



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I
INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



Metalurgia Metali Nieżelaznych

Wykład 8

Autorzy:

prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz

prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki

dr inż. Paweł Drożdż

dr inż. Ryszard Stachura

Metalurgia ołowiu

Ołów metaliczny , barwa srebrzysta, gdy czysty, szara, gdy utleniony.

**Temperatura topnienia 327°C , temperatura wrzenia 1740°C .
Gęstość stałego Pb 11.35 g/cm^3 .**

W stosunku do srebra przewodność cieplna i elektryczna ołowiu wynosi zaledwie niecałe 8%.

**Główne zastosowanie: akumulatory – ok. 75% zużycia,
- blacha (osłony przed promieniowaniem, pochłanianie drgań,
także akustycznych)**

- amunicja,

- farby

- pokrycie kabli

- dodatek ochronny do szkła (monitory komputerowe i TV).

Zanika zastosowanie do lutów miękkich (toksyczność).

Rudy i koncentraty:

Główne minerały w rudach ołowiu to siarczki.

Galenit PbS ,

Bulangeryt $3 \text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$,

Burnonit $2\text{PbS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$,

Jamesonit $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$.

Minerały tlenkowe:

Ceruzyt PbCO_3 ,

Anglezyt PbSO_4 ,

Forsteryt $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$.

Rudy ołowiu są z zasady polimetaliczne, w największych ilościach występują cynk i miedź. Obecnie złoża rud tlenkowych są wyeksploatowane, używa się głównie rudy siarczkowe.

Zawierają znaczne ilości pirytu FeS , sfalerytu ZnS , chalkopirytu CuFeS_2 .

Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 8.

Skalę płoną stanowią kwarc oraz krzemiany, glinokrzemiany i węglany różnych metali.

Całkowita światowa produkcja ołowiu – ponad 6.6 mln Mg.

W tym ok. 3 mln Mg ołowiu wtórnego.

Aktualna cena ołowiu co najmniej 1200 USD/Mg.

Główni producenci ołowiu – 2003 r. (tys ton)

Chiny	1 533
USA	1 338
Niemcy	352
Wielka Brytania	338
Australia	304

Produkcja ołowiu w Polsce

W latach 2000 – 2006 produkcja ołowiu w Polsce wzrosła z 56 do 83 tys. Mg rocznie.

Stanowi to ponad 1 % produkcji światowej i 5% europejskiej.

Podstawowym producentem jest huta ołowiu i cynku w Miasteczku Śląskim k. Tarnowskich Gór.

Huta miedzi produkuje ponad 20 tys. Mg ołowiu rocznie z różnych odpadów produkcyjnych.

Ołów wtórny – głównie z przerobu zużytych akumulatorów. Największy zakład recyklingu –”Orzeł Biały” w Welnowcu.

Typowy proces technologiczny przerobu rud siarczkowych:

- **Wstępne wzbogacanie – przeważnie flotacja**
- **Prażenie utleniające połączone ze spiekaniem,**
- **Redukcja w piecu szybowym. Otrzymuje się:**
 - Kamień – do przerobu na miedź,**
 - Żużel,**
 - Ołów surowy – do rafinacji,**
 - Pyły i gazy.**

Prażenie utleniające

Zawartość ołowiu we wsadzie po zmieszaniu ze spiekim zwrotnym, pyłami i materiałami ołowionośnymi wynosi 20-55 %. Wsad zawiera:

- siarczek ołowiu PbS z koncentratu,
- krzemian ołowiu $xPbO \cdot ySiO_2$ ze spieku zwrotnego,
- siarczan ołowiu $PbSO_4$ w materiale zwrotnym,
- tlenek ołowiu PbO .

Cynk również jest obecny we wsadzie w postaci: minerałów sfalerytu ZnS i marmatyty $nZnS \cdot mFeS$ z koncentratu ołowiowego, ferrytów $ZnO \cdot Fe_2O_3$.

Żelazo jest obecne w postaci: piryty FeS , chalkopiryty $CuFeS_2$, ponadto miedź występuje w charakterze chalkozynu Cu_2S i kowelitu CuS .

Koncentraty ołowiowe zawierają również kadm w postaci CdS, o podobnej budowie sieci do galenitu.

Podobnie antymon w postaci siarczku Sb_2S_3 .

Koncentraty ołowiu zawierają również arsen i srebro.

Rodzaj produktów powstających podczas obróbki termicznej koncentratów wynika z układu równowagi:

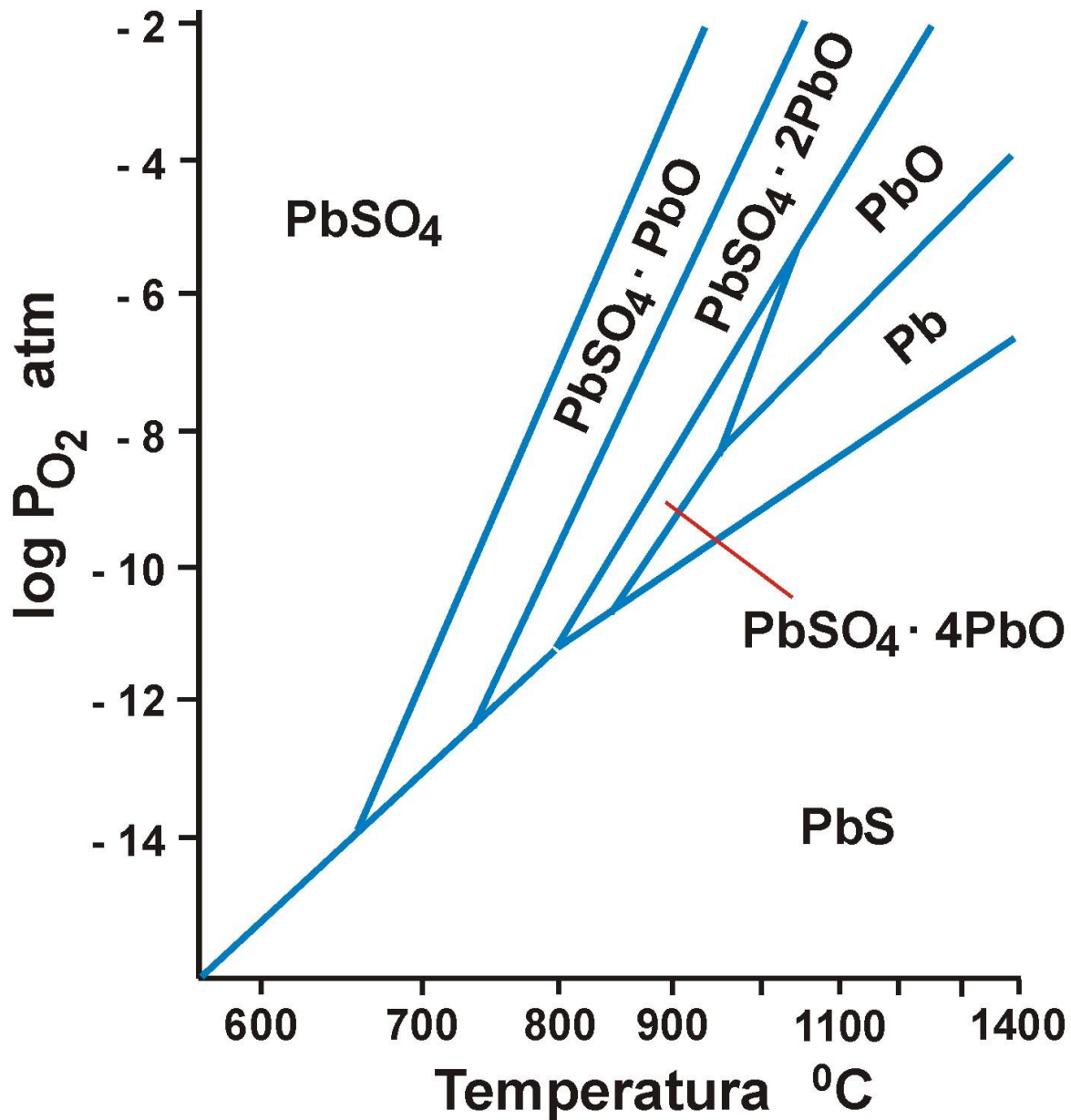
- fazy stałe (i ciekłe) zawierające ołów: Pb, PbO, PbS, $PbSO_4$

- faza gazowa zawierająca O_2 i SO_2 .

Przebieg równowagi zmienia się z temperaturą

Najważniejsze wnioski:

- Produkty bogate w siarczan ołowiu $PbSO_4$ otrzymuje się przy wysokich stężeniach SO_2 oraz niskich temperaturach (600 - 700°C).



- Tlenek ołowiu jest stabilny przy małych zawartościach SO_2 oraz temperaturach powyżej 800°C .
- Do przejścia siarczku ołowiu w tlenek przy temperaturze powyżej 1000°C konieczne jest wysokie ciśnienie tlenu i niskie SO_2 . Jeżeli występuje nieco więcej SO_2 , to tworzy się związek $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$.

Zatem:

- Temperatura procesu nie powinna być niższa niż 1100°C ,
- SO_2 powinno być szybko usuwane ze strefy reakcji,
- Ilość tlenu w strefie reakcji powinna być dostateczna, w przeciwnym razie pojawi się metaliczny ołów.
- Wprowadzanie odpadów zawierających siarczany przy niskiej temperaturze prowadzi do niepełnego przerobu na PbO .

Spośród innych składników koncentratu:

- Tlenki żelaza (III) , miedzi (I), cynku i wapnia są stabilne i przechodzą do produktu,
- Arsen utlenia się do As_2O_3 , antymon do Sb_2O_3 ,
- Kadm wydziela się w postaci par na skutek reakcji:
 $CdS + O_2 = Cd + SO_2$.
- Metale szlachetne pozostają w spieku.

Celem prażenia jest odsiarczenie. W przypadku występowania miedzi (więcej niż 1%) należy ją utrzymać w postaci siarczku. W przeciwnym razie tlenek miedzi zredukuje się w piecu szybowym, zanieczyszczając ołów.

Jeżeli jednak występuje cynk w postaci ZnS, to należy go odsiarczyć. W piecu szybowym siarczek nie przechodzi do kamienia, lecz do żużla – podnosi lepkość.

Materiał do przerobu w hucie ołowiu pochodzi przeważnie z flotacji rud polimetalicznych. Jest to materiał drobny. Do przerobu w piecu szybowym potrzebne jest jego spieczenie.

Proces w piecu szybowym wymaga dużej szybkości przepływu gazu i stosunkowo małych oporów. Do tego celu kawałki spieku powinny być znacznej wielkości (rzędu 100 mm).

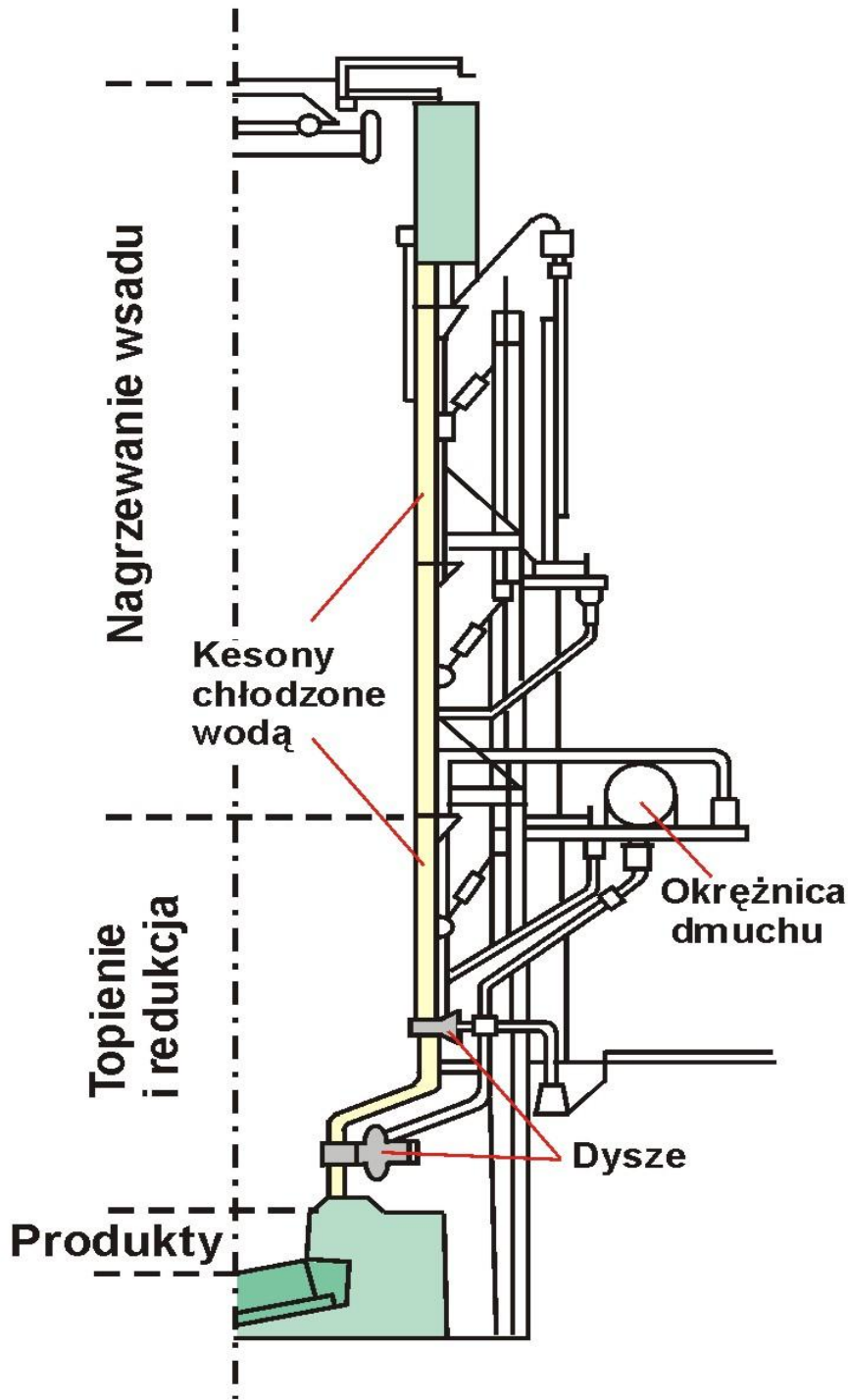
Oprócz spieku ładuje się do pieca szybowego inne materiały ołowionośne, np. tlenki i krzemiany oraz koks kawałkowy.

Piec szybowy do produkcji ołowiu

**Przekrój szybu prostokątny.
Szerokość przy dwóch rzędach
dysz 1.5 i 3.0 m.**

**Ilość dysz: 80 na bokach
długich i 10 na krótkich.**

**Wysokość szybu 5 – 8.5 m
powyżej poziomu dysz.**



Przebieg procesu:

Wsad ładowany od góry przechodzi przez 4 strefy:

- Nagrzewania (do 200 °C),**
- Redukcji (do 900 °C),**
- Topienia (do 1150 °C),**
- Spalania (strefa dysz).**

Redukcja tlenku ołowiu przy pomocy węgla, tlenku węgla lub wodoru przebiega stosunkowo łatwo.

Gliniany, krzemiany i żelaziany ołowiu wymagają wyższych temperatur.

Siarczan i zasadowy siarczan ołowiu reagują z krzemianami, a także z siarczkiem ołowiu, dając metaliczny ołów.

Wielkość kawałków wsadu ok. 100 mm.

Topniki znajdują się już w spieku.

Wysokość słupa materiałów w piecu 4.5 – 6 m.

Przy wysokim słupie materiałów nie można przerabiać wsadu o zbyt wysokiej zawartości Pb we wsadzie (pow. 40 %). Ołów nadtapia się i tworzy narosty.

W garze pieca zbiera się ołów surowy.

Krzemiany ołowiu topią się podczas schodzenia wsadu i rozpuszczają w sobie tlenki innych metali. Redukcja ołowiu odbywa się głównie z ciekłego roztworu krzemianowego.

Siarczki we wsadzie topią się, nie ulegając redukcji i tworzą płynny kamień.

Znajdujące się we wsadzie: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , FeO , MgO tworzą żużel.

Metale szlachetne gromadzą się w ołowiu (*bullion* – materiał zawierający metale szlachetne).

Miedź może wytworzyć fazę siarczkową (przy dostatecznej ilości siarki) lub rozpuścić się w ołowiu. Niewielka ilość miedzi w postaci tlenkowej lub siarczkowej przechodzi do żużla.

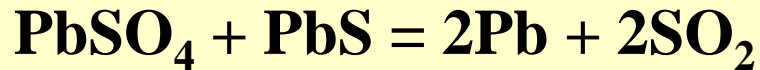
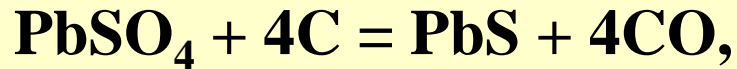
Tlenek cynku gromadzi się w żużlu. Zbyt duża ilość ZnO (pow. 18%) podnosi znacznie lepkość. Do rozpuszczenia ZnO potrzebna jest duża zawartość tlenku żelaza (II).

Część tlenku cynku jest redukowana do gazowego cynku powyżej poziomu dysz, lecz cynk ten jest utleniany w chłodniejszej części szybu. Cynk cyrkuluje w procesie.

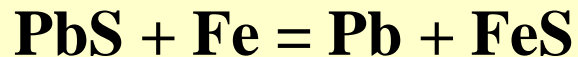
Arsen i antymon redukowane są do metalu i rozpuszczają się w ołowiu.

Reakcje redukcji:

- 1. $\text{PbO} + \text{CO} = \text{Pb} + \text{CO}_2$ – reakcja przebiega już od $200\text{ }^\circ\text{C}$ przy niewielkich zawartościach CO. Ołów redukuje się znacznie łatwiej niż żelazo lub cynk.**
- 2. $\text{PbO} + \text{C} = \text{Pb} + \text{CO}_2$ – reakcja przebiega od ok. $500\text{ }^\circ\text{C}$, a od $800\text{ }^\circ\text{C}$ intensywnie. PbO topi się w $883\text{ }^\circ\text{C}$, stąd dobry kontakt z reduktorem.**
- 3. $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2 + 2\text{FeO} + 2\text{CO} = 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2 + 2\text{Pb} + 2\text{CO}_2$**
- 4. $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{CO} = \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{Pb} + \text{CO}_2$**
Redukcja z krzemianów jest trudniejsza. Wymaga: współdziałania silnie zasadowych tlenków CaO i FeO, temperatury powyżej $700\text{ }^\circ\text{C}$.
- 5. Redukcja niewielkich ilości siarczanów:**
 $\text{PbSO}_4 + 4\text{CO} = \text{PbS} + 4\text{CO}_2$,



6. Siarczek ołowiu można zredukować żelazem:



Niezredukowany PbS przechodzi do kamienia.

Zachowanie innych składników:

Miedź znajduje się w spieku w postaci: Cu_2S , Cu_2O i $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$.

Siarczek przechodzi w całości do kamienia,

Tlenek może:

- Reagować z siarczkiem żelaza: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}$ i siarczek przechodzi do kamienia,

- Jeżeli w spieku nie ma siarki, to tlenek i krzemian redukują się do miedzi metalicznej, która przechodzi do ołowiu.

Cynk występuje w postaci: ZnO oraz małych ilości ZnS i $ZnSO_4$.

Część tlenku ZnO redukuje się i cynk ulatnia się (temperatura wrzenia $903^{\circ}C$). Następuje wtórne utlenianie w gazie i osadzanie: między kawałkami wsadu, na ścianach pieca, w odpylkach.

Niezredukowany ZnO rozpuszcza się w żużlu.

Siarczan cynkowy redukuje się do siarczku.

Siarczek przechodzi częściowo do żużla, pogarszając jego lepkość, a częściowo do kamienia.

Kadm występuje głównie w postaci CdO . Jego część przechodzi do pyłów, a część redukuje się i uchodzi z gazami.

Żelazo występuje w spieku głównie w postaci Fe_2O_3 , a także jako Fe_3O_4 i FeO . W redukującej atmosferze pieca szybkiego następuje częściowa redukcja do FeO .

Dalsza redukcja tlenku żelaza jest niemożliwa (z powodu zbyt małej ilości CO – równowaga reakcji Boudouarda).

Redukcja do żelaza jest nawet niepożądana, gdyż tworzy ono narosty.

FeO tworzy krzemian $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, który przechodzi do żużla.

Arsen i antymon często występują jako domieszki w rudach ołowiu. Występują w spieku w postaci arsenianów i antymonianów. W piecu redukują się:

- Częściowo do As_2O_3 i Sb_2O_3 , które uchodzą z gazami,**
- Częściowo do metalicznego As i Sb, które rozpuszczają się w ołowiu.**

Przy znacznych ilościach As i Sb oraz Fe, Co, Ni tworzy się osobna faza ciekła („szpejza”).

Złoto i srebro przechodzą w postaci metalicznej: głównie do ołowiu surowego, częściowo do kamienia i szpejzy.

Produkty pieca szybowego:

Ołów surowy o składzie:

94 – 99 % Pb, 0.0001 – 0.05 % Au, 0.05 – 0.8 % Ag, 0.1 – 7 % Cu, 0.006 – 1.2 % Sn, do 1.9 % As, do 1.5 % Sb, do 0.4 % Zn, do 0.3 % Bi, do 0.25 % Fe.

Podlega dalszej rafinacji.

Żużel.

Żużel z procesu przy prawidłowym biegu charakteryzuje się:

- niską temperaturą topnienia (najlepiej poniżej 1200 0C)**
- niską gęstością**
- minimalną lepkością (rzadkoplłynny).**

Dlatego skład odpowiada proporcjom:

$\text{SiO}_2:\text{CaO}$ = od 1 do 2

$\text{SiO}_2:\text{FeO}$ = od 0.7 do 1.2.

Główne składniki żużla: CaO , SiO_2 , FeO i ZnO .

Kwaśne żużle – o dużej zawartości SiO_2 – duża lepkość. Wymagają znacznego przegrzania – większe zużycie paliwa. Ponadto żużel taki wiąże pewne ilości ołowiu w postaci $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$.

Żużle o dużej zawartości FeO – łatwo topliwe, lecz duży ciężar właściwy. Utrudnione oddzielenie grawitacyjne kamienia i żużla. Ponadto duża ilość Fe w żużlu powoduje częściowe przechodzenie żelaza do metalu. Prawidłowy ciężar właściwy żużla do 3.6 g/cm^3 , temperatura topnienia $1100 - 1200^\circ\text{C}$.

Przy większej zawartości cynku we wsadzie - żużel powinien zawierać więcej FeO , by rozpuścić ZnO i ZnS .

CaO wprowadza się w spieku, czasem dodaje do pieca szybowego. Jego zawartość w żużlu $8 - 24 \%$ obniża temperaturę topnienia żużla.

Większe piece posiadają ciągły spust syfonowy, a rozdział produktów następuje w odstojniku dzięki różnicy gęstości: ołów ok. 10.5 Mg/m^3 , kamień 4.5 – 5, żużel 3.5 – 3.8.

Kamień jest stopem siarczków: PbS , FeS , Cu_2S . Zawiera również domieszki metaliczne: Pb , Fe , Cu , Ag . Im więcej miedzi w kamieniu, tym więcej srebra (do 20 % całości Ag). Większość srebra i złoto przechodzi do ołowiu surowego.

Przykładowy skład kamienia: 3 % Cu , 11 % Pb , 13 % Zn , 22 % S , 40 % Fe , 1 % Sb , 0.5 % As .

Kamień bogaty w miedź może zawierać: 33 % Cu , 22 % Fe , 16 % Pb , 19 % S , 3.5 % Zn .

Kamienie o niskiej zawartości miedzi rozdrabnia się i dodaje do spiekania koncentratu ołowiowego. Kamienie bogate w miedź przerabia się w konwertorze do produkcji miedzi.

Szpejza:

Stop arsenków i antymonków: Fe_2As , NiAs , CoAs , FeSb itp. Do szpejzy przechodzi część złota i srebra zawarta we wsadzie.

Skład chemiczny: 15 – 35 % As, do 6 % Sb, 40 – 70 % Fe, do 5 % Pb, do 8 % Cu, do 5 % Ni, do 5 % Co.

Ciężar właściwy ok. 7 g/cm^3 , zatem warstwa szpejzy znajduje się między kamieniem, a ołowiem surowym.

Pył – drobne cząstki wsadu oraz pyły z kondensacji lotnych związków (głównie tlenków) Pb, Zn, Cd, As, Sb.

Przeróbka żużla:

Przy znacznych ilościach cynku:

Tzw. fumingowanie – redukcja w specjalnym piecu szybowym ciekłego żużla (poziom żużla powyżej dysz).

Wdmuchuje się pył węglowy z niedużą ilością powietrza.

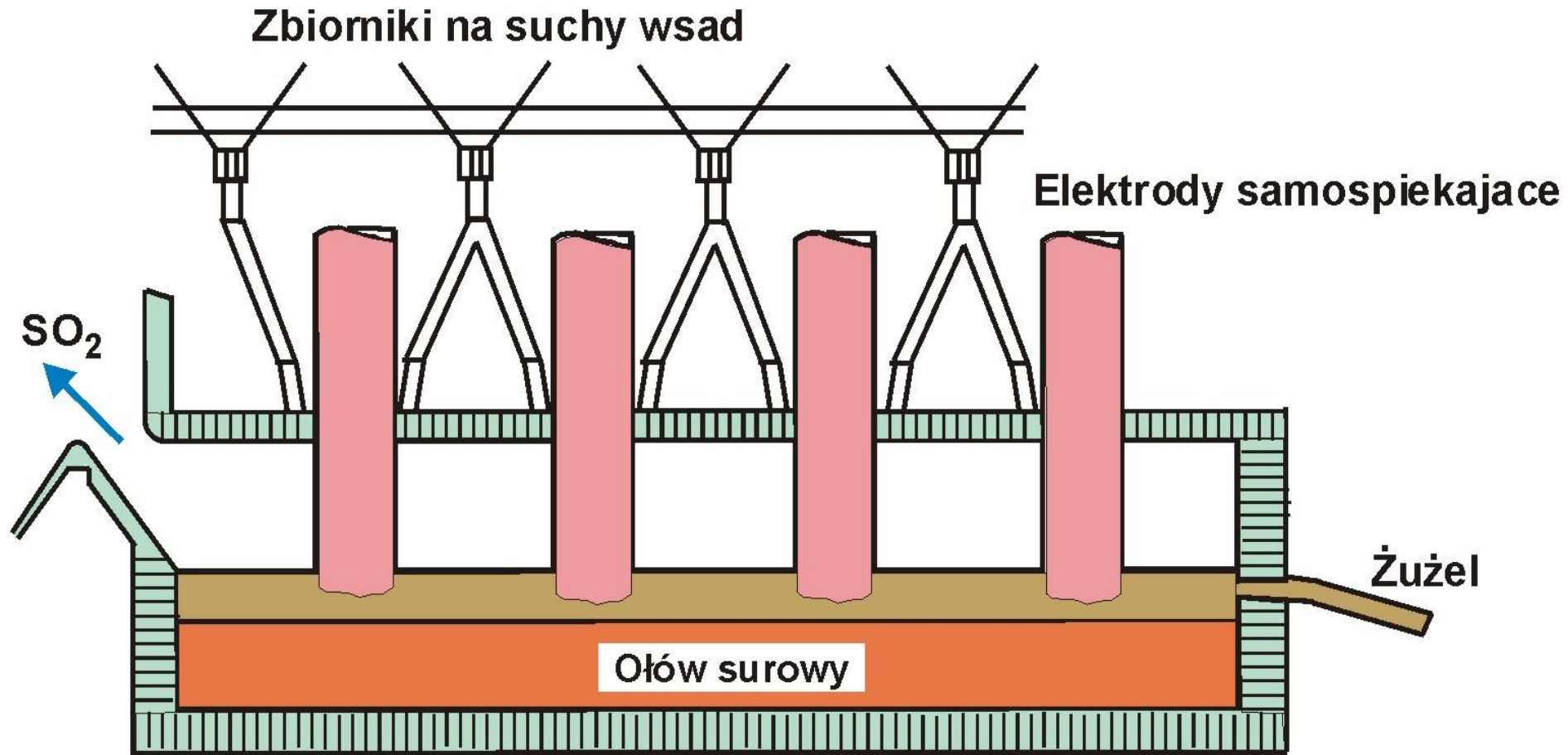
Uzyskane w wyniku redukcji cynk i ołów odparowują, a następnie utleniają w powietrzu w górnej części pieca. Tlenki te odzyskuje się:

- w komorze pyłowej,**
- w filtrach workowych.**

Proces elektrotermiczny.

Płynny żużel o dużej zawartości cynku przerabia się w piecu oporowym z dodatkiem drobnego koksu. Zredukowany cynk zamienia się w parę i skrapla w kondensatorze.

Topienie zawieszinowe w piecu elektrycznym (Boliden)



Wysuszony koncentrat galeny (65 – 75% Pb) wdmuchiwany jest do pieca elektrycznego z powietrzem wzbogaconym w tlen.

Wsad zawiera również topnik wapienny i pył węglowy.

Cząstki siarczku ołowiu utleniają się, dając ołów metaliczny i tlenek ołowiu. Utlenienie siarki nie jest całkowite.

Moc pieca 8000 kVA przy 4 elektrodach.

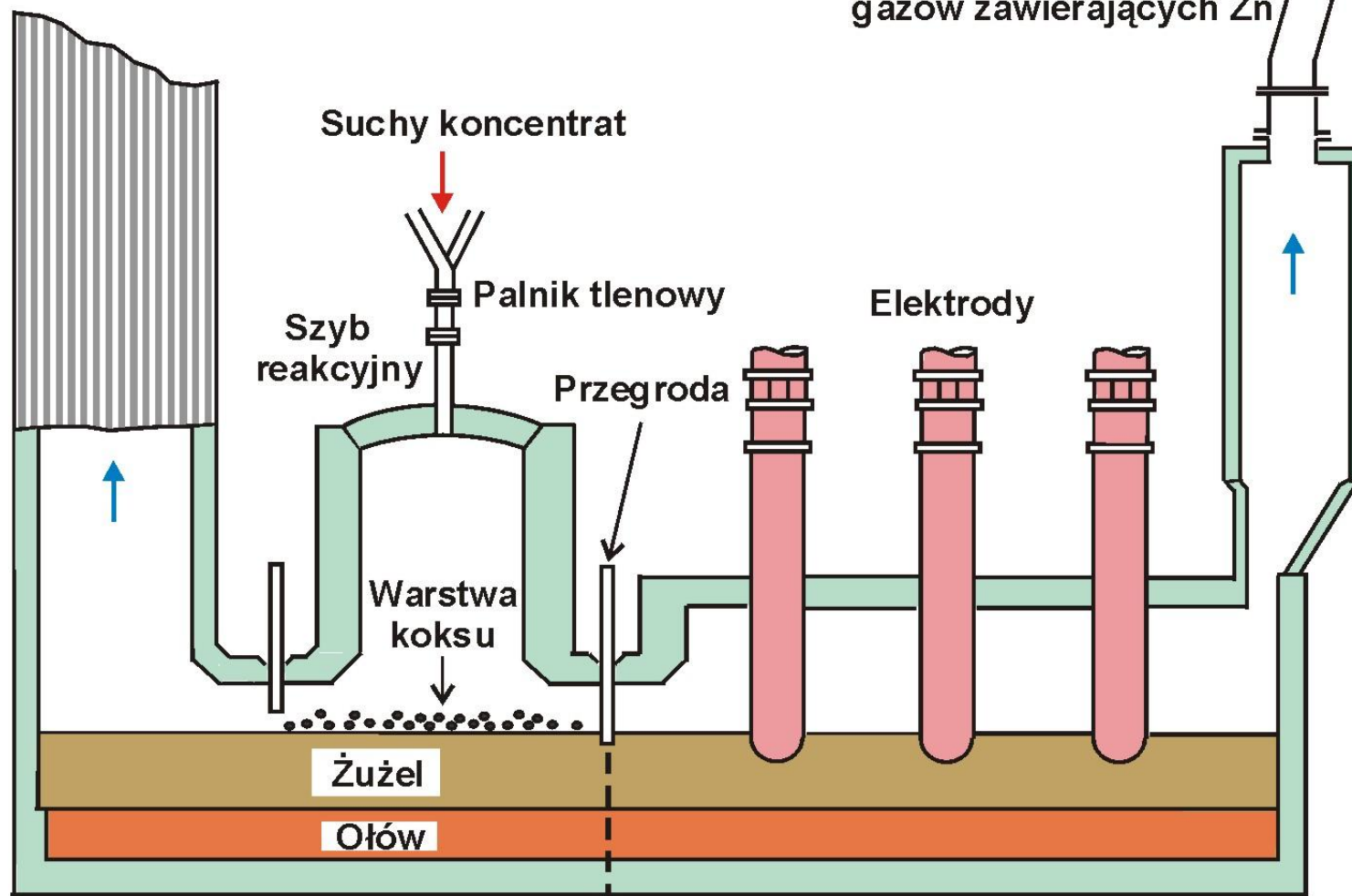
Produkty pieca:

- Ołów zawierający 2 – 3 % siarki,**
- Żużel zawierający 4 – 5% ołowiu,**
- Pyły**
- Gazy zawierające SO₂.**

Usuwanie pozostałości siarki z ołowiu prowadzi się w konwertorze z dmuchem powietrznym.

Chłodzenie gazów zawierających SO_2

Dopalanie i schładzanie gazów zawierających Zn



Utlenianie wsadu
Redukcja PbO w warstwie koksu

Redukcja żużla
Rozdział ołowiu od żużla

Piec jest skomplikowana konstrukcją.

Strefa utleniania oddzielona jest ruchomą przegrodą, chłodzoną wodą, która jest zanurzona w żużlu.

Koncentrat, topniki, pył zwrotny z filtrów i tlen wdmuchiwany jest przez palniki w stropie szybu reakcyjnego. Wysokość szybu 3-5 m. Temperatura w szybie wynosi ok. 1400 ° C.

W warstwie koksu pływającej na powierzchni żużla ma miejsce redukcja tlenku ołowiu PbO , powstającego w wyniku utleniania siarczku (koks ten jest wdmuchiwany razem z wsadem).

Żużel i ołów przepływają pod przegrodą do drugiej strefy, gdzie ostatecznie zredukowany jest tlenek ołowiu (składnik żużla).

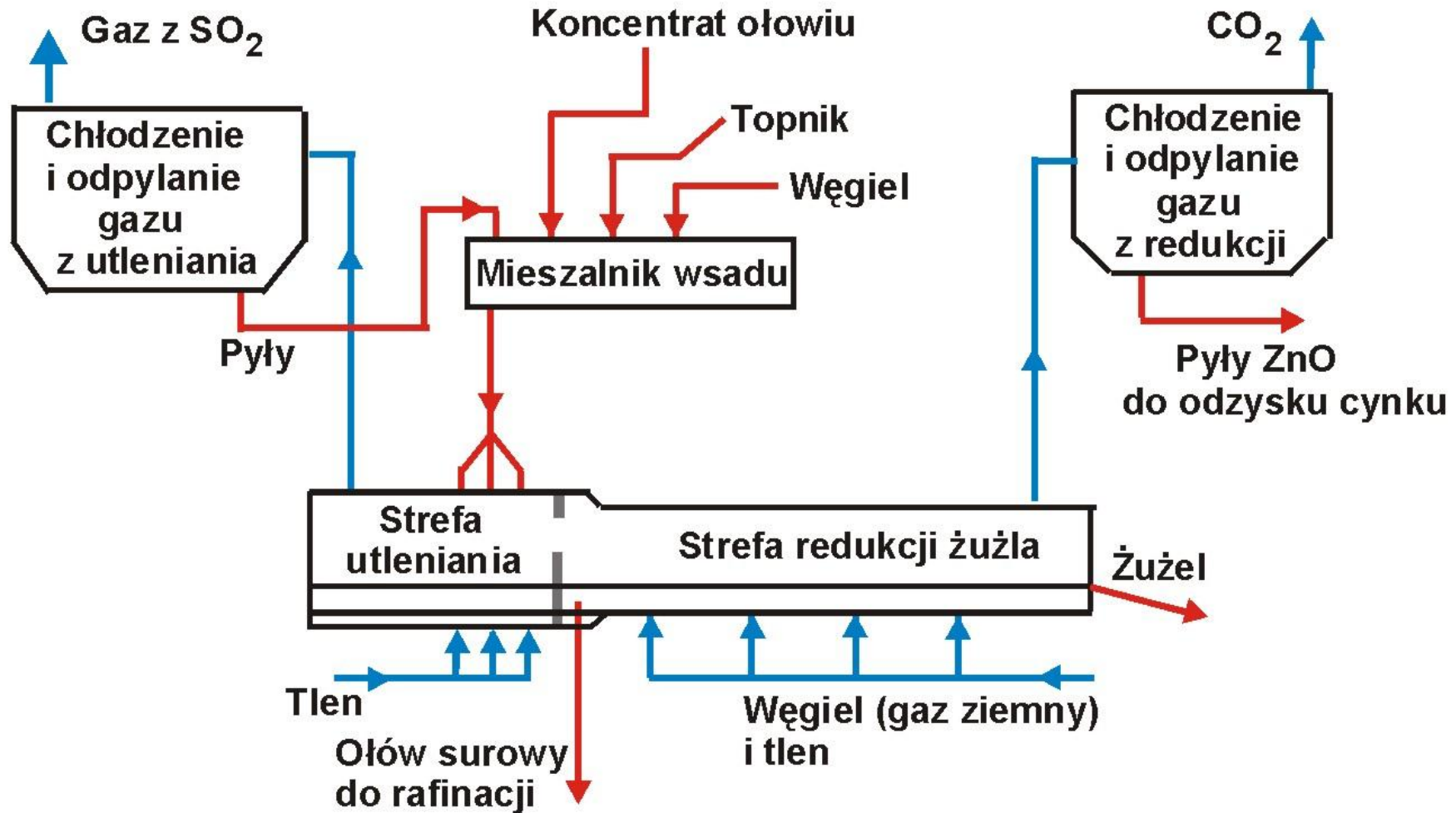
Końcowy żużel zawiera 3-4 % Zn i 1-2 % Pb.

Zredukowany w strefie elektrod cynk w gazach odlotowych nie jest kondensowany, lecz utleniany i dalej przerabiany w postaci ZnO .

Gaz z szybu reakcyjnego zawierający SO₂ przepływa pod przegrodą i ulega ochłodzeniu do 450 °C w pionowym wymienniku ciepła.

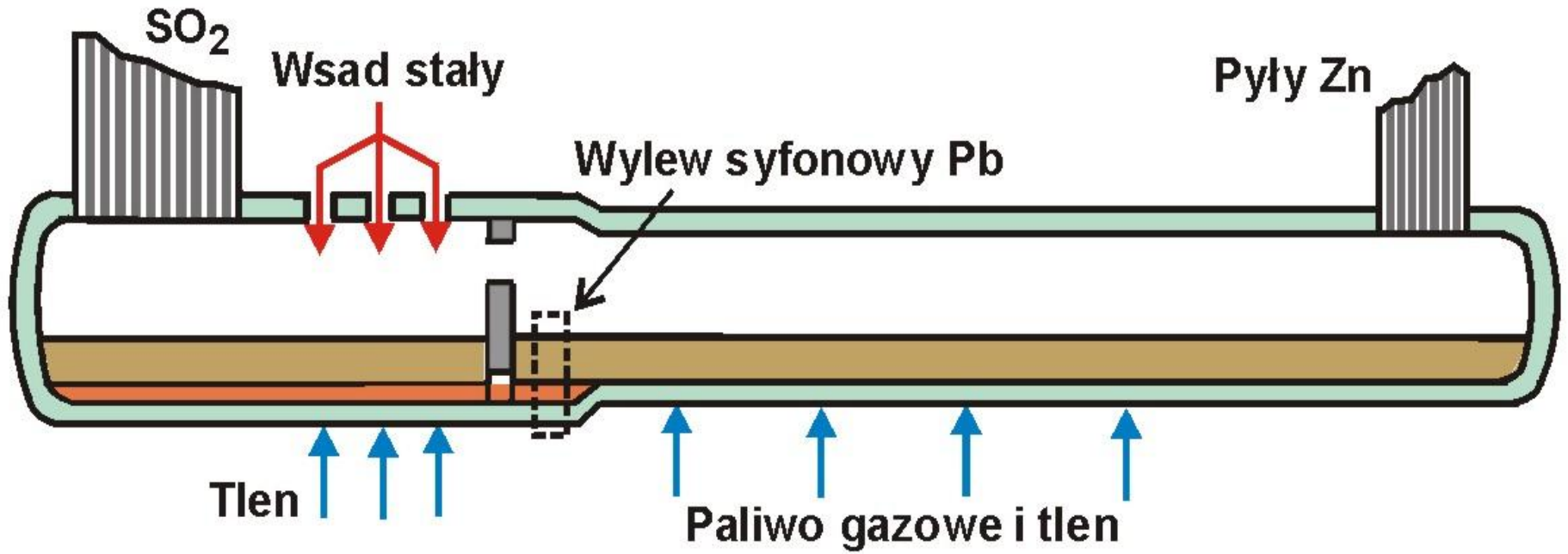
Proces Kivcet może przerabiać koncentraty ołowiowo – cynkowe (z przewagą ołowiu).

Proces QSL (Queneau-Schuhmann-Lurgi)



Wymiary reaktora: średnica 2.5 m, długość 22 m (w tym 7 m strefa utleniania).

Wsad: koncentrat ołowiu, pył zwrotny, węgiel jest mieszany na mokro. Dysze w obu strefach są osłaniane dmuchem azotu.



W strefie utleniania wdmuchiwany jest tlen, w strefie redukcji mieszanina tlenu z węglem lub z gazem palnym.

W wyniku utleniania powstaje żużel o dużej zawartości ołowiu, ołów, pyły i gaz zawierający SO₂.

Żużel ze strefy utleniania przepływa przez otwór w przegrodzie do strefy redukcji żużla.

Ołów surowy wypływa przez wypływ syfonowy z boku pieca.

Podczas przerw w pracy piec jest obracany o 90⁰ dla konserwacji dysz (w dolnej części).

Proces Imperial Smelting (ISP)

PbS i ZnS często występują razem w rudach. Przed opracowaniem procesu ISP stosowano kosztowne metody selektywnej flotacji siarczków, które następnie były przerabiane osobno, w pierwszym etapie przez głębokie prażenie. Tlenek ołowiu przerabiano w piecu szybowym, zaś tlenek cynku z dodatkiem węgla w retortach.

Warunki redukcji tlenku cynku i ołowiu:

W temperaturze 500 °C redukcja tlenku ołowiu PbO przy pomocy CO jest termodynamicznie bardziej korzystna niż redukcja węglem. Przebiega ona również szybciej.

Tlenek cynku da się zredukować węglem dopiero powyżej 950 °C: $ZnO + C = Zn + CO_2$.

Redukcja ZnO przy pomocy CO jest możliwa w 1000 °C dopiero przy bardzo wysokiej wartości stosunku CO/CO₂ , co najmniej 50.

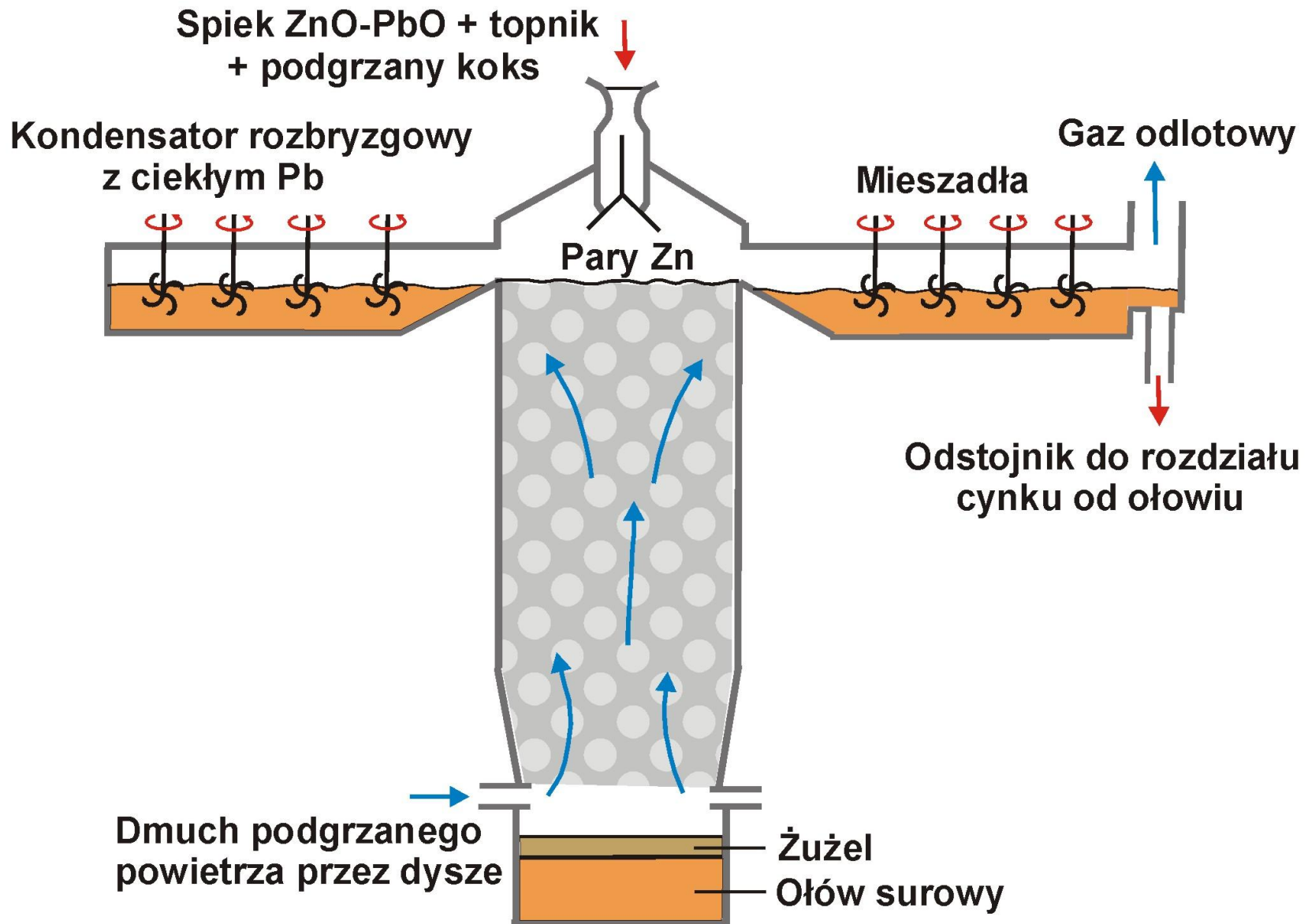
Cynk wyprodukowany w tych temperaturach jest gazowy i w zetknięciu z gazem utleniającym (O₂ lub CO₂) ponownie się utleni.

Tak więc wyprodukowany cynk gazowy musi kondensować w atmosferze redukującej.

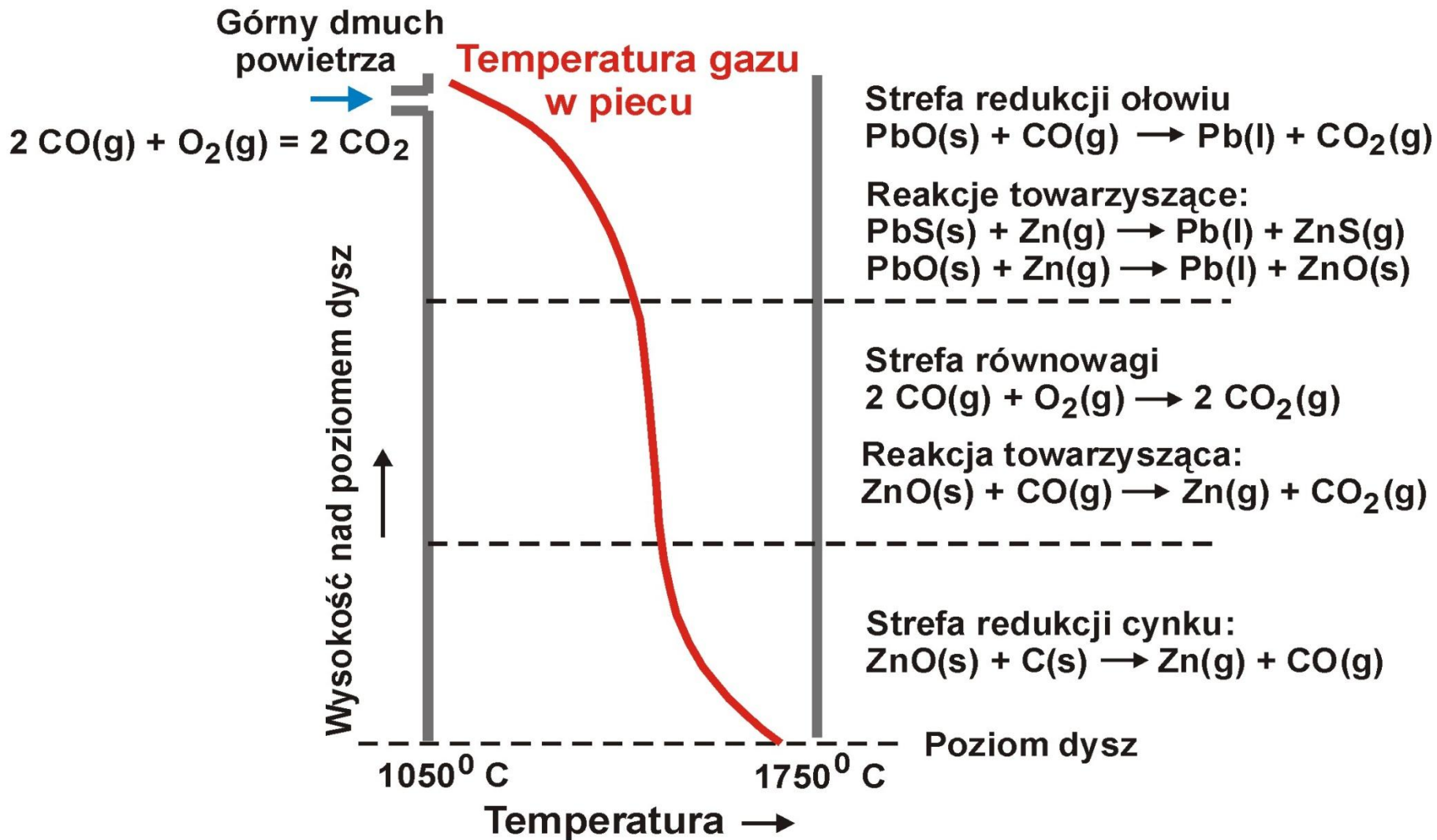
W procesie ISP odbywa się równoczesna redukcja mieszanki PbO-ZnO (otrzymanej przez spiekanie utleniające koncentratu PbS – ZnS) w prostokątnym piecu szybowym.

Ciekły ołów surowy zbiera się na trzonie pieca, natomiast cynk gazowy jest gwałtownie chłodzony i kondensuje zraszany rozpylonym ciekłym ołowiem o temperaturze 600 °C w kondensatorach

Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 8.



Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 8.

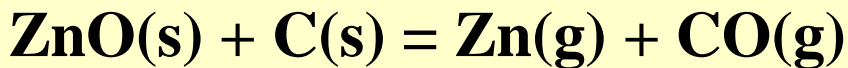


W tej temperaturze cynk rozpuszcza się w ołowiu. Przy ochłodzeniu do 400⁰C w ołowiu pozostaje tylko 2 % cynku, reszta tworzy osobną warstwę cieczy. Taki typ segregacji nazywa się likwacją.

Do pieca ładuje się od góry spiek ZnO-PbO z dodatkiem koksu oraz wapna jako topnika. Powietrze o temperaturze 850 – 950 ⁰C jest wdmuchiwane przez dysze.

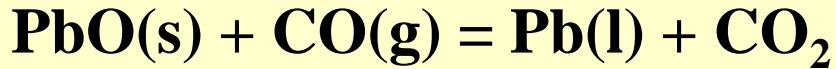
Proces redukcji przebiega w szybie pieca w trzech wyraźnych strefach:

Dolna strefa pieca – redukcja cynku węglem koksu:



Jest to najgorętsza część szybu. Przebiega również częściowo redukcja przy pomocy CO.

Górna część szybu jest strefą redukcji tlenku ołowiu:



Reakcja ta jest egzotermiczna, więc nie wymaga koksu.

CO jest wytwarzane w dolnej części pieca w wyniku redukcji tlenku cynku.

Środkowa część pieca jest strefą równowagi.

O ekonomice procesu decyduje wykorzystanie reduktora do redukcji kolejno cynku i ołowiu.

Do górnej części szybu wprowadza się ogrzane powietrze, które utlenia pozostałe CO. Powoduje to co prawda powstanie CO₂, lecz równocześnie utrzymuje temperaturę powyżej 1000 °C, a więc zapobiega utlenieniu cynku.

Reakcja: $2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$ jest silnie egzotermiczna.

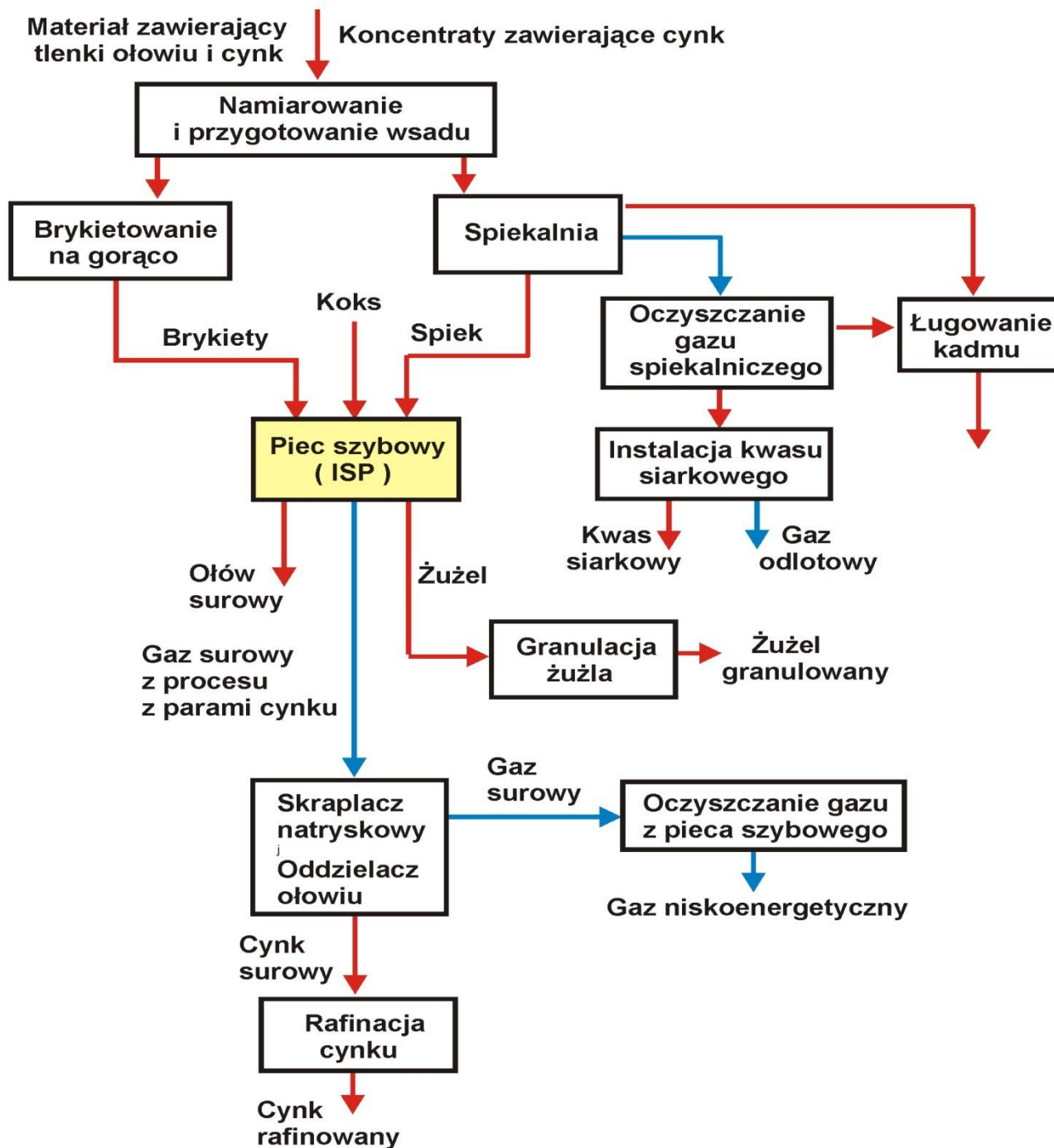
Produkty procesu ISP:

Cynk zanieczyszczony głównie ołowiem i kadmem,

Cynk oczyszczany jest przez kilkustopniową destylację.

Pierwsza partia destylatu zawiera większość kadmu (który jest bardziej lotny od cynku), ostatnia zawiera większość ołowiu.

Ołów surowy



Rafinacja ołowiu surowego:

- **Odmiedziowanie,**
- **Usuwanie Sn, As, Sb,**
- **Odsrebrzanie, przy którym ołów zanieczyszcza się cynkiem,**
- **Usuwanie Zn,**
- **Usuwanie Bi,**
- **Usuwanie Ca, Mg i Sb.**

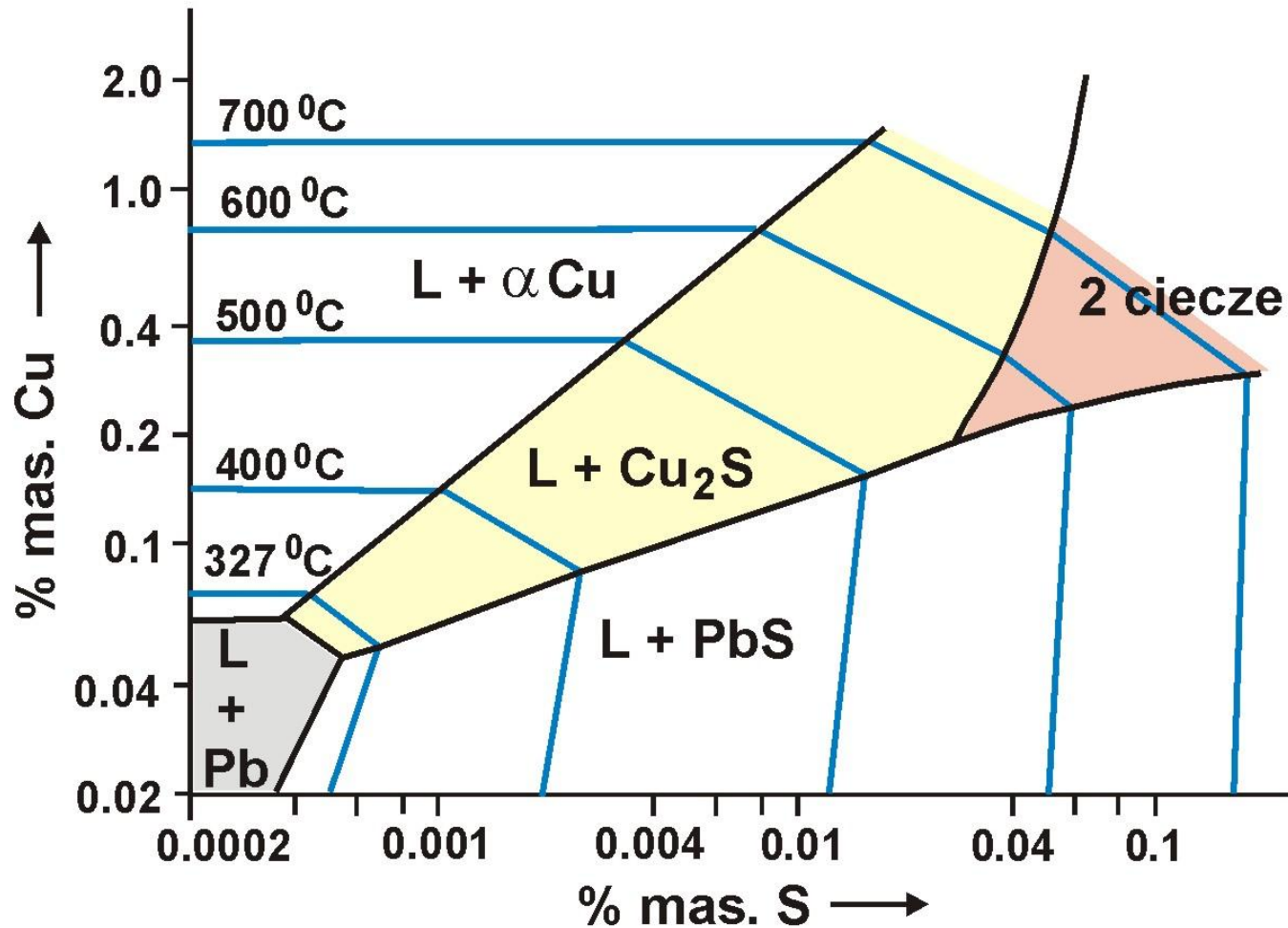
Odmiedziowanie odbywa się przez segregację w kotłach.

Ograniczona rozpuszczalność miedzi w ołowiu.

Temperaturę kąpieli podnosi się do 450⁰C, a następnie powoli obniża do 330 - 350⁰C.

Na powierzchni tworzy się skrzep: kryształy miedzi i innych metali oraz wtrącenia niemetaliczne.

Odmiedziowanie końcowe siarką: po zdjęciu skrzepu dodatek siarki i mieszanie – powstający Cu_2S wypływa na powierzchnię wraz z PbS .



Po odmiedziowaniu siarką zawartość miedzi spada do 0.001 – 0.004 %.

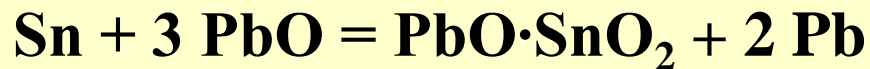
Usuwanie cyny, arsenu i antymonu przez utlenianie. Metale te mają większe powinowactwo do tlenu niż ołów, a ich tlenki nie rozpuszczają się w ołowiu.

- Metoda ogniowa: wdmuchiwanie powietrza do kąpieli ołowiowej (rurki stalowe) ogrzanej w piecach płomiennych do 750 - 850⁰C. Ołów przepompowuje się z kotła do pieca.

Podczas przedmuchiwania powietrza tworzy się PbO, który reaguje z domieszkami:



Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 8.



Związki te tworzą na powierzchni gęsty żużel.

Kolejność utleniania: Sn, As, Sb.

Ołów spuszcza się następnie rynną do kotła do odsrebrzania.

Alternatywa: usuwanie Sn, As, Sb metodą Harrisa.

Działanie w temperaturze 400 – 420 °C solami rafinującymi o składzie: NaOH, NaCl i NaNO₃ jako utleniacz, Ten ostatni dysocjuje na Na₂O, N₂ i O₂ . Z udziałem NaOH powstają związki:

Arsenian sodowy Na₂AsO₄ ,

Cynian sodowy Na₂SnO₃,

Antymonian sodowy Na₃SbO₄ .

Dodatek NaCl obniża temperaturę topnienia. Powstały stop soli jest znacznie lżejszy od ołowiu i dobrze wypływa.

Stop ten przerabia się metodami hydrometalurgicznymi.

Rafinacja metodą Harrisa odbywa się w kotle.

Odsrebrzanie cynkiem (metoda Parkesa):

Srebro i złoto tworzą z cynkiem kilka związków: Ag_2Zn_3 (topi się 665°C), Ag_2Zn_5 (636°C), AuZn (725°C), Au_3Zn_5 (664°C) i AuZn_3 (475°C). Są one lżejsze niż ołów. Wypływają na powierzchnię tworząc tzw. pianę srebrową. Z piany tej odzyskuje się ołów, a następnie srebro i złoto.

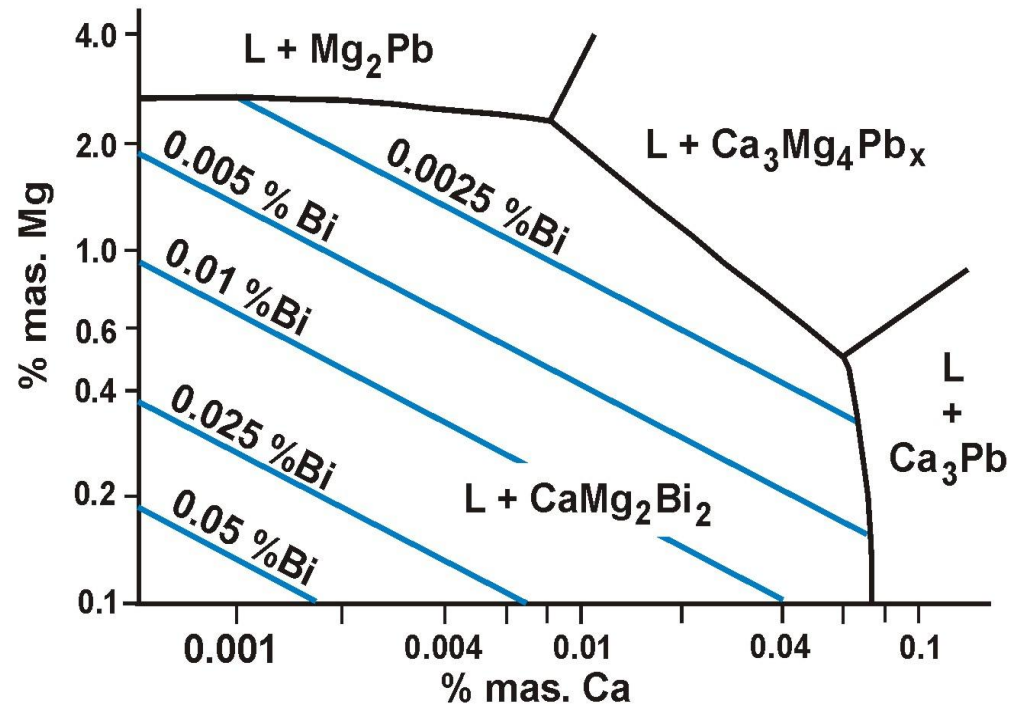
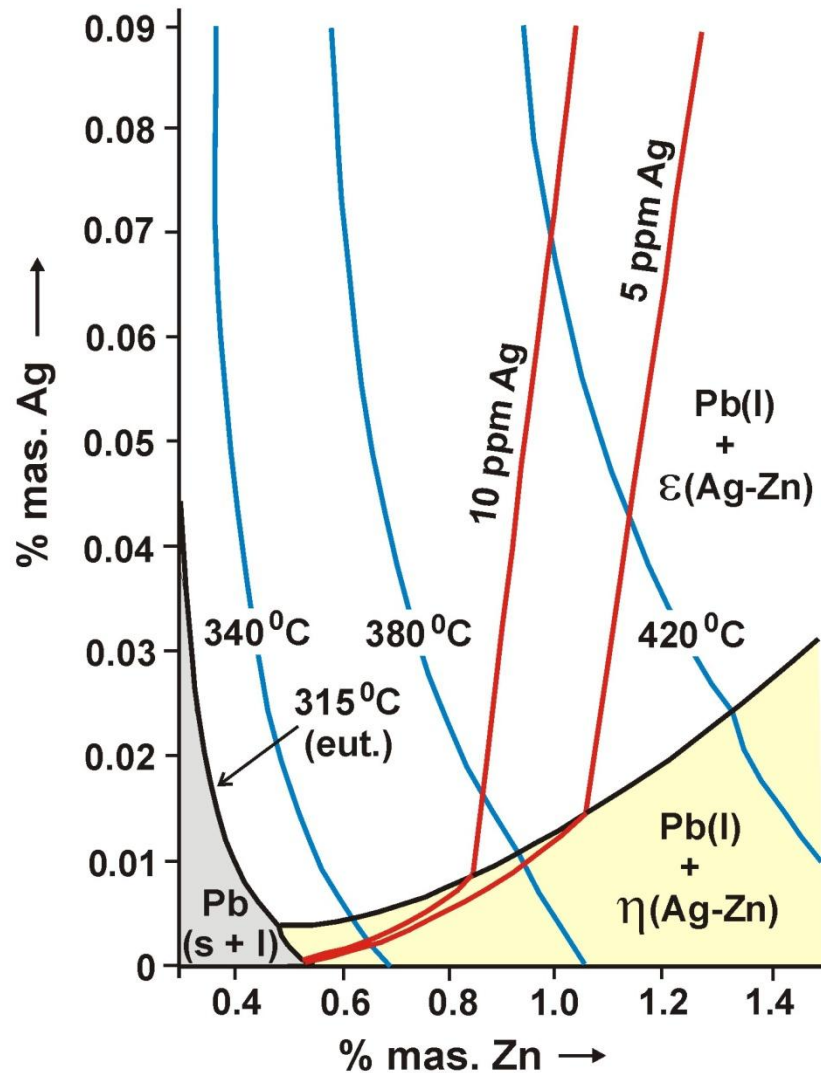
Odcynkowanie:

Po odsrebrzeniu cynkiem pozostaje w ołowiu 0.6 – 0.8 % Zn.

Usuwa się go przez:

- Utlenianie w piecach płomiennych,

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 8.



Usuwanie bizmutu

Odsrebrzanie cynkiem

- Utlenianie w kotłach powietrzem lub parą wodną,
- Odcynkowanie metodą Harrisa – poprzez działanie NaOH (bez NaNO_3).
- Odcynkowanie ołowiu w próżni ($600\text{ }^\circ\text{C}$, próżnia 0.1 Pa)
Usunięty cynk może zostać użyty ponownie do odsrebrzania.

Usuwanie bizmutu:

Ołów surowy może zawierać do 0.5% Bi.

Stosuje się wapń i magnez, które tworzą z bizmutem związki chemiczne i roztwory stałe nierozpuszczalne w ołowiu: Bi_3Ca (topi się 507°C), Bi_2Ca_3 (928°C) i Bi_2Mg_3 (715°C).

Produkty usuwania bizmutu tworzą pianę.

Minimalna zawartość Bi po rafinacji – 0.008% .

Możliwa jest także rafinacja elektrolityczna ołowiu z kwaśnego roztworu fluorokrzemianu ołowiu, bizmut pozostaje w szlamach.

Usuwanie wapnia, magnezu i ew. reszty cynku – met. Harrisa.

Elektrolityczna rafinacja ołowiu surowego

Słaba rozpuszczalność siarczanu ołowiu wyklucza jego zastosowanie do rafinacji ołowiu.

Możliwe do zastosowania są sole kwasów:

- Fluorokrzemowego H_2SiF_6 ,**
- Fluoroborowego HBF_4**
- Amidosiarkowego H_2NSO_3H**

Metale o wyższym potencjale elektrochemicznym niż ołów (Ag, Au, Cu, Bi, Sb, As, Ge) pozostają nierozpuszczone w postaci szlamu anodowego.

Metale o niższym potencjale (Fe, Ni, Zn) wydzielają się na katodzie, lecz ich ilość w ołowiu surowym jest znikoma.

Potencjał wydzielania Sn wynosi – 0.140 V, natomiast Pb – 0.126 V.

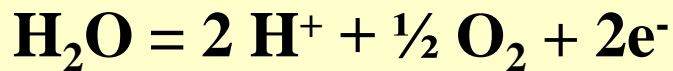
Oba metale wydzielają się razem z roztworów fluorokrzemowych i fluoroborowych. Natomiast w roztworze amidosiarczanowym cyna rozpuszcza się słabo.

Przemysłowy proces Bettsa stosuje wodny roztwór kwasu fluorokrzemowego i fluorokrzemianu ołowiu PbSiF_6 .

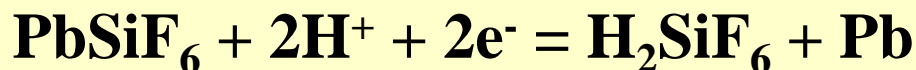
Straty H_2SiF_6 (2 kg/Mg ołowiu elektrolitycznego) wynikają z jego rozkładu i pochłaniania przez szlam anodowy.

Stosuje się też wydzielanie z użyciem nierozpuszczalnych anod grafitowych. Katodą jest cienka blacha (1 mm) rafinowanego ołowiu.

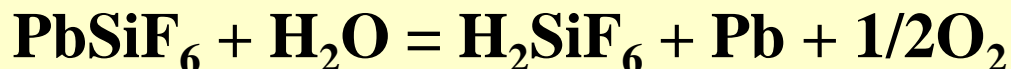
Reakcja anodowa:



Reakcja katodowa:



Reakcja całkowita:



Gęstości prądowe są rzędu 200 A/m², nakład energii ok. 190 kWh/Mg Pb.

Na następnej stronie: rafinacja elektrolityczna ołowiu i przeróbka szlamów w zakładach Trail w Kanadzie.

Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 8.

