

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **224073**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **400196**

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

(22) Data zgłoszenia: **31.07.2012**

(54) **Sposób przerobu cynkonośnych pyłów stalowniczych w kierunku otrzymywania koncentratów cynku i koncentratów ołowiu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**03.02.2014 BUP 03/14**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.11.2016 WUP 11/16**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**  
**BOLESŁAW RECYCLING SPÓŁKA**  
**Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,**  
**Bukowno, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**DANUTA KRUPKA, Katowice, PL**  
**JERZY CZEKAJ, Olkusz, PL**  
**JAN GALICKI, Bukowno, PL**  
**JACEK JAKUBOWSKI, Sławków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Urszula Ziółkowska**  
**rzec. pat. Katarzyna Borkowy**

**PL 224073 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu pyłów stalowniczych EAFD w kierunku otrzymania koncentratów cynku i koncentratów ołowiu.

Pyły stalownicze określane skrótem EAFD (z angielskiego „Electric Arc Furnace Dust”) pochodzą z odpylania gazów w procesie przetopu złomu stalowego w piecach elektrycznych. W ostatnich latach masa tych pyłów ciągle zwiększa się, zarówno z powodu wzrostu masy złomu stalowego we wsadzie do pieców elektrycznych, jak i z powodu usprawnienia urządzeń odpylających w stalowniach. Ocenia się, że masa EAFD kształtuje się na poziomie 10–15 kg na jedną tonę wyprodukowanej stali. Utylizacja pyłów EAFD jest aktualnym problemem gospodarczym (ekonomicznym i ekologicznym) o wymiarze światowym, co wynika z rozwoju produkcji blach stalowych ocynkowanych oraz lakierowanych, przeznaczonych przede wszystkim do wykonywania karoserii samochodowych, konstrukcji stalowych i sprzętu gospodarstwa domowego. Szybki wzrost produkcji i zużycia tego typu blach powoduje zwiększenie masy cynku i ołowiu wprowadzanej ze złomem stalowym do przerobu w piecach elektrycznych. Z tych samych powodów wzrasta w pyłach stalowniczych zawartość halogenków (Cl, F), które są składnikami topników oraz związków chemicznych wchodzących w skład powłok antykorozyjnych (nanoszonych na powierzchnie blach ocynkowanych).

Średni skład chemiczny pyłów EAFD jest następujący: Zn 15–32%, Pb 2–6%, Fe 20–25%, Cl 1–8%, F 0,2–0,4%.

Typowy skład chemiczny pyłów EAFD pochodzących z wybranych krajowych elektrostalowni przedstawiony jest w poniższej tabeli.

	Zn %	Pb %	Fe %	Cl %	F %	CaO %	SiO <sub>2</sub> %
A	24,2	2,15	25,2	2,69	0,246	11,3	5,70
B	28,5	3,19	20,3	3,33	0,240	4,98	4,08
C	23,9	3,60	27,7	2,42	0,245	–	–
D	32,5	3,79	22,5	4,86	0,301	4,55	4,97

Metody przerobu pyłów stalowniczych znajdują się obecnie w stadium rozwoju i doskonalenia. Ogólnie można je podzielić na pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne. W grupie metod pirometalurgicznych największe znaczenie praktyczne na świecie ma przerób pyłów stalowniczych w piecach przewałowych.

Proces przewałowy polega na pirometalurgicznym wzbogacaniu utlenionych surowców cynku, w tym różnorodnych surowców wtórnych jak pyły metalurgiczne, szlasy cynkowo-żelazowe, zgary z ocynkowni itp. W procesie tym cynkonośny wsad zmieszany z koksikiem – reduktorem doprowadza się do pochylonego obrotowego pieca cylindrycznego i zsypuje w dół po jego ściankach, przy czym wsad napotyka 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.

Hutnicze tlenki cynku, o składzie najczęściej: Zn 40–60%, Fe 2–6%, Pb 2–10%, Cl 2–8%, przetwarzane 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 w materiałach kierowanych do przerobu w piecach przewałowych coraz większa jest zawartość chloru, 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 na przebieg procesu, ponieważ im większa zawartość ołowiu w nadawie do pieca przewałowego tym większe jest zużycie reduktora (koksiku) i mniejsza wydajność procesu przewałowego. W miarę wzrostu

masy ołowiu w nadawie proporcjonalnie zwiększa się zawartość ołowiu w hutniczych tlenkach cynku, co utrudnia dalszy ich przerób sposobem hydrometalurgicznym.

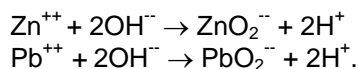
Znany z literatury technicznej i praktyki przemysłowej sposób usuwania chloru z surowców cynkowych kierowanych do przerobu hydrometalurgicznego, polegający na wypłukiwaniu chloru za pomocą roztworów węglanu sodu, przedstawiony jest w publikacjach: D. Krupka, J. Dutrizac i inni „Zakład Elektrolizy Cynku “Big River Zinc” w USA”, Rudy i Metale 2001, nr 10, s.461; Guozhu Ye Emfoz „Characterisation and removal of halogens in the EAFD and zinc oxide fume obtained from thermal treatment of EAFD”, Fourth Inter. Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, TMS, Pittsburgh 2000, s.271; K. Mager, U. Meurer i inni „Recovery of zinc oxide from secondary raw materials – new developments of the waelz process”, Fourth Inter. Symposium of Metals and Engineered Materials, TMS Pittsburgh 2000, s.329; P.A. Kozlov „Yel’c Process”, FGUP Izd. Dom Ruda i Metally, Moskwa 2002, oraz D. Krupka, B. Ochab i inni „Development of zinc production at the Bolesław Zinc Plant”, The 4th Inter. Conference ZINC ‘2006, Plovdiv, Bułgaria, 2006, s.197.

Oprócz patentu PL210407 nie jest znany z literatury technicznej sposób usuwania zanieczyszczeń z surowców cynkowych kierowanych do wzbogacania pirometalurgicznego. Ten opatentowany w 2007 r. sposób polegający na płukaniu surowców cynkowych, przed ich skierowaniem do pieca przewałowego, w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 0,5 do 5,0% nie znalazł praktycznego zastosowania ze względów ekonomicznych.

Celem wynalazku jest sposób przerobu cynkonośnych pyłów stalowniczych w kierunku otrzymywania wysokogatunkowych koncentratów cynku (o małej zawartości ołowiu i chloru oraz koncentratów ołowiu o zawartości powyżej 50% Pb).

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie sposobu charakteryzującego się tym, że pyły stalownicze poddaje się selektywnemu wytrawianiu ołowiu i chlorków za pomocą roztworu zawiesiny  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$  o stężeniu  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 1,5-2,0\%$  i  $\text{NaOH} - 0,5-1\%$  z następującym po nim wydzieleniem z roztworu potrawiennego koncentratu ołowiu w postaci jego trudnorozpuszczalnych związków. W międzyczasie oczyszczone z chloru i ołowiu pyły stalownicze miesza się z koksikiem w ilość 30–35% suchej masy pyłów oraz z rozdrobnionym kamieniem wapiennym w takiej ilości, aby jego zawartość w nadawie do pieca w przeliczeniu na  $\text{CaO}$  wynosiła 6–8% w odniesieniu do masy pyłów stalowniczych, z uwzględnieniem masy  $\text{CaO}$  pozostałej w pyłach stalowniczych po operacji płukania z reagentem wapniowym, i tak otrzymaną mieszkankę podaje do pieca przewałowego o temperaturze z zakresu 1000–1300°C i prowadzi jej wzbogacanie pirometalurgiczne do uzyskania koncentratu tlenku cynku o zawartości > 50% Zn, charakteryzującego się niską zawartością ołowiu (ok. 1%) i chloru (ok. 0,1%).

W operacji wytrawiania zanieczyszczeń z pyłów stalowniczych w roztworze-zawiesinie  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$  z łatwością rozpuszczają się chlorki (z wydajnością zbliżoną do 100%) oraz częściowo związki metali o charakterze amfoterycznym, jak ołów i cynk, które przechodzą do roztworu w postaci cynkanu i ołowianu zgodnie z reakcjami:



Operację wytrawiania zanieczyszczeń z pyłów stalowniczych za pomocą roztworu-zawiesiny  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$  prowadzi się w reaktorze z mieszadłem mechanicznym, w temperaturze 20–80°C, korzystnie ok. 75°C, w ciągu 2–3 godz. Parametry tej operacji należy dobierać tak, aby osiągać wysokie wydajności usuwania ołowiu przy niskich wydajnościach roztwarzania cynku. Oczyszczony i oddzielony od roztworu potrawiennego (sposobem sedymentacji i filtracji) materiał kieruje się do przygotowania nadawy do pieca przewałowego, a z alkalicznych popłuczyn wydziela się trudnorozpuszczalny związek ołowiu: siarczan, siarczek lub węglan ołowiu za pomocą, odpowiednio, kwasu siarkowego, siarczku sodu lub dwutlenku węgla.

W sposobie przerobu pyłów stalowniczych, według wynalazku, zaskakujące są: wysokie (zbliżone do 100%) wydajności wypłukiwania chloru i duża selektywność usuwania ołowiu, co prowadzi do otrzymywania w procesie przewałowym wysokogatunkowych hutniczych tlenków cynku o niskiej zawartości chloru i ołowiu, oraz stosunkowo prosty sposób otrzymywania bogatych koncentratów ołowiu.

P r z y k ł a d

*Wypłukiwanie zanieczyszczeń (Cl, Pb) z pyłów stalowniczych oraz otrzymywanie koncentratu ołowiu z alkalicznych roztworów potrawiennych i tlenku cynku z oczyszczonych pyłów stalowniczych*

Do termostalowanego reaktora z mieszadłem mechanicznym wprowadzono 4 dm<sup>3</sup> roztworu-zawiesiny o stężeniu: Ca(OH)<sub>2</sub> 15 g/dm<sup>3</sup> i NaOH 5 g/dm<sup>3</sup> oraz 1000 g pyłów stalowniczych EAFD o składzie: 27,52% Zn, 2,10% Pb, 2,74% Cl, i przy mieszaniu prowadzono operację wyplukiwania ołowiu, chloru i innych zanieczyszczeń w czasie 3 godzin, przy temperaturze 348 K (75°C) i początkowej proporcji fazy stałej do ciekłej 1:4.

Otrzymaną alkaliczną gęstwę przefiltrowano na filtrze próżniowym, przemywając placek filtracyjny wodą. Otrzymano 4,01 dm<sup>3</sup> roztworu (filtrat poreakcyjny + popłuczyny z filtra) o stężeniu w g/dm<sup>3</sup>: Pb 2,36, Cl 6,51, oraz 1040 g (po wysuszeniu) wyplukanych pyłów stalowniczych o składzie: 26,46% Zn, 1,11% Pb, 0,131% Cl.

Wydajność usuwania zanieczyszczeń obliczono wg wzoru:

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

gdzie:  $m_p$  – masa zanieczyszczenia w pyłach stalowniczych przed płukaniem

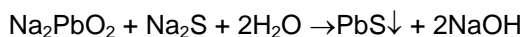
$m_k$  – masa zanieczyszczenia w wyplukanych pyłach.

W procesie wyplukiwania zanieczyszczeń z pyłów stalowniczych w wyżej opisanych warunkach osiągnięto następujące wydajności:

$W_{Cl} = 95\%$  i  $W_{Pb} = 45\%$ .

Potrąbienny roztwór poddano następnie procesowi wydzielenia koncentratu ołowiu w następujący sposób.

Do reaktora z mieszadłem mechanicznym wprowadzono 2 dm<sup>3</sup> roztworu potrąbiennego o stężeniu ołowiu 2,36 g/dm<sup>3</sup>, otrzymanego w wyniku wytrawiania ołowiu, i przy mieszaniu w czasie około 30 minut, w temperaturze otoczenia ok. 20°C, dozowano reagent wytrącający ołów w postaci roztworu siarczku sodu o stężeniu 20%. Siarczek sodu dozowano do momentu zakończenia przebiegu reakcji wytrącania osadu siarczku ołowiu wg reakcji:



Do całkowitego wytrącenia ołowiu zużyto 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczku sodu o stężeniu 20%, czyli zużyto 2 g Na<sub>2</sub>S, co stanowi około 10% nadmiar Na<sub>2</sub>S w odniesieniu do ilości stechiometrycznej obliczonej z ww. równania.

Zawiesinę poreakcyjną przefiltrowano na filtrze otrzymując (po wysuszeniu) 6,55 g koncentratu ołowiu o zawartości 72,0% Pb i roztwór odpadowy o stężeniu Pb 0,0001 g/dm<sup>3</sup> i Zn < 0,0001 g/dm<sup>3</sup>.

W międzyczasie wytrawione i oczyszczone z chloru i ołowiu pyły stalownicze zmieszano z reduktorem w postaci koksiku w ilości 30–35% w odniesieniu do masy pyłów stalowniczych oraz z rozdrobnionym kamieniem wapiennym w takiej ilości, aby jego zawartość w nadawie do pieca przewalowego w przeliczeniu na CaO wynosiła 6–8% w odniesieniu do masy pyłów stalowniczych, po czym tak otrzymaną mieszkę wprowadzono do pieca przewalowego o temperaturze z zakresu 1000–1300°C i prowadzono jej wzbogacanie pirometalurgiczne do uzyskania koncentratu tlenku cynku o zawartości > 50% Zn.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób przerobu cynkonośnych pyłów stalowniczych w kierunku otrzymywania koncentratów cynku i koncentratów ołowiu, polegający na oczyszczaniu pyłów stalowniczych z chloru i ołowiu, **znamienny tym**, że pyły stalownicze poddaje się selektywnemu wytrawianiu ołowiu i chloru za pomocą roztworu zawiesiny Ca(OH)<sub>2</sub> + NaOH o stężeniu Ca(OH)<sub>2</sub> – 1,5–2,0% i NaOH – 0,5–1%, po czym z roztworu potrąbiennego wydziela się koncentrat ołowiu w postaci jego trudnorozpuszczalnych związków, natomiast oczyszczone z chloru i ołowiu pyły stalownicze miesza się z koksikiem w ilość 30–35% suchej masy pyłów oraz z rozdrobnionym kamieniem wapiennym w takiej ilości, aby jego zawartość w nadawie do pieca w przeliczeniu na CaO wynosiła 6–8% w odniesieniu do masy pyłów stalowniczych, z uwzględnieniem masy CaO pozostałej w pyłach stalowniczych po operacji płukania z reagentem wapniowym, i tak otrzymaną mieszkę podaje do pieca przewalowego o temperaturze z zakresu 1000–1300°C i prowadzi jej wzbogacanie pirometalurgiczne do uzyskania koncentratu tlenku cynku o zawartości > 50% Zn.