RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **210407**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **383689**

(22) Data zgłoszenia: **05.11.2007**

(51) Int.Cl.
C22B 19/30 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)

(54) **Sposób usuwania ołowiu i chloru z wtórnych surowców cynkowych kierowanych do przerobu w piecach przewałowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
11.05.2009 BUP 10/09

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2012 WUP 01/12

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
BOLESŁAW RECYCLING SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Bukowno, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
DANUTA KRUPKA, Katowice, PL
BOGUSŁAW OCHAB, Bukowno, PL
ANDRZEJ TREPKA, Olkusz, PL
JERZY CZEKAJ, Olkusz, PL
JAN GALICKI, Bukowno, PL
JACEK JAKUBOWSKI, Sławków, PL
LESZEK STENCEL, Podlipie, PL
MIROSŁAW FATYGA, Olkusz, PL
ZBIGNIEW CURYŁO, Olkusz, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 210407 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania ołowiu i chloru z wtórnych surowców cynkowych kierowanych do przerobu w piecach przewałowych, a zwłaszcza usuwanie zanieczyszczeń zanieczyszczeń cynkonośnych pyłów stalowych zwanych pyłami EAF – electric arc furmance dusty.

Proces przewałowy polega na pirometalurgicznym wzbogacaniu utlenionych surowców cynku i ołowiu, w tym różnorodnych surowców wtórnych, jak pyły metalurgiczne, szlamy cynkowo-żelazowe, zgary z ocynkowania itp. W procesie tym cynkonośny wsad zmieszany z koksikiem - reduktorem doprowadzany jest do pochylonego obrotowego pieca cylindrycznego i zsypywany w dół po ściankach pieca napotykając po drodze coraz bardziej nagrzane gazy procesowe, które powodują najpierw redukcję związków cynku i ołowiu, a następnie utlenianie metali zredukowanych (w zakresie temperatur 1000 - 1300°C). Gazy procesowe zawierające tlenki cynku odciągane są do urządzeń odpylających, w których gromadzi się produkt pirometalurgicznego wzbogacania – hutniczy tlenek cynku.

Zasadniczym warunkiem prawidłowego przebiegu procesu przewałowego oraz dobrej jakości hutniczego tlenku cynku jest odpowiednie przygotowanie wsadu.

Hutnicze tlenki cynku o składzie najczęściej %: Zn 40-60, Fe 2-6, Pb 2-10, Cd 0,2-1,0, Cl 2-8 przerabiane są w hutach cynku sposobem hydrometalurgicznym lub pirometalurgicznym. Przerób hydrometalurgiczny stawia wysokie wymagania odnośnie składu chemicznego surowców cynkowych, co pociąga konieczność dodatkowej chemicznej lub termicznej obróbki hutniczych tlenków cynku, głównie w celu usunięcia halogenków.

W ostatnich latach, we wsadzie do pieców przewałowych coraz większy jest udział wtórnych surowców cynkowych o wysokiej zawartości chloru (nawet około 10%), co pociąga wzrost zawartości chloru w hutniczych tlenkach cynku oraz w gazach procesowych, powodując dużą ich agresywność korozyjną jak i zwiększoną emisję toksycznych halogenków do środowiska.

Prace badawcze oraz praktyka przemysłowa w zakresie pirometalurgicznego wzbogacania surowców cynkowych w piecach przewałowych wskazują również na ujemny wpływ ołowiu we wsadzie do pieca przewałowego na przebieg procesu, ponieważ im większa zawartość ołowiu w nadawie do pieców przewałowych tym większe jest zużycie reduktora (koksiku) i mniejsza wydajność procesu przewałowego (wydajność tzw. „przewał" zwiększa się w miarę wzrostu wielkości ilorazu Zn: Pb we wsadzie). W miarę wzrostu masy ołowiu w nadawie, proporcjonalnie zwiększa się zawartość ołowiu w hutniczych tlenkach cynku, co utrudnia dalszy ich przerób sposobem hydrometalurgicznym. [S. Fugleberg: Some Fundamental Aspects on Zinc Leaching, LEAD-ZINC TMS 2000, Short Course, Pittsburgh PA, USA, 2000; B.Ochab, D.Krupka i inni: Development of zinc production at the Bolesław Zinc Plant, IV INTERNATIONAL CONFERENCE ZINC 2006, Plovdiv, Bułgaria 2006, s. 197; J.Galicki: Modernizacja HTC, Seminarium – perspektywy rozwoju ZGH „BOLESŁAW" SA, Bukowno, 2007; P.A.Kozlov: Vel'c – Process, Izd. Ruda i Metally, Moskwa, 2002; D.Krupka: Hydrometalurgiczne sposoby przerobu hutniczego tlenku cynku. Biuletyn IMN, nr 4, 1972, s.321; D.Krupka, J.Dutrizac i inni: Zakład Elektrolizy Cynku „Big River Zinc" w USA, Rudy Metale, 2001, nr 10, s.461].

Nie znany jest z literatury technicznej ani z dotychczasowej praktyki przemysłowej sposób usuwania wybranych zanieczyszczeń z surowców cynkowych kierowanych do przerobu w piecach przewałowych.

Celem wynalazku jest poprawa jakości produktu pirometalurgicznego wzbogacania hutniczego tlenku cynku polegająca na zmniejszeniu w nim zawartości ołowiu i chloru, przy równoczesnym podwyższeniu wydajności procesu przewałowego i zmniejszeniu agresywności korozyjnej gazów procesowych.

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie sposobu wypłukiwania ołowiu i chloru z wybranych składników wsadu do pieców przewałowych charakteryzujących się podwyższoną zawartością tych zanieczyszczeń.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowce poddaje się obróbce chemicznej, poprzez płukanie ich w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 0,5% do 5% intensywnie mieszając, w ciągu 0,5 do 3 godzin w temperaturze od 17°C do 87°C i oddziela się od popłuczyn przez sedymentację oraz filtrację.

Zanieczyszczone chlorem i ołowiem surowce cynkonośne, w szczególności takie jak pyły stalownicze, poddaje się płukaniu wodnym roztworem wodorotlenku sodu. W procesie tym z łatwością rozpuszczają się chlorki oraz częściowo związki metali o charakterze amfoterycznym jak cynk i ołów, przechodząc do roztworu w postaci cynianu (II) sodu i ołowianu (II) sodu zgodnie z równaniami reakcji:

$$ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$$

$$PbO + 2NaOH \rightarrow Na_2PbO_2 + H_2O$$

Warunki płukania dobiera się tak, aby osiągnąć wysokie wydajności wypłukiwania ołowiu przy niskich wydajnościach wypłukiwania cynku.

Zadawalające rezultaty usuwania ołowiu z pyłów stalowniczych osiągnięto stosując roztwory NaOH o stężeniu około 0,5 do 5%, przy intensywnym mieszaniu zawiesiny reagującej, w ciągu 0,5 do 3 godzin w temperaturze 290-360 K (17-87°C).

Oczyszczony i oddzielony od popłuczyn (sposobem sedymentacji i filtracji) materiał (wilgotny i jednorodny) stosuje się do przygotowania nadawy do pieców przewałowych, a z alkalicznych popłuczyn wydziela się, znanym sposobem, trudno rozpuszczalny związek ołowiu: $PbSO_4$, PbS, $NaPb_2OHCO_3$, za pomocą odpowiednio: kwasu siarkowego, siarczku sodu, dwutlenku węgla.

W sposobie usuwania ołowiu i chloru z wtórnych surowców cynkowych, według wynalazku, zaskakujące są wysokie – zbliżone do 100% wydajności usuwania chloru oraz stosunkowa duża selektywność usuwania ołowiu z wydajnością ponad 60%.

P r z y k ł a d

Do termostatowego reaktora z mieszadłem mechanicznym wprowadzono 10 dm^3 roztworu o stężeniu 4% NaOH oraz 1000 g pyłów stalowniczych o składzie %: Fe 27,7, Zn 23,9, Cl 2,42, F 0,245 i przy ciągłym mieszaniu prowadzono proces wypłukiwania ołowiu i chloru przez dwie godziny, przy temperaturze 348 K (75°C). Otrzymaną alkaliczną gęstwę przefiltrowano na filtrze próżniowym, przemywając placek filtracyjny wodą. Otrzymano 15,70 dm^3 filtratu – popłuczyn o stężeniu g/dm^3: Cl 1,53, Pb 1,46, Zn 0,61. W popłuczynach wyprowadzono: 24,02 g chloru (1,53 g/dm^3 x 15,70 dm^3 = 24,02 g), 22,92 g ołowiu, 9,58 g cynku.

Otrzymano 885 g (po wysuszeniu) wypłukanych pyłów stalowniczych o zawartości %: Pb 1,46, Cl 0,012.

Wydajność usuwania zanieczyszczeń:

$$W_x,\% = [(m_p - m_k): m_p] \times 100$$

gdzie:

m_p - masa zanieczyszczenia w pyłach stalowniczych przed płukaniem

m_k - masa zanieczyszczenia w wypłukanych pyłach.

W procesie wypłukiwania zanieczyszczeń z pyłów stalowniczych w wyżej opisanych warunkach osiągnięto wydajność usuwania chloru W_{Cl} = 99,5%, ołowiu W_{Pb} = 64,1%. Straty cynku w procesie usuwania zanieczyszczeń wynoszą około 4% w odniesieniu do masy cynku w pyłach stalowniczych przed płukaniem.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania ołowiu i chloru z wtórnych surowców cynkowych kierowanych do przerobu w piecach przewałowych, **znamienny tym**, że surowce poddaje się obróbce chemicznej, która polega na tym, że płucze się je w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 0,5% do 5% intensywnie mieszając, w ciągu 0,5 do 3 godzin w temperaturze od 17°C do 87°C i oddziela się od popłuczyn przez sedymentację oraz filtrację.

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)