

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **209723**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **381723**

(51) Int.Cl.
C22B 7/02 (2006.01)
C22B 61/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **09.02.2007**

(54) **Sposób usuwania chloru, talu i innych zanieczyszczeń z surowców cynku i ołowiu kierowanych do metalurgicznego przerobu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
18.08.2008 BUP 17/08

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.10.2011 WUP 10/11

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
HUTA CYNKU MIASTECZKO ŚLĄSKIE,
Miasteczko Śląskie, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

DANUTA KRUPKA, Katowice, PL
ANDRZEJ ULISZAK, Tarnowskie Góry, PL
TADEUSZ SZYSLER, Tarnowskie Góry, PL
JACEK SITKO, Wymysłów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 209723 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania chloru, talu oraz innych zanieczyszczeń z surowców cynku i ołowiu kierowanych do metalurgicznego przerobu, a zwłaszcza do spiekania na taśmie Dwight-Lloyda (DL), gdzie przygotowujący jest wsad do pieca szybowego IS (Imperial Smelting). Spiekanie surowców cynkowo-ołowiowych na maszynie spiekalniczej DL stanowi ważne ogniwo w technologii jednoczesnego otrzymywania cynku i ołowiu w piecu szybowym.

W procesie spiekania następuje konwersja siarczków i siarczanów metali, zwłaszcza siarczku cynku, ołowiu i żelaza, zawartych w koncentratkach do postaci tlenkowej, która jest niezbędna dla procesu ich redukcji w piecu szybowym, oraz nadanie koncentratom cynkowo-ołowiowym i materiałom zwrotnym formy kawałkowej zapewniającej odpowiednią przewodność wsadu w procesie przerobu w piecu szybowym.

W praktyce warunki spiekania dobiera się tak, aby uzyskać możliwie pełny stopień utlenienia siarczków, a maksymalna temperatura procesu wynosiła około 1620 K(1350°C).

Podstawowym warunkiem zapewniającym prawidłowy przebieg procesu spiekania jest sporządzenie właściwej mieszanki złożonej z koncentratów Zn-Pb, materiałów zwrotnych oraz różnorodnych cynkonośnych surowców wtórnych.

Mieszankę wsadową kierowaną do procesu spiekania wytwarza się w taki sposób, że materiały świeże granulują się z zawrotami spieku z taśmy spiekalniczej, których udział we wsadzie wynosi około 70-80%. W ten sposób uzyskuje się wsad złożony z granulek, których rdzeń stanowią ziarna spieku zwrotnego, a na ich powierzchni znajduje się warstwa materiałów świeżych.

Gazy powstające w procesie spiekania, zawierające około 5-7% SO₂, po odpyleniu kierowane są do fabryki kwasu siarkowego. Pyły z urządzeń odpylających zawracane są do przygotowania mieszanki wsadowej na taśmę DL. Przykładowy skład pyłów spiekalniczych: 50-60% Pb, 5-11% Cd, 1-5% Tl, 4-6% Cl. W związku z gromadzeniem się pierwiastków toksycznych w pyłach spiekalniczych i ciągłym zawracaniem ich do przygotowania nadawy na taśmę DL, zwiększa się z biegiem czasu masa tych pierwiastków w obiegu technologicznym, co zmniejsza wydajność spiekalni i może prowadzić do niekontrolowanej emisji pierwiastków toksycznych do środowiska (J. Kwapuliński, A. Nalewajek i inni, "Zanieczyszczenie powietrza talem w otoczeniu huty cynku i ołowiu". Ochrona Powietrza, t. 26, 1992, nr 2, s. 42-44).

Problem gromadzenia się pierwiastków toksycznych w obiegu technologicznym spiekalni wiąże się również z przerobem na taśmie DL różnorodnych niskogatunkowych koncentratów cynku i ołowiu oraz surowców wtórnych, m.in. pyłów metalurgicznych charakteryzujących się stosunkowo wysoką zawartością zanieczyszczeń takich jak chlor i tal.

Silna toksyczność talu oraz duża masa talu w obiegu technologicznym spiekalni sprawia, że usuwanie tego pierwiastka z obiegu jest szczególnie aktualne ze względów ekologicznych.

Szkodliwość chloru polega na tym, że w miarę wzrostu zawartości tego pierwiastka w nadawie na taśmę DL zwiększa się masa pyłów spiekalniczych, co wpływa na zmniejszenie wielkości produkcji spieku do pieca szybowego. Zwiększa się też zawartość chloru w gazach prażalnych co powoduje dużą agresywność korozyjną tych gazów niszczących urządzenia oddziału spiekalni oraz fabryki kwasu siarkowego.

Znany jest z literatury technicznej i praktyki przemysłowej sposób usuwania chloru z surowców cynkowych kierowanych do hydrometalurgicznego przerobu, polegający na wyplukiwaniu chloru za pomocą roztworów węgla sodu. Wadami znanego sposobu są stosunkowo duże koszty węgla sodu oraz trudności związane z utylizacją i unieszkodliwianiem popłuczyn 1/D. Krupka, "Hydrometalurgiczne sposoby przerobu hutniczego tlenku cynku", BIULETYN IMN nr 4, 1972,5.321-327, 2/D. Krupka, J. Dutrizac i inni, "Zakład Elektrolizy Cynku BIG RIVER ZINC w USA", Rudy i metale nieżelazne, R 46, 2001 nr 10, s.461-464).

Celem wynalazku jest zwiększenie produkcji spieku cynkowo-ołowiowego, stanowiącego wsad do pieca szybowego, przez zmniejszenie masy pyłów spiekalniczych z taśmy DL oraz zmniejszenie agresywności korozyjnej gazów spiekalniczych, jak i obniżenie zawartości toksycznych związków talu w obiegu technologicznym spiekalni, a tym samym doprowadzenie do zmniejszenia niekontrolowanej emisji związków talu do środowiska.

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie sposobu wyplukiwania chloru i talu z wybranych składników wsadu na taśmę DL, charakteryzujących się podwyższoną zawartością tych zanieczyszczeń.

Sposób według wynalazku polega na tym, że zanieczyszczone chlorem i talem surowce cynku i ołowiu, w szczególności takie jak pyły metalurgiczne, w tym pyły stalownicze, pyły spiekalnicze, hutnicze tlenki cynku, poddaje się płukaniu wodnym roztworem lub zawiesiną wodorotlenku wapnia o stężeniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1-30 g/dm³. Proces wypłukiwania prowadzi się w reaktorze z mieszadłem mechanicznym w ciągu 0,5 do 4 godzin przy temperaturze 290-360 K (17-87°C), a oczyszczony i oddzielony od popłuczyn sposobem sedymentacji i filtracji wilgotny, jednorodny materiał zawierający związek wapnia jako składnik żużłotwórczy kieruje się do przygotowania nadawy na taśmę DL, a popłuczyny oczyszczane są znanym sposobem.

W sposobie usuwania chloru i talu według wynalazku zaskakujące są wysokie wydajności usuwania tych zanieczyszczeń z surowców cynku i ołowiu kierowanych do spiekania na taśmie DL, oraz osiągnięcie takiego efektu za pomocą związku wapnia, który pozostając w wypłukanym materiale stanowi niezbędny składnik żużłotwórczy w spieku.

P r z y k ł a d

Do termostowanego ługownika o objętości 5 dm³ z mieszadłem mechanicznym wprowadzono 4 dm³ wodnej zawiesiny wodorotlenku wapnia o stężeniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20g/dm³ oraz 800 g pyłów stalowniczych o zawartości 27,7% Zn, 22,6%Fe, 3,16%Cl, i prowadzono proces wymywania chloru oraz innych zanieczyszczeń mieszając otrzymaną gęstwą w ciągu jednej godziny przy temperaturze 323K(50°). Produkt procesu wymywania alkaliczną gęstwą przefiltrowano otrzymując 3,84 dm³ roztworu o stężeniu chloru 6,2 g/dm³ i 790 g (po wysuszeniu) wypłukanych pyłów o zawartości: Zn 28,0%, Fe 23,0%, Cl 0,17%.

Wydajność usuwania chloru obliczono według wzoru:

$$W_{\text{CL}}, \% = [(m_{(p)} - m_{(k)}) : m_{(p)}] \cdot 100$$

gdzie:

$m_{(p)}$ - masa chloru w pyłach przed płukaniem

$m_{(k)}$ - masa chloru w wypłukanych pyłach

W procesie wypłukiwania chloru z pyłów stalowniczych w wyżej opisanych warunkach osiągnięto wydajność usuwania chloru 95%.

W podobnych warunkach przy usuwaniu zanieczyszczeń z hutniczego tlenku cynku o zawartości: Zn 50,1%, Cl 1,4%, Ti 0,07% osiągnięto wydajność usuwania chloru 70%, wydajność usuwania talu 85%.

Podobnie przy usuwaniu zanieczyszczeń pyłów spiekalniczych o zawartości: 52,9% Pb, 4,3% Cl, 2,4% Ti osiągnięto wydajność usuwania chloru 75%, a wydajność usuwania talu 80%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania chloru, talu i innych zanieczyszczeń z surowców cynku i ołowiu kierowanych do metalurgicznego przerobu, zwłaszcza do spiekania na taśmie Dwight - Lloyd, **znamienny tym**, że zanieczyszczone chlorem i talem surowce cynku i ołowiu, w szczególności takie jak pyły metalurgiczne, w tym pyły stalownicze, pyły spiekalnicze, hutnicze tlenki cynku poddaje się płukaniu wodnym roztworem lub zawiesiną wodorotlenku wapnia o stężeniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1-30 g/dm³, przy czym proces wypłukiwania prowadzi się w reaktorze z mieszadłem mechanicznym w ciągu 0,5 do 4 godzin, przy temperaturze 290-360 K (17-87°C), a oczyszczony i oddzielony od popłuczyn sposobem sedymentacji i filtracji wilgotny, jednorodny materiał zawierający związek wapnia jako składnik żużłotwórczy kieruje się do przygotowania nadawy na taśmę DL, a popłuczyny oczyszczane są znanym sposobem.

