

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **227662**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406547**

(51) Int.Cl.

C22B 7/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **16.12.2013**

(54) **Sposób odseparowania metali obecnych w pyłach pochodzących z elektrycznych pieców łukowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
22.06.2015 BUP 13/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2018 WUP 01/18

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII
ŚRODOWISKA POLSKIEJ AKADEMII NAUK,
Zabrze, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**SYLWIA IZABELA OLESZEK,
Duszniki-Zdrój, PL
MARIUSZ GRZEGORZ GRABDA, Staszów, PL
ETSURO SHIBATA, Wakabayashi Ward, JP
TAKASHI NAKAMURA, Aoba Ward, JP**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Krystyna Szczepańska

PL 227662 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odseparowania metali obecnych w pyłach pochodzących z elektrycznych pieców łukowych, zwłaszcza cynku i ołowiu od żelaza, umożliwiający odzysk znacznych ilości wartościowego cynku z metalurgicznego pyłu, odseparowanie toksycznego ołowiu od stałej pozostałości oraz otrzymanie bogatej w żelazo stałej pozostałości możliwej do powtórnego zastosowania w przemyśle stalowym, przy równoczesnej likwidacji w jednym procesie technologicznym dwóch grup odpadów, pyłów stanowiących odpad niebezpieczny oraz dużej ilości odpadów tworzyw sztucznych zawierających środek zmniejszający palność.

Produkcja stali w elektrycznym piecu łukowym prowadzi do powstawania produktu ubocznego, pyłów stanowiących odpad niebezpieczny. Z powodu ograniczeń środowiskowych koszt usuwania tych pyłów jest wysoki. Z drugiej strony pyły są bogate w cenne tlenki metali i mogą być stosowane jako surowce wtórne w produkcji cynku, żelaza oraz ołowiu. Średnie stężenie żelaza w pyłach, głównie w formie magnetytu Fe_3O_4 i ferrytu cynku ZnFe_2O_4 wynosi około 30% masy. Największą nieżelazną zawartość pyłów stanowi cynk, a jego stężenie wynosi 7–40% całkowitej masy. Ponadto w pyłach występuje ołów w ilości kilku procent całkowitej masy. Biorąc pod uwagę powyższe stężenia, w skali światowej istnieje możliwość odzyskania z pyłów około 1,14 milionów ton cynku, około 285 tysięcy ton ołowiu oraz ogromnej ilości pozostałości bogatych w tlenek żelaza, które mogą służyć jako wartościowe surowce wtórne do produkcji stali. W Polsce podczas produkcji stali w elektrycznych piecach łukowych powstaje średnio około 545 tysięcy ton pyłu. W warunkach krajowych tylko nieznaczna część pyłów jest poddawana recyklingowi. Większość pyłów trafia do cementowni jako wsad w procesie wypalania klinkieru lub jest składowana jako odpad niebezpieczny.

Równocześnie powstają ogromne ilości odpadów tworzyw sztucznych, często zawierających związki zmniejszające palność. Najczęściej stosowanym związkiem zmniejszającym palność tworzyw sztucznych jest tetrabromobisfenol A. Szacuje się, że około 70% urządzeń elektronicznych i elektrycznych na świecie zawiera tworzywa sztuczne wzbogacone w tetrabromobisfenol A. Szerokie zastosowanie z grupy tworzyw sztucznych zawierających tetrabromobisfenol A mają między innymi poliwęglany i polistyreny.

Poliwęglany stosowane są w produkcji płyt DVD, soczewek okularów, soczewek optycznych, reflektorów i części samochodowych, przezroczystych dachów i urządzeń medycznych, w przemyśle sprzętu gospodarstwa domowego w przemyśle budowlanym. Ponieważ poliwęglany mają różnorodne zastosowanie, ich produkcja rośnie o ponad 10% rocznie i oczekuje się dalszego jej wzrostu. Najwięcej polistyrenu produkuje się i zużywa w krajach wysoko rozwiniętych. Największy udział w przetwórstwie polistyrenu ma przede wszystkim sektor produkcji opakowań do żywności, elektronika, produkcja sprzętu gospodarstwa domowego, produkcja artykułów medycznych. W wyniku tego w świecie powstają ogromne ilości odpadów tworzyw sztucznych, w tym zawierających tetrabromobisfenol A.

Znane są różne sposoby odzyskiwania cynku, ołowiu, żelaza. Najpowszechniejszy sposób odzysku cynku z pyłów pochodzących z elektrycznych pieców łukowych, to metalurgiczny proces Waelza prowadzony w obrotowym piecu Waelza, który jednak wymaga temperatury 1200–1300°C, a przez to związany jest z ponoszeniem bardzo wysokich kosztów wynikających z dużej energochłonności.

Ze zgłoszenia wynalazku nr P-288418 znany jest sposób odzyskiwania cynku z materiałów zawierających cynk, szczególnie z pyłów odzyskiwanych z gazów odlotowych z procesów metalurgicznych. Zawierające cynk cząsteczki materiału są poddawane aglomeracji z węglowodornym materiałem redukcyjnym, także z topnikiem i są dostarczane do gazowo szczelnego między 1200–1700°C. Aglomeraty zostają stopione, poddane selektywnej redukcji i oddzieleniu cynku i innych lotnych metali. Faza obojętnej szlaku, korzystnie także ciekła faza metalu jest spuszczana z pieca, natomiast cynk i inne łatwo lotne metale są odzyskiwane z gazów odlotowych przez kondensację. Dla zapobiegnięcia wtórnemu utlenianiu metalicznego cynku, zawierające cynk pyły są aglomerowane razem z węglowodornym środkiem wiążącym, który w temperaturze poniżej 700°C ulega krakowaniu z utworzeniem sadzy, a temperatura atmosfery gazowej pieca jest utrzymywana powyżej 1000°C dla utrzymania objętościowego stosunku CO_2 i CO w atmosferze gazowej pieca poniżej 0,3.

Z polskiego opisu patentowego nr 173050 znany jest pirometalurgiczny sposób odzyskiwania łatwo parujących metali, takich jak cynk, ołów, kadm, z koncentratu siarczku cynku, polegający na tym, że koncentrat siarczku cynku jest podawany do roztopionej miedzi w warunkach atmosferycznych, przy temperaturze 1450–1800°C, tak, że cynk, ołów i kadm przechodzą do kąpieli jako czyste metale,

które odzyskuje się z pieca w postaci gazowej, a następnie skrapla się. Żelazo i miedź pozostają w roztopionym metalu lub produkcie pośrednim siarczku metalu wytworzonym w piecu.

Z opisu patentowego polskiego nr 192193 znany jest sposób odzyskiwania ołowiu i cynku z przemysłowych odpadów metali nieżelaznych, w którym mieszaninę odpadów metali nieżelaznych zawierającą pyły z procesu odmiedziowania żużla zawieszinowego w piecu elektrycznym, szlasy z odpylu mokrej pieców szybowych, pyły konwertorowe z procesu świeżenia kamienia miedziowego oraz dodatki technologiczne w postaci koksiku i materiału żelazonośnego poddaje się procesowi topienia i redukcji, po czym wyprowadza się z pieca ołów metaliczny i żużel zawierający cynk.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu odseparowania metali obecnych w pyłach pochodzących z elektrycznych pieców łukowych, w szczególności cynku i ołowiu od żelaza, umożliwiającego odzysk znacznych ilości wartościowego cynku z metalurgicznego pyłu w niskiej temperaturze, odseparowanie toksycznego ołowiu od stałej pozostałości oraz otrzymanie bogatej w żelazo stałej pozostałości możliwej do powtórnego zastosowania w przemyśle stalowym, przy równoczesnej likwidacji w jednym procesie technologicznym dwóch grup odpadów, tj. pyłów stanowiących odpad niebezpieczny oraz dużej ilości odpadów tworzyw sztucznych zawierających środek zmniejszający palność.

Sposób odseparowania metali obecnych w pyłach pochodzących z elektrycznych pieców łukowych, w szczególności cynku i ołowiu od żelaza według wynalazku charakteryzuje się tym, że pyły pochodzące z elektrycznych pieców łukowych miesza się z tworzywami sztucznymi, korzystnie z ich odpadami, zawierającymi bromoorganiczny związek zmniejszający palność tetrabromobisfenol A w proporcjach wagowych od 1:3 do 1:9 i uzyskaną mieszaninę poddaje się izotermicznemu ogrzewaniu przez co najmniej 40 minut w temperaturze 550–650°C w warunkach utleniających zbliżonych do atmosferycznych, poddając w trakcie termicznej obróbki procesom degradacji tworzywa sztuczne i związek zmniejszający palność z wydzieleniem gazowego HBr, przereagowaniu HBr z tlenkami metali obecnych w pyłach zwłaszcza cynku, ołowiu oraz odparowaniu lotnych bromków metali głównie cynku, ołowiu i ich odseparowaniu od pozostałości stałej bogatej w żelazo.

Pyły pochodzące z elektrycznych pieców łukowych wraz z tworzywami sztucznymi, korzystnie z ich odpadami, zawierającymi bromoorganiczny związek zmniejszający palność tetrabromobisfenol A stanowią mieszaninę korzystnie rozdrobioną, jednorodną, zagęszczoną mechanicznie.

Tworzywa sztuczne, korzystnie ich odpady, stanowią poliwęglany i/lub polistyreny zawierające bromoorganiczny związek zmniejszający palność tetrabromobisfenol A.

Sposobem według wynalazku, nieorganiczny brom który uwalnia się na skutek degradacji tworzyw sztucznych zawierających bromoorganiczny związek zmniejszający palność tetrabromobisfenol A, prawie w całości wchodzi w reakcję z obecnymi tlenkami metali cynku i ołowiu. Powstałe bromki metali całkowicie odparowują ze stałej pozostałości.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się wysoce skuteczne rozdzielenie cynku i ołowiu od bogatej w żelazo pozostałości w stosunkowo niskiej temperaturze 550–650°C.

Sposób według wynalazku umożliwia odzysk znacznych ilości wartościowego cynku z metalurgicznego pyłu w niskiej temperaturze, odseparowanie toksycznego ołowiu od stałej pozostałości oraz otrzymanie bogatej w żelazo stałej pozostałości możliwej do powtórnego zastosowania w przemyśle stalowym.

Sposób według wynalazku pozwala w jednym procesie technologicznym likwidować znaczne ilości niebezpiecznych odpadów w postaci pyłów z elektrycznych pieców łukowych oraz znaczne ilości powstających odpadów tworzyw sztucznych wykorzystywanych w różnych dziedzinach gospodarki i przemysłu, zawierających bromoorganiczny związek zmniejszający palność tetrabromobisfenol A, jak odpady poliwęglanów, odpady polistyrenów, przy równoczesnym uzyskiwaniu odseparowania cennych metali obecnych w pyłach pieców elektrycznych łukowych.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d 1

Pyły z elektrycznych pieców łukowych zawierające zwłaszcza żelazo w postaci magnetytu Fe_3O_4 i ferrytu cynku ZnFe_2O_4 w ilości ok. 24% masy, cynk w ilości 24% masy, ołów w ilości 6% całkowitej masy pyłu oraz inne składniki w małych ilościach jak kadm, cyna, mangan, miedź, magnez, chrom i inne, poddaje się wymieszaniu w stosunku wagowym 1:6 z odpadami poliwęglanów zawierających związek bromoorganiczny zmniejszający palność tetrabromobisfenol A, o zawartości bromu około 25%. Otrzymaną mieszaninę poddaje się rozdrobniению do wielkości cząstek ok. 300 μm , a następnie dokładnemu dalszemu wymieszaniu do uzyskania jednorodnej mieszaniny i zagęszczeniu mechanicznemu. Tak uzyskaną mieszaninę pyłu z odpadami poliwęglanów poddaje się izotermicznemu

ogrzewaniu w warunkach utleniających zbliżonych do atmosferycznych (około 20% objętości O_2) do uzyskania temperatury $550^\circ C$ oraz dalszemu ogrzewaniu w tej temperaturze przez co najmniej 80 minut. W trakcie izotermicznego ogrzewania mieszaniny w warunkach utleniających ulegają degradacji poliwęglan i tetrabromobisfenol A, z wydzielaniem gazowego HBr. Poliwęglan podczas ogrzewania ulega stopieniu w temperaturze ok. $230\text{--}270^\circ C$, tworząc gęstą, szczelnie okrywającą cząstki pyłu fazę, izolując obecne w nim tlenki metali od zewnętrznych warunków. Cząstki tlenków cynku i ołowiu zostają zanurzone w stopionym poliwęglanie i dokładnie odseparowane od zewnętrznej utleniającej atmosfery. Następuje w tych warunkach intensywne uwalnianie HBr. Ciśnienie cząstkowe wydzielanego bromu jest bardzo wysokie, stąd reakcja przebiega natychmiastowo. Uzyskuje się średnio 52% uwolnionego nieorganicznego bromu w stosunku do całości bromu. Uwolniony brom w postaci gazowego HBr w trakcie ogrzewania w temperaturze $550^\circ C$ poddaje się przereagowaniu z tlenkami metali obecnymi w pyłe, zwłaszcza z tlenkami cynku i ołowiu, w wyniku czego otrzymuje się lotne bromki cynku i ołowiu, które stopniowo odparowują. Wydajność bromowania wynosi około 80% dla cynku i około 90% dla ołowiu w stosunku do całkowitej zawartości tych metali w mieszaninie. Bromki metali sposobem według wynalazku odparowują prawie w 100% ze stałej pozostałości. Po obróbce termicznej w stałej pozostałości pozostaje głównie żelazo.

Przykład II

Pyły z elektrycznych pieców łukowych zawierające żelazo w ilości 24% masy, cynk w ilości 24% masy, ołów w ilości 6% całkowitej masy pyłu oraz inne składniki w mniejszych ilościach, poddaje się wymieszaniu w stosunku wagowym 1:9 z odpadami polistyrenów zawierającymi związek bromoorganiczny zmniejszający palność tetrabromobisfenol A, o zawartości bromu ok. 12%. Otrzymaną mieszaninę poddaje się rozdrobnieniu do wielkości cząstek ok. $130\text{ }\mu m$, a następnie dokładnemu wymieszaniu, do uzyskania jednorodnej mieszaniny i zagęszczeniu mechanicznemu. Tak uzyskaną mieszaninę pyłu z odpadami polistyrenu poddaje się izotermicznemu ogrzewaniu w warunkach utleniających zbliżonych do atmosferycznych, do uzyskania temperatury $580^\circ C$ i dalszemu ogrzewaniu w tej temperaturze przez co najmniej 80 minut. W trakcie izotermicznego ogrzewania mieszaniny w warunkach utleniających ulegają degradacji polistyren i tetrabromobisfenol A, z wydzielaniem gazowego HBr. W trakcie podgrzewania mieszaniny do temperatury $580^\circ C$, polistyren ulega stopieniu, tworząc gęstą, szczelnie okrywającą cząstki pyłu fazę, izolując obecne w nim tlenki cynku i ołowiu od zewnętrznych warunków. Cząstki tlenków cynku i ołowiu zostają podczas tego procesu zanurzone w stopionym polistyrenie i dokładnie odseparowane od zewnętrznej utleniającej atmosfery. W procesie sposobem według wynalazku następuje intensywne uwalnianie HBr. Ciśnienie cząstkowe wydzielonego bromu jest bardzo wysokie, stąd reakcja przebiega natychmiastowo. Ilość uwolnionego nieorganicznego bromu uzyskuje się średnio ok. 75% w stosunku do całości bromu. Uwolniony brom w postaci gazowego HBr w trakcie ogrzewania w temperaturze $580^\circ C$ przereagowuje z tlenkami metali, cynku i ołowiu, w wyniku czego powstają lotne bromki cynku i ołowiu, które stopniowo odparowują. Otrzymana wydajność bromowania wynosi 65% dla cynku i 60% dla ołowiu w stosunku do całkowitej zawartości tych metali w mieszaninie. Bromki metali sposobem według wynalazku odparowują prawie w 100% ze stałej pozostałości. Stałą pozostałość po obróbce termicznej stanowi głównie żelazo.

Sposobem według wynalazku można uzyskiwać odseparowanie metali obecnych w pyłach pochodzących z elektrycznych pieców łukowych, w szczególności wartościowego cynku oraz odseparowanie toksycznego ołowiu od pozostałości oraz otrzymanie bogatej w żelazo stałej pozostałości możliwej do powtórnego zastosowania w przemyśle stalowym również przy wykorzystaniu mieszaniny odpadów poliwęglanów i polistyrenu a także innych tworzyw sztucznych zawierających tetrabromobisfenol A o odpowiedniej zawartości bromu, w dostępnych dowolnych proporcjach w tej mieszaninie, w proporcjach wagowych w stosunku do pyłów pochodzących z elektrycznych pieców łukowych w proporcjach od 3:1 do 9:1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odseparowania metali obecnych w pyłach pochodzących z elektrycznych pieców łukowych, w szczególności cynku i ołowiu od żelaza, **znamienny tym**, że pyły pochodzące z elektrycznych pieców łukowych miesza się z tworzywami sztucznymi, korzystnie ich odpadami, zawierającymi bromoorganiczny związek zmniejszający palność tetrabromobisfenol A w proporcjach wagowych od 1:3 do 1:9 i uzyskaną mieszaninę poddaje się izotermicznemu

ogrzewaniu przez co najmniej 40 minut w temperaturze 550°–650°C w warunkach utleniających zbliżonych do atmosferycznych, poddając w trakcie termicznej obróbki procesom degradacji tworzywa sztuczne i związek zmniejszający palność z wydzieleniem gazowego HBr, przereagowaniu HBr z tlenkami metali obecnych w pyłach zwłaszcza cynku, ołowiu oraz odparowaniu lotnych bromków metali głównie cynku, ołowiu i ich odseparowaniu od pozostałości stałej bogatej w żelazo.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pyły pochodzące z elektrycznych pieców łukowych wraz z tworzywami sztucznymi, korzystnie z ich odpadami, zawierającymi bromoorganiczny związek zmniejszający palność tetrabromobisfenol A stanowią mieszaninę korzystnie rozdrobnioną jednorodną zagęszczoną mechanicznie.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tworzywa sztuczne, korzystnie ich odpady, stanowią poliwęglany i/lub polistyreny zawierające bromoorganiczny związek zmniejszający palność tetrabromobisfenol A.

