

Czesław MAZANEK, Aleksander BOGACZ, Wojciech SZKLARSKI,
Bożena ZIOŁEK, Zdzisław CIURLA

Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii
Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

Leszek BYSZYŃSKI, Ryszard CHAMER
Instytut Metali Nieżelaznych
w Gliwicach

BADANIA NAD MOŻLIWOŚCIĄ WYKORZYSTANIA PIRYTÓW WĘGLOWYCH DLA ODZYSKIWANIA MIEDZI I ŻUŻLI PRZEMYSŁU MIEDZIOWEGO.

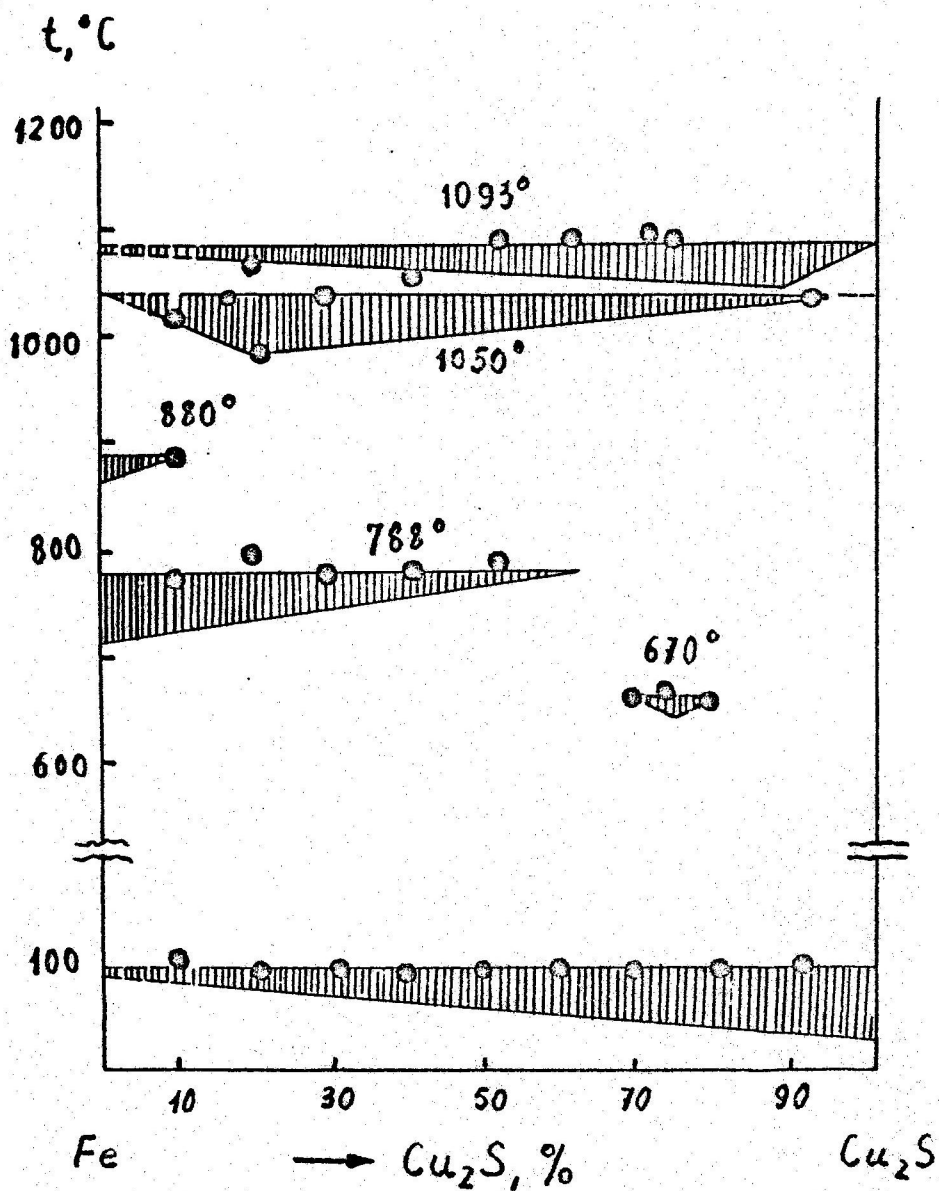
cz. II

BADANIA NAD ODMIEDZIOWANIEM ŻUŻLI SZYBOWYCH I KONWERTOROWYCH PRZY UŻYCIU ODPADÓW WĘGLOWYCH ZAWIERAJĄCYCH PIRYT

Wstęp

Odzyskiwanie miedzi i metali towarzyszących z żużli szybowych i konwertorowych jest ważnym i aktualnym problemem gospodarczym. W stosowanym obecnie pirometalurgicznym procesie otrzymywania miedzi, żużel szybowy stanowi jedyny produkt odpadowy, w którym duże ilości miedzi i innych cennych pierwiastków ulegają stracie. Żużel konwertorowy, który jest zawracany do obiegu technologicznego, koncentruje wiele cennych składników, z których jednak połowa w wyniku procesu szybowego usuwana jest na zewnątrz poprzez żużle szybowe. W literaturze opisano wiele metod zubażania żużli szybowych w miedź, jednakże w warunkach krajowych nie stosuje się żadnej z tych metod. Sumarycznie można oszacować iż co najmniej 80% strat miedzi w procesie pirometalurgicznym następuje poprzez żużle szybowe.

Wydzielanie miedzi i innych metali z żużli w wyniku procesu nasiarczania opisano w wielu pracach. Czynniki nasiarczającymi mogą być: siarczek wapnia, elementarna siarka i pirit. O ile dwa pierwsze muszą być w praktyce pominęte z uwagi na wysoką cenę i idącą z tym nieekonomicznością procesów z udziałem tych reagentów, o tyle pirit znalazł praktyczne zastosowanie. Ekstrakcję żużli przy pomocy pirytu stosuje się na skalę przemysłową w Szwecji i w Kanadzie. Zubażenie żużli w takiej metodzie polega na podziale kationów pomiędzy fazami krzemianową i siarczkową zgodnie z prawem podziału, a głównie na przechodzeniu do fazy siarczkowej resztek kamienia za-



Rys. 1. Wykres fazowy układu Fe- Cu_2S wg danych pracy [3]

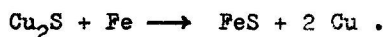
wieszonych mechanicznie w żużlu. Z uwagi na fakt iż straty elektrochemiczne są prawie równe stratom mechanicznym, to dwuimienne działanie pirytu jest niezwykle istotne.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad zubożaniem żużli w miedź przy pomocy pirytu pochodzącego z młynowych odpadów węglowych, gdyż jak autorom wiadomo z poprzedniej pracy [2] proces redukcyjnego nasiarczania prowadzi do lepszych wyników ich zubożenia w metale niż samo nasiarczanie, np. technicznym pirytem. Efekt zubożenia żużli w tym procesie jest związany z obniżeniem bariery energetycznej spowodowanej zmniejszeniem się gęstości ładunku na granicy faz żużel-kamień [1]. Na granicy podziału faz kropli metalu lub kamienia i żużla tworzy się podwójna warstwa elektryczna. Od strony metalu warstwa naładowana jest ujemnie. Ujemny ładunek warstwy otaczającej metale zostaje zachowany również w przypadku żużli zawierających tlenek żelaza. Wprowadzenie tlenku żelaza do żużli zawierających siarczki miedzi (I) powoduje natomiast zmianę ładunku kropelek kamienia miedziowego na dodatni. W czasie procesu redukcji powstaje metaliczne żelazo; powoduje to wytworzenie nowej fazy prawdopodobnie na granicy rozdziału faz: krople kamienia-żużel. Kationy żelaza otaczające krople kamienia po redukcji rozpuszczają się w kamieniu. W przylegającej do kropli warstwie żużla zmniejsza się zawartość kationów żelaza, co powoduje obniżenie gęstości ładunku podwójnej warstwy elektrycznej. Proces łączenia rozproszonych kropelek kamienia jest w takim przypadku efektywniejszy z powodu obniżenia się jednoimiennych na powierzchni kropli.

Wykres równowag fazowych układu $\text{Fe}^{\text{--}}\text{-Cu}_2\text{S}$ zgodnie z danymi zawartymi w pracy [3] przedstawiono na rysunku 1, na którym zaznaczono również efekty cieplne przemian zachodzących w tym układzie.

W temperaturze 90°C jest to efekt związany z przemianą fazową Cu_2S , w temperaturze 670°C dla składów o zawartości 70-80% Cu_2S - odpowiada tworzenie się stałych roztworów $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$. Efekty cieplne w temperaturach 788 i 880°C - w stopach zawierających 90-40% Fe, towarzyszą polimorficznej przemianie metalicznego żelaza. Nieduży efekt cieplny występujący w całym zakresie stężeń z maksimum przy składzie 20% Cu_2S w temperaturze 1050°C jest związany z tworzeniem się eutektiku $\text{Cu}_2\text{S-Cu}$. W temperaturze 1093°C dla wszystkich składów obserwuje się zwiększający się wraz ze wzrostem zawartości Cu_2S , efekt związany z powstawaniem eutektiku Cu-Fe . W temperaturze 1200°C cały układ jest stopiony: powstają dwie fazy ciekłe: siarczkowa i metaliczna. Warstwa metaliczna składa się głównie z eutektiku Cu-Fe , z pewną zawartością siarki, siarczkawa z roztworów $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ z pewną zawartością Cu. Pod-

czas ogrzewania mieszaniny $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Fe}$ zachodzi nieodwracalna reakcja:



Reakcja ta nie zachodzi jednak do końca.

Wzrost zubożenia żużli w miedź i metale towarzyszące jest związany również z procesem redukcji kationów metalicznych zawartych w żużlu. Proces redukcyjno-nasiarczający był prowadzony w skali półtechnicznej i przemysłowej dla żużli zawierających miedź lub nikiel. Dla ciekłych żużli wprowadzano pył węglowy oraz piryt. Proces trwał 60-100 min, zubożony żużel zawierał 0,4% Cu, otrzymany kamień 7,5 - 15% Cu, straty pirytu 20%.

Do badań zubożenia żużli metodą redukcyjnego nasiarczania przedstawionych w niniejszej pracy zastosowano młynowe odpady węglowe. Powstają one w procesie odsiarczania węgla energetycznych i są materiałem odpadowym [4]. Materiał ten jest jak dotychczas bezużyteczny i jego cena związana jest tylko z kosztami transportu.

Przeprowadzono badania wpływu czasu i proporcji masy żużla do masy odpadów na wydajność zubożenia żużli szybowych i konwertorowych w miedź i metale towarzyszące.

Badania laboratoryjne

Do ekstrakcji żużla szybowego oraz żużli konwertorowych stosowano odpady węglowe o następującym składzie: C = 51,8%, Fe = 18,46%, S = 17,5%, Cu = $73 \cdot 10^{-3}$, Co = $3,1 \cdot 10^{-3}$, Pb = $5,4 \cdot 10^{-4}$. Siarka znajdująca się w odpadach występuje głównie w postaci pirytu. Stosowano naważki żużli 60-160 g z odpowiednią ilością młynowych odpadów węglowych. Proces ekstrakcji prowadzono w ten sposób iż rozdrobniony żużel mieszano w odpowiednim stosunku z odpadami i umieszczano w tyglu korundowym. Próbkę umieszczano w rurze pieca syilitowego i ogrzewano do temperatury $1523 \text{ }^{\circ}\text{K} \pm 10^{\circ}\text{K}$ i utrzymywano w tej temperaturze przez czas trwania ekstrakcji. Jak ustalono w poprzednich badaniach autorów [5, 6], czas odstawania kamienia miedzianego w tej temperaturze wynosi poniżej 4 h, zatem przyjęto czas ekstrakcji na poniżej 4 h. Temperaturę kontrolowano przy pomocy termoelementu Pt PtRh 10, umieszczonego pod dnem tygla. Rura w której znajdował się tygiel była zamknięta i utrzymywano w niej atmosferę azotu. Po zadanym czasie chłodzono tygiel i oddzielano fazę siarczkową od miedzi i poddawano obie fazy po uprzednim zważeniu analizie na zawartość miedzi, żelaza, kobaltu, srebra i

T a b e l a 1

Warunki ekstrakcji żużli szybowych i konwertyorowych młynowymi odpadami węglowymi

Nr próby	Żużel ekstr.	Temp.	Czas	Stosunek mas żużla do odpadów węglowych	Masa żużla przed ekstrakcją kg	Masa żużla zubożonego kg	Masa kamienia kg	Straty masy %
1.	A-3	1523	4 godz.	4:1	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	20,7
2.	A-3	1523	4 godz.	6:1	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	21,4
3.	A-3	1523	4 godz.	8:1	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	21,5
4.	A-3	1523	4 godz.	6:1	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	18,0
5.	K-3	1523	2 godz.	2:1	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$50,7 \cdot 10^{-3}$	16,2
6.	K-3	1523	2 godz.	4:1	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$7,74 \cdot 10^{-2}$	$22,3 \cdot 10^{-3}$	13,3
7.	K-4	1523	$1 \frac{1}{2}$ godz.	4:1	$10,0 \cdot 10^{-2}$	$8,19 \cdot 10^{-2}$	$25,6 \cdot 10^{-3}$	14,0
8.	K-4	1523	2 godz.	6:1	$12,0 \cdot 10^{-2}$	$9,00 \cdot 10^{-2}$	$39,6 \cdot 10^{-3}$	11,4
9.	K-5	1523	$3 \frac{3}{4}$ godz.	4:1	$12,0 \cdot 10^{-2}$	$9,36 \cdot 10^{-2}$	$36,8 \cdot 10^{-3}$	13,1
10.	K-5	1523	2 godz.	6:1	$16,0 \cdot 10^{-2}$	$12,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	8,0
11.	K-5	1523	4 godz.	8:1	$16,0 \cdot 10^{-2}$	$15,9 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	6,7
12.	K-5	1523	4 godz.	4:1	$16,0 \cdot 10^{-2}$	$15,7 \cdot 10^{-2}$	$18,6 \cdot 10^{-3}$	12,2

T a b e l a 3

Bilans rozdziału ekstrahowanych pierwiastków między dwie fazy w próbach odzyskiwania miedzi i metali towarzyszących z żużli szybowych i konwertorowych

Nr próby	Miedź /Cu/ Rozdział między fazy		Kobalt /Co/ Rozdział między fazy		Srebro /Ag/ Rozdział między fazy		Ołów /Pb/ Rozdział między fazy		Żelazo /Fe/ Rozdział między fazy		Żużel zuboż. % wag.	Kamień % wag.
	żużel zuboż. %	kamień %	żużel zuboż. %	kamień %	żużel zuboż. %	kamień %	żużel zuboż. %	kamień %	żużel zuboż. %	kamień %		
1/A-3/	27,9	72,1	12,0	88,0	41,7	58,3	38,0	62,0	67,6	32,4	88,2	11,8
2/A-3/	15,2	84,8	30,4	69,6	36,7	63,3	40,8	59,2	73,8	26,2	90,9	9,1
3/A-3/	48,3	51,7	61,1	38,9	43,1	56,9	61,1	38,9	69,5	30,5	88,5	11,5
4/A-3/	16,5	83,5	14,1	85,9	38,7	61,3	68,7	41,3	73,7	26,5	90,4	9,6
5/K-3/	17,5	82,5	6,2	93,8	56,0	44,0	nie oznaczono		21,0	79,0	56,0	44,0
6/K-3/	11,9	88,1	30,0	70,0	56,0	44,0	nie oznaczono		64,0	36,0	77,6	22,4
7/K-4/	40,0	60,0	40,5	59,5	42,0	58,0	40,0	60,0	62,4	37,6	76,0	24,0
8/K-4/	4,3	95,7	31,0	69,0	9,0	91,0	56,0	44,0	55,4	44,6	89,5	30,5
9/K-5/	21,0	79,0	31,0	69,0	48,0	52,0	32,0	68,0	66,6	33,4	71,8	28,2
10/K-5/	34,0	66,0	77,0	23,0	60,0	40,0	53,0	47,0	91,0	9,0	93,0	7,0
11/K-5/	45,0	55,0	81,0	19,0	82,0	18,0	38,0	62,0	93,5	6,5	94,6	5,4
12/K-5/	25,0	75,0	29,0	71,0	42,0	58,0	72,0	28,0	85,6	14,4	89,4	10,6

ołowiu. Dokładne warunki prowadzenia ekstrakcji przedstawiono w tabeli 1. Zawartość pierwiastków w obydwu fazach oraz bilans ich rozdziału pomiędzy kamień i żużel podano w tabelach 2 i 3. Po ekstrakcji obserwowano ubytki masy badanych próbek. Straty te mogą być spowodowane rozkładem związków organicznych, odparowaniem wilgoci oraz spalaniem węgla zawartego w młynowych odpadach węgla. Dla wszystkich prób obserwowano ubytek masy żużla po ekstrakcji związany z redukcją metali w nim zawartych. Podczas zubożenia żużli szybowych do kamienia przechodzi 60:80% Cu, 60:80% Co, 60% Ag, 40-60% Pb i 30% Fe.

Wydażność procesu jest znacznie wyższa niż przy stosowaniu jako ekstrahenta pirytu, jednak ze względu na znaczną redukcję żelaza zawartego w żużlu otrzymuje się ubogi kamień miedziowy o zawartości 2-3% Cu. Najlepsze wyniki uzyskuje się przy stosowaniu proporcji żużla do odpadów równym 6:1. Proces prowadzono przez 4 h ponieważ dopiero po tak długim czasie następowało zupełne oddzielenie się fazy siarczkowej od krzemianowej.

W przypadku ekstrakcji żużli konwertorowych młynowymi odpadami węglowymi otrzymano również znacznie wyższe wydażności niż w procesie ekstrakcji z zastosowaniem pirytu. Do fazy siarczkowej przechodziło z żużla 60-90% Cu, 70% Co, 50% Ag, 50-60% Pb i 10-40% Fe. Utrzymuje się również bogaty kamień miedziowy o zawartości około 20% Cu. Obniżył się ponadto czas ekstrakcji do 2 h. Prowadzenie ekstrakcji w czasie krótszym (próba 7,9) prowadziła do znacznego zmniejszenia wydażności procesu.

Zbyt długie prowadzenie procesu powoduje zmniejszenie zawartości miedzi w powstającej fazie siarczkowej. Najlepsze wyniki osiąga się przy użyciu żużla odpadów w stosunku 6:1. Otrzymujemy przy takich optymalnych warunkach zubożenia miedzi 0,69 niezależnie od jej zawartości w żużlu wyjściowym.

Badania ćwierćtechniczne

Próby te prowadzono na terenie Zakładu Doświadczalnego Hutnictwa Miedzi IMN w Legnicy. Do prób stosowano żużel szybowy w postaci granulatu o zawartości miedzi zmieniającej się w granicach 0,36-0,66% oraz odpady węglowe z kopalni Siersza. Zawierały one przeciętnie s = 8,2%, FeS_2 = 14,5%, C = 53,9%.

Próby prowadzono w przechylnym piecu gazowym o pojemności komory roboczej 20 dm³. Do pieca wsadzano mieszaninę zawierającą 50 kg zgra-

mulowanego żużla szybowego oraz 6,5 kg młynowych odpadów węglowych. Piec opróżniono po upływie 6-10 h od momentu wsadowania mieszaniny żużla i odpadów. Temperaturę procesu kontrolowano wyrzykowo pirometrem optycznym. Nie przekraczała ona 1570 K.

Podczas opróżniania pieca pobierano 2 próbki; na początku zlewania próbkę odmiedziowanego żużla oraz pod koniec próbkę kamienia. W drugim przypadku była to praktycznie próbka żużla zawierającego dużą ilość kamienia. Niestety konstrukcja stosowanego pieca nie pozwalała na dokładne oddzielenie kamienia od żużla, stąd część próbek pobieranych podczas zlewania żużla zawierała wyraźne wtrącenia kamienia. W tych przypadkach analiza chemiczna żużla wykazała wyższą zawartość miedzi w żużlu poekstrakcyjnym niż w żużlu stosowanym do danej próby (tabela 4, próby 2, 5, 9, 11, 13, 14, 15 i 17). Niezupełny rozdział faz mógł być spowodowany również zbyt krótkim czasem utrzymywania stopionej mieszaniny w temperaturze prowadzenia procesu. Jedynie w próbkach nr 6, 15 i 16 otrzymano większe ilości bogatego kamienia miedziowego o zawartości 11,94, 21,88 oraz 17,76 Cu (tabela 4). Ilość żużla ewentualnie żużla z kamieniem miedziowym wypływającego z pieca wahała się w granicach 36-68 kg. Zawartość miedzi w żużlu zubożonym, niezawierającym domieszek kamienia, zmieniała się w granicach 0,12-0,41% w zależności od stężenia miedzi w żużlu szybowym stosowanym do ekstrakcji. Najniższe zawartości miedzi w żużlu poekstrakcyjnym (0,12%) otrzymano stosując do próby żużel szybowy zawierający 0,36% Cu. W wyniku zastosowania młynowych odpadów węglowych do odmiedziowania żużli szybowych zawierających 0,60-0,66% Cu otrzymano żużle zubożone o zawartości 0,26-0,41% Cu. Przedstawione w tabeli 4 wyniki prób wykazują dużą zgodność z badaniami laboratoryjnymi.

Wstępna ocena ekonomiczna metody

Zgodnie z pracą [7] żużel szybowy zawiera 1,64% Cu, 3,59% Ag i 88,6% Co licząc każdy metal w stosunku do ilości w której wprowadzono go do procesu. Natomiast w żużlu konwertorowym znajduje się 4,0% Cu, 5,74% Ag i aż 370% Co w stosunku do ilości wprowadzonej do pieca szybowego.

Jak z powyższego wynika, w żużlu konwertorowym zawartych jest znacznie więcej cennych metali niż w żużlu szybowym. Tym niemniej głównym źródłem strat metali jest żużel szybowy. Ponieważ stanowi on

produkt odpadowy wyprowadzany poza proces technologiczny, zawarte w nim metale są bezpowrotnie tracone. Natomiast żużel konwertorowy jest zawracany do pieca szybowego, metale zawarte w nim biorą zatem nadal udział w procesie.

Ponieważ niniejsza ocena ekonomiczna ma charakter uproszczony wykonując ją założono, iż zubażaniu poddano by żużel szybowy, natomiast obieg żużla konwertorowego pozostałby bez zmiany. Próby laboratoryjne zastosowania młynowych odpadów wędlowych do odzyskiwania cennych metali z żużli szybowych wskazuje, że odzysk jest następujący: miedź - ok. 70%, kobalt - 70%, srebro - 60%, ołów - 50% oraz żelazo - 30%. Wyniki prób ćwierćlaboratoryjnych wahają się w szerokich granicach, co wskazuje na niedoskonałość stosowanego urządzenia lub też na bardzo wolny przebieg procesu oddzielenia kamienia miedziowego od żużla. Tym niemniej stwierdzone średnie zubożenie żużla o ok. 50% z zawartości miedzi upoważnia do założenia, iż po zoptymalizowaniu parametrów procesu oraz wprowadzeniu zmian w konstrukcji urządzenia osiąga się 60% odzysku miedzi. Odzysk pozostałych metali będzie proporcjonalny do odzysku stwierdzonego w próbach laboratoryjnych. Wyniesie on zatem: 60% kobaltu, 51% srebra, 43% ołowiu oraz 26% żelaza. W tablicy 5 podano wyliczenie wartości metali, które mogą być odzyskane z żużla o składzie analogicznym jak stosowany w próbach laboratoryjnych (żużel A-3) o stosunkowo niskiej zawartości miedzi (0,365). Analogiczne wyliczenie dla bardziej reprezentatywnego żużla szybowego zawierającego 0,5% miedzi podano w tabeli 6. W obydwu tabelach wyceny dokonano w dwóch ujęciach: w oparciu o ceny aktualnie obowiązujące oraz ceny, których wprowadzenie oczekiwane jest w najbliższym czasie.

Z danych ujętych w tabelach 5 i 6 wynika, że wartość miedzi pochodzącej z żużla szybowego przechodzącej do kamienia stanowi tylko niewielką część wartości odzyskanych metali. Wartość srebra jest około dwa razy większa, natomiast wartość kobaltu jest zbliżona do wartości miedzi. Ołów nie stanowi poważniejszej wartości, natomiast znaczna ilość żelaza, która przechodzi do kamienia, mogłaby być z pożytkiem wykorzystana zmniejszając zużycie żelazokrzemu dodawanego do procesu konwertorowania.

Dla przeprowadzenia niniejszej analizy przyjęto, że odzysk metali z żużla szybowego odbywał się w sposób jprostszy, tzn., że odzyskany kamień miedziowy byłby dołączony do normalnego procesu konwertorowania i dalej przerabiany w zwykłym procesie technologicznym. Dlatego w dalszych rozważaniach brano pod uwagę jedynie wartość odzyskiwanego srebra i miedzi, nie uwzględniano natomiast wartości kobaltu ponieważ nie jest on w hutach odzyskiwany. Nie uwzględniano także

T a b e l a 5

Wartość metali odzyskiwanych z żużla szynowego o zawartości 0,365% miedzi przy użyciu odpadów węglowych w przeliczeniu na 1 t żużla

Metel	Ilość żużla %	Odzysk %	Ilość odzyskana kg	Cena aktualna z/kg	Wartość obecna z	Cena przewidywana z/kg	Wartość przewidywana z
1	2	3	4	5	6	7	8
Miedź	0,365	60	2,20	60	132	60	132
Kobalt	0,074	60	0,44	250	110	320	141
Srebro	0,011	51	0,056	3300	185	5000	280
Ołów	0,092	43	0,40	15,5	6,2	20,5	8,2
Żelazo	19,7	26	51				
Cu+Co+Ag+Pb					433		561
Cu+Ag					327		412

T a b e l a 6

Wartość metali odzyskiwanych z żużla szybowego o zawartości 0,50% miedzi przy użyciu odpadów węglowych w przeliczeniu na 1 t żużla

Metal	Ilość żużla %	Odzysk %	Ilość odzyskana kg	Cena aktualna zł/kg	Wartość obecna zł	Cena przewidywana zł/kg	Wartość przewidywana zł
1	2	3	4	5	6	7	8
Miedź	0,500	60	3,00	60	180	60	180
Kobalt	0,100	60	0,60	250	150	320	192
Srebro	0,015	51	0,077	3300	254	5000	385
Ołów	0,130	43	0,56	15,5	8,7	20,5	11,5
Żelazo	27,00	26	70				
Cu+Co+Ag+Pb					593		768
Cu+Ag					434		565

wartości żelaza. W takim ujęciu wartość odzyskania z przerobu 1 tony żużla szybowego liczona wg cen obecnie obowiązujących wynosiłaby 433 zł.

Koszty materiałowe niezbędne dla odzyskania tej wartości wyniosłyby, przy założeniu że cena odpadów równa jest 100 zł/t, 130 kg 0,1 zł/kg = 13 zł i są zatem bardzo niskie.

Poważną pozycję stanowiły natomiast pozostałe koszty przerobu (amortyzacja, remonty, energia, robocizny itp.). Nie znając szczegółowo sposobu w jakim realizowano by odmiedziowanie żużla na skalę produkcyjną daremnie by się silić na oszacowanie tych pozycji kosztów. Zamiast tego dokonano bardzo zgrubnego porównania z kosztami normalnego procesu technologicznego.

W metodzie pieca szybowego koszt przerobu hutniczego przypadający na 1 kg miedzi elektrolitycznej wynosi średnio 6,50. Koszt przerobu przypadający na 1 tonę koncentratu o zawartości 20%, z którego otrzymuje się 190 kg miedzi wynosi więc $190 \cdot 6,50 = 1235$ zł. Jeżeli przyjąć, że koszt jednostkowy operacji odzysku miedzi oraz jej doprowadzenie do postaci sprzedażnej byłby równy 20% kosztu jaki przypada na całkowity przerób 1 tony koncentratu, to wartość jego wyniesie $1235 \cdot 20/100 = 247$ zł/t żużla. Udział kosztów własnych w wartości dodatkowej produkcji wyniesie zatem $247 \cdot 100/434 = 57,8$.

Dla porównania warto podać, że analogiczny wskaźnik obliczony dla normalnego procesu szybowego wynosi około 50%. Z przeprowadzonych rozważań wynika, że odzysk metali z żużli szybowych ma szanse na efektywne zastosowanie w procesie produkcyjnym pod warunkiem właściwego rozwiązania go pod względem aparaturowym.

Na marginesie wspomnieć należy, iż ewentualny odzysk metali żużli konwertorowych, jakkolwiek nie miałby większego wpływu na ogólny bilans srebra i miedzi, mógłby znaleźć zastosowanie do odzysku kobaltu, który obecnie jest całkowicie tracony. Kobalt w żużlu szybowym występuje w małej ilości (ok. 0,1%), natomiast w żużlu konwertorowym koncentruje się do zawartości ok. 1,5%.

Z kolei, jak wykazały próby opisane poprzednio, w odzyskiwanym kamieniu miedziowym jego zawartość sięga nawet 10%. Ze względu na wysoką cenę tego metalu (320 zł/kg według nowych cen), jego odzysk byłby bardzo opłacalny, szczególnie jeżeli przyjąć, że odzysk kobaltu z żużla konwertorowego dokonywany byłby nie w każdym cyklu lecz tylko okresowo, po jego naturalnym skoncentrowaniu się w żużlu.

W ocenie ekonomicznej metody należałoby ponadto uwzględnić, że wykorzystanie do odmiedziowania żużli odpadów po odsiarczaniu węgli energetycznych pozwoliłoby ostatecznie zastosować metodę odsiarczania na skalę przemysłową.

Wnioski

1. Przeprowadzenie procesu nasiarczająco redukcyjnego przy pomocy młynowych odpadów węglowych zawierających piryt jest obiecującą metodą zubożenia żużli szybowych i konwertorowych hutnictwa miedzi w cenne metale.

2. W badaniach laboratoryjnych uzyskano przejście do uboższego kamienia miedziowego 60-80% Cu, 60-80% Co, ok. 60% Ag, 40-60% Pb i ok. 30% Fe z żużla szybowego, oraz 60-90% Cu, ok. 70% Co, ok. 50% Ag, 50-60% Pb i 10-40% Fe z żużla konwertorowego.

3. Badania ćwierćtechniczne (skala 50 kg) zubożania żużli szybowych potwierdziły wyniki badań laboratoryjnych. W wyniku stosowania młynowych odpadów węglowych zawierających piryt dla żużli szybowych zawierających 0,36-0,66% Cu uzyskiwano żużle o zawartości 0,12-0,41% Cu. Wydajność procesu waha się w granicach 30-70%. Maksymalna zawartość miedzi w uzyskanym kamieniu wynosi 22%.

4. Wstępna analiza ekonomiczna wskazuje opłacalność procesu i zastosowania go w praktyce produkcyjnej po przeprowadzeniu prób w skali większej, na specjalnie zaprojektowanych urządzeniach.

5. Jest celowym aby dalsze prace nad odmiedziowaniem żużli przemysłu miedziowego prowadzić z odpadami otrzymywanymi w procesie odsiarczania węgla energetycznych, zawierających 10-12% S.

LITERATURA

- [1] VANJUKOV A.V., ZAJCEV V.Ja., Szaki i sztejny cvietnoj metallurgii. Izd. Metallurgia, Moskwa 1969.
- [2] BOGACZ A. i inni, Badania nad odzyskiwaniem miedzi i metali towarzyszących z ciekłych żużli szybowych i konwertorowych. Sprawozdanie I-5 Politechniki Wrocławskiej nr 53 1975.
- [3] GROZDANOV I.S., BAKRODZIEJEV P.N., VANJUKOV A.V., ZAJCEV V.Ja., CESARSKIJ V.S., Cvetnyje metally, 1971, nr 10, s. 27.
- [4] LUPA Z., LASKOWSKI J., Zastosowanie separatorów fluidyzacyjnych do odsiarczania węgla energetycznych. Materiały sesji naukowej "Odsiarczanie węgla i spalin", Katowice 1973, s. 85.
- [5] BOGACZ A. i inni, Odzysk miedzi, kobaltu i srebra z ciekłych żużli szybowych i konwertorowych metodą ekstrakcji stopionymi solami. Sprawozdanie I-5 Politechniki Wrocławskiej 1972.

- [6] BOGACZ A. i inni, Fizykochemiczna charakterystyka żużli szybowych i konwertorowych oraz badania laboratoryjne nad ekstrakcją miedzi, kobaltu i srebra z ciekłych żużli przy pomocy stopionych chlorków alkalicznych. Sprawozdanie I-5 Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1971.
- [7] KAZIMIERCZYK S. i inni, Analiza chemiczna produktów procesu hutniczego w Hucie Miedzi im. H. Wałęckiego w Legnicy. II Symposium Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Chemiczna, cz. IV, s. 55, Wrocław 1973.