartość w roztw. g/l			
	Zn	Cu	Zn	Cu
5	20,2	2,43	-	-
10	24,2	2,70	22,5	4,24
15	24,0	2,83	14,50	2,46
30	25,2	2,95	28,4	5,56
60	21,5	2,16	19,0	3,50
90	23,0	2,48	-	-
120	23,2	3,08	-	-

Pierwsza seria tych prób przy stosunku faz 1 : 5 wykazuje, że ługowanie przebiega szybko bo już od 10 min. stężenie rozpatrywanych metali w roztworze nie wzrasta. Natomiast ługowanie pyłu bardziej zagęszczonego stosunek faz 1 : 3,3 nie dała tak jednoznacznych wyników ze względu na znaczne i nieuzasadnione zmiany stężenia metali w roztworze. Wynikają one prawdopodobnie z niedokładnego odmycia roztworu z osadu, przy większym zagęszczeniu jest to trudniejsze, oraz z trudności analitycznych spowodowanych wytrącaniem się żelu krzemionkowego o czym będzie mowa dalej. Nie mniej jednak z dużym przybliżeniem można stwierdzić, że 30 minut w zupełności wystarcza do pełnego rozpuszczenia Zn i Cu. Z tego względu w dalszych próbach skrócono czas ługowania do 30 minut.

4.4. Badania wpływu stosunku fazy stałej do ciekłej na przebieg ługowania pyłu

Bardzo istotnym jest określenie właściwego zagęszczenia fazy sta-

Tablica 5.
Wyniki ługowania pyłu przy zmiennym zagęszczeniu

Próba	Zaw. % H ₂ SO ₄ na dmiar %	Stos. faz c.s : o.	Produkt	Ilość		obj. roztw. %	Zawartość c.st. - %; roztw. g/l				Rozdział %		Inne warunki
				g	%		Cu	Zn	Fe		Cu	Zn	
1	20 — 211	1 : 5	pył osad roztwór	50 38,2	100 76,4		ozn. 2,35 obl. 0,07	17,10 15,03	0,67 0,62		100,0 9,3	100,0 4,2	po ługowaniu pH - 0,7
2	20 — 100	1 : 3,3	pył osad roztwór	150 122	100 81,3	300	ozn. 2,28 obl. 0,38	14,29 1,71	0,46 0,21		100,0 13,2	100,0 9,7	w roztworze powstaje żel po ługowaniu pH 0,8
3	20 — 100	1 : 3,3	pył osad roztwór	100 83,4	75 62,5	300	obl. 1,88 0,59	13,01 3,62	0,45 0,30		100,0 26,0	100,0 23,2	po ługowaniu pH 0,8
4	20 — 78	1 : 2,9	pył osad roztwór	86,0 68,2	100 79,3	300	obl. 2,20 0,36	n.o. n.o.	0,46 0,26		100,0 13,0		po ługowaniu w roztworze powstał żel - nie ozna- czono Zn pH 1
5	20 — 78	1 : 2,9	pył osad roztwór	86 73,5	100 85,5	300		0,52 n.o.					po ługowaniu powstał żel pH - 1,2
6	20 — 74,6	1 : 2,5	pył osad roztwór	200 178,6	100 89,3	600	obl. 2,17 0,81	15,12 4,17	0,50 0,56		100,0 33,1	100,0 24,6	po ługowaniu pH - 3,7

żej w trakcie ługowania. Ze względu na dążenie do otrzymania roztworu o możliwie jak największym stężeniu Zn w roztworze, ługowanie należałoby prowadzić przy możliwie jak największym zagęszczeniu pyłu w roztworze ługującym. Z drugiej strony w miarę zagęszczenia pyłu pogarszają się warunki ługowania.

Stąd też należało to zagęszczenie tak wypośrodkować aby można było uzyskiwać możliwie wysokie stężenie Zn nie pogarszając znacznie warunków ługowania. W przeprowadzonych próbach ługowania, których wyniki przedstawiono w tabelicy 5 stosunek fazy stałej do ciekłej zmieniano od 1 : 5 do 1 : 2,5. Do ługowania stosowano 20 % H_2SO_4 a czas ługowania wynosił 30 minut.

Najlepsze wyniki pod względem odzysku metali (Zn, Cu) w roztworze uzyskano w próbie 1 przy zagęszczeniu najniższym tj. stosunek fazy stałej do ciekłej wynosił 1 : 5. Jednakowoż stężenie Zn w roztworze było niskie - zaledwie 24 g/l. Przy wyższych zagęszczeniach uzyskuje się wprowadzie wyższe stężenie Zn w roztworze (próba 6 - 38 g/l) lecz następuje wytrącenie się żelu krzemionkowego, który utrudnia analizę roztworu i dalszy jego przerób. Jak zaobserwowano żel krzemionkowy powstaje już przy zagęszczeniu 1 : 3,5 i wyższych. Ciekawym jest fakt, że nie powstaje on zawsze. Nie znaleziono przyczyn i warunków jego powstawania. Powstawanie tego galaretowatego osadu utrudniło zbilansowanie analizowanych metali w produktach ługowania na skutek znacznych błędów w analizie roztworu.

Jak widać wystąpiły znaczne różnice w zawartościach Zn oznaczonych w pyłe i obliczanych z sumy roztworu i osadu po ługowaniu (próba 3, 4 i 5). Z tego względu ługowanie pyłu należałoby prowadzić przy niższym zagęszczeniu np. 1 : 5, lecz wówczas uzyskuje się niskie stężenie Zn w roztworze. W dalszych badaniach miały być przeprowadzone próby ługowania wielostopniowego i ługowanie w przeciwnym celu uzyskania wyższych stężeń Zn w roztworze. Na tym etapie pracę przzerwano i dlatego badań tych nie przeprowadzono.

5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że pył z pieca elektrycznego powstający przy odmiedziowaniu żużla z pieca zawieszinowego, w którym przeobraża się siarczkowe koncentraty można wzbogacić w ołów nawet do 60 % Pb przez ługowanie go kwasem siarkowym.

Równocześnie z roztworem po ługowaniu pyłu można odzyskać miedź na drodze cementacji pyłem cynkowym i cynk w postaci $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ przez krystalizację.

Przypuszczalnie celowym będzie zastosowanie krystalizacji ciśnieniowej w podwyższonej temperaturze, ze względu na zbyt niskie stężenie cynku w roztworze.

Ługowanie można prowadzić w temperaturze pokojowej a czas jego nie przekracza 30 minut. Stężenie fazy stałej do ciekłej przy ługowaniu 20 % kwasem siarkowym nie powinno przekraczać 1 : 4, ponieważ przy wyższym zagęszczeniu z roztworu wytrąca się żel krzemionkowy, który znacznie utrudnia dalsze operacje.

W celu opracowania całego schematu technologicznego konieczne będzie określenie optymalnych warunków cementacji miedzi i krystalizacji $ZnSO_4$.

LITERATURA

- [1] Łętowski F., "Otrzymywanie miedzi z koncentratów nowymi sposobami hydrometalurgicznymi", Pr. Nauk. Inst. Chem. Nieorg. Politech. Wrocławskiej Nr 21. S. Konf. nr 4, 1974, s. 14-24.
- [2] Łętowski F., "Hydrometalurgiczny przerób krajowych koncentratów miedzi", Pr. Nauk. Inst. Chem. Nieorg. Politech. Wrocławskiej nr 29. Sw. Konf. nr 6, 1976, s. 3-13.
- [3] Łętowski F. i inni, "Sposób otrzymywania miedzi z koncentratów miedzionośnych na drodze hydrometalurgicznej". Patent PRL nr 78621 (7.11.72).
- [4] Charewicz W., Walkowiak W., Zięba Z., "Otrzymywanie niklu i siarczynu magnezu z krajowych serpentynitów metodą hydrometalurgiczną". Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, Zeszyt 15 (mat. symp.) 1983, s. 37-48.

LEACHING OF THE ELECTRIC FURNACE DUST

Dust from the electric furnace in the copper smelter where the slag of the flash smelting furnace is cleaned, contains lead, zinc and copper. The content of lead in the dust is too low to smelt it in a Dörschel's furnace. Leaching of the dusts with sulfuric acid allow to increase the content of Pb in the dust from 39 to over 50 percent, while copper and zinc are recovered from the solution (Cu - as cementic copper and Zn - as zinc sulfate).

The optimum values of temperatures, time and solid - liquid ratio during leaching have been determined.