

# PATENTOVÝ SPIS

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2005-606**  
(22) Přihlášeno: **23.09.2005**  
(40) Zveřejněno: **12.04.2006**  
(Věstník č. 4/2006)  
(47) Uděleno: **03.04.2006**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **17.05.2006**  
(Věstník č. 5/2006)

(11) Číslo dokumentu:

**296 677**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

**C03C 1/00** (2006.01)

**C02F 103/12** (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:  
DE 3805722.

(73) Majitel patentu:  
Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad  
Labem, CZ  
Sklo Bohemia, a. s., Světlá nad Sázavou, CZ

(72) Původce:  
Kudrlička Ladislav Ing., Teplice, CZ  
Novák Jaromír RNDr. CSc., Ústí nad Labem, CZ  
Kozler Josef Ing. CSc., Ústí nad Labem, CZ  
Drbohlav Radek Ing., Ústí nad Labem, CZ  
Krajíček Bohuslav Ing., Ledec nad Sázavou, CZ  
Pecnová Magdalena RNDr., Havlíčkův Brod, CZ  
Kostecký Radek, Jihlava, CZ  
Kratochvíl Miloš Ing., Světlá nad Sázavou, CZ  
Dvořák Zdeněk, Světlá nad Sázavou, CZ

(74) Zástupce:  
Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s., Ing. Stanislav  
Babický, Revoluční 84, Ústí nad Labem, 40001

(54) Název vynálezu:  
**Způsob zpracování odprašků z výroby  
olovnatých skel**

(57) Anotace:  
Na odprašky z výroby olovnatých skel se působí rozkladnou  
kyselinou hexafluorokřemičitou, dusičnou nebo octovou při  
teplotě 10 až 100 °C po dobu 30 až 120 minut za vzniku  
roztoku olovnaté soli. Z něj se nejprve oddělí nerozpuštěný  
zbytek, obsahující barvicí oxidy, a pak se z něj kyselinou  
sírovou při teplotě 10 až 50 °C po dobu 30 až 90 minut sráží  
síran olovnatý, který se pak oddělí od vytěsněné rozkladné  
kyseliny, obsahující barvicí oxidy, a promyje vodou. Pak se  
provádí konverze síranu olovnatého při teplotě 10 až 100 °C  
po dobu 30 až 240 minut působením alkalických látek za  
vzniku produktu s obsahem vodonerozpustných sloučenin  
olova, od něž se oddělí vodný roztok alkalických solí.  
Výhodný způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých  
skel spočívá v tom, že před působením rozkladné kyseliny se  
odprašky z výroby olovnatých skel suspendují ve vodě v  
poměru 5 až 50 % hmotn. odprašků ku 50 až 95 % hmotn.  
vody a po extrakci alkalických látek při teplotě 10 až 100 °C  
po dobu 10 až 120 minut se oddělí vodný alkalický extrakt.  
Ten se použije pro přípravu roztoků alkalických látek pro  
konverzi síranu olovnatého. Další výhodné způsoby  
zpracování odprašků z výroby olovnatých skel spočívají v  
tom, že roztok vytěsněné rozkladné kyseliny se použije pro

rozklad a rozpouštění odprašků z výroby olovnatých skel.  
Při použití kyseliny hexafluorokřemičité jako rozkladné  
kyseliny lze vytěsněnou kyselinu hexafluorokřemičitou použít  
k reakci s vodným roztokem alkalických solí z filtrátu po  
konverzi k výrobě Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

CZ 296677 B6

## Způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel

### Oblast techniky

- 5 Vynález se týká chemického zpracování odprašků z výroby olovnatého skla na produkt s obsahem vodonerozpustných sloučenin olova, vhodný pro přípravu surovin použitelných do sklářského kmene pro výrobu olovnatých skel.

### Dosavadní stav techniky

- 10 Odprašky z výroby olovnatých skel jsou nebezpečným odpadem. Jeho zneškodňování je nákladné a spolu se ztrátami olova prodražuje výrobu. Mohou vznikat buď při procesu přípravy sklářského kmene, nebo při procesu tavení.

- 15 Odprašky z procesu přípravy sklářského kmene jsou směsí prachových částic sklářských surovin používaných k jeho přípravě. Vznikají ve výrobních zařízeních a v pracovních prostorech kmenáren. Při výrobní činnosti jsou odprašky trvale odsávány a vzduchotechnickým potrubím přiváděny do koncových filtrů, v nichž jsou zachycovány. Odprašky dále vznikají při opravách výrobních zařízení, jeho čištění a při pravidelném úklidu pracovních prostorů kmenáren. Při těchto  
20 činnostech jsou odsávány pomocí průmyslových vysavačů.

- Odprašky z procesu přípravy sklářského kmene mají velice proměnlivé složení a granulometrii. Sestávají hlavně ze sklářského písku, střeptů, oxidů  $\text{PbO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , potaše, sody a nečistot. Obsah olova je značně proměnlivý, kolísá podle typu technologických operací a obvykle se  
25 pohybuje v rozmezí 10 až 20 % hmotn.

- Odprašky z procesu přípravy sklářského kmene jsou klasifikovány jako nebezpečný odpad. V současné době není znám způsob jejich využití. Zneškodňují se deponováním na skládkách nebezpečných odpadů, což je nevýhodou dosavadních způsobů řešení. Odprašky z procesu tavení  
30 vznikají při výrobě olovnatých skel v tavicích vanových agregátech a v menší míře též v pánvových pecích. Vznikají reakcí oxidů ( $\text{PbO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$  aj.), těkajících ze skloviny, s proudem spalin ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ ). Odtahovými cestami jsou přiváděny do rekuperátoru a spalínového kotle, kde postupně chladnou, kondenzují a tuhnou. Vzhledem k toxickým vlastnostem se odprašky z procesu tavení musí ze spalin před vypuštěním do okolí dokonale oddělit na  
35 speciálních filtrech.

- Odprašky z procesu tavení olovnatých skel obsahují olovo v rozmezí 70 až 80 % hmotn. hlavně ve formě  $\text{KPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$  a v malé míře ve formě oxidu olovnatého, oxiuhličitanů olova, zejména  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$  a  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ , a arseničnanů olova. Kromě toho obsahují uhličitany a dusičnany draslíku, sodíku, zinku aj. Množství vznikajících odprašků je značné. Například pouze ztráty  
40 tékáním  $\text{PbO}$  při tavení olovnatých křišťálů, s obsahem 20 až 30 %  $\text{PbO}$  ve sklovině, uváděné v literatuře [Volf, M. B.: Chemie skla – SNTL, 1978], se pohybují v rozmezí 5 až 6 kg za 24 h na  $1 \text{ m}^2$  otápné plochy sklářské tavicí pece. Následně vzniklé odprašky jsou velmi často kontaminované barvicími oxidy, zejména  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . K této kontaminaci dochází ve výměnících tepla  
45 jako je spalínový kotel a rekuperátor, jejichž teplosměnné plochy jsou standardně vyráběny ze žáruvzdorných ocelí.

- Přímé recyklaci odprašků z procesu tavení brání více faktorů. Např. při výrobě olovnatých křišťálových skel je to kromě kontaminace barvicími oxidy také obsah úlomků žáruvzdorných materiálů a nízká měrná sypaná hmotnost pohybující se v rozmezí  $300$  až  $500 \text{ kg/m}^3$ , která způsobuje vysokou prašnost. Maximální přípustná míra znečištění olovnatých sklářských surovin barvicími  
50 oxidy je následující:

| Složka                         | Max. přípustný obsah (mg/kg) |
|--------------------------------|------------------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15                           |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5                            |
| CuO                            | 10                           |
| NiO                            | 1                            |
| CoO                            | 1                            |
| TiO <sub>2</sub>               | 500                          |
| V                              | 20                           |

5 Odstraňováním barvicích oxidů a úlomků žáruvzdorných materiálů vysokointenzivní magnetickou separací ve vodném prostředí spojenou se sítováním se zabývali [Reif, J., Jílek, V., Polesná, L., Ševců, J.: „Možnosti recyklace olovnatých odprašků při výrobě křišťálového skla a jejich vliv na životní prostředí“ – GEOLOGICKÝ PRŮZKUM, 3, 1992]. Nevýhodou jimi popsaného fyzikálně-mechanického postupu je, že nebyly splněny požadované limitní koncentrace sledovaných barvicích oxidů.

10 Přímou recyklací odprašků z procesu tavení jejich přidáváním do sklářského kmene nebo tavením společně s brusnými kaly a střepy bez snižování obsahu barvicích oxidů a odstraňování nečistot se zabývá článek [Hülsebergová, D., Nachtmann, F. X.: „Recykl odpadů z výroby olovnatého skla“ – SKLÁŘ A KERAMIK, ročník 50, č. 1 – 2, strana 9–12, 2000]. V této práci je uvedena speciální pec s výkonem 4 t za den, která vyžaduje vysoce kvalitní, žáruvzdornou vyzdívku její tavicí části. Pec produkuje zabarvenou, velmi korozivní, případně též nehomogenní sklovinu  
15 s možným obsahem bublin, která je použitelná jen pro specifickou skupinu výrobků, což je nevýhodou tohoto řešení. Tento postup je sice ekologický, ale málo ekonomický a vzhledem ke kolísání obsahu olova v odprašcích neumožňuje nastavit požadované složení sklářského kmene, což je další nevýhodou tohoto řešení.

20 O chemickém zpracování odprašků z procesu tavení olovnatých skel působením roztoku sody se zmiňuje článek [Porcham, W. C.: Glass, 72, 5, 193, 1995]. Postup však není blíže popsán, nezahrnuje snižování obsahu barvicích oxidů ani odstraňování mechanických nečistot (úlomků žáruvzdorných materiálů a střípků) ani přesné nastavení složení sklářského kmene, což je nevýhodou tohoto způsobu.

25 Rovněž odprašky z procesu tavení olovnatých skel jsou stejně jako odprašky z procesu přípravy sklářského kmene pro svou toxicitu klasifikovány jako nebezpečný odpad. Jsou zneškodňovány deponováním na skládkách nebezpečného odpadu nebo částečným přidáváním do sklářského kmene s rizikem zabarvení celého objemu skloviny v tavicím agregátu se značnými negativními ekonomickými dopady, což je nevýhodou tohoto způsobu.  
30

Vynález se týká odprašků z výroby olovnatých skel jak z procesu tavení, tak z procesu přípravy sklářského kmene. Výše uvedené nedostatky alespoň z části odstraňuje způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel podle vynálezu.

35

#### Podstata vynálezu

Způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel je charakterizovaný tím, žese na odprašky z výroby olovnatých skel působí rozkladnou kyselinou z výčtu, obsahujícího kyselinu hexafluorokřemičitou, kyselinu dusičnou a kyselinu octovou, při teplotě 10 až 100 °C po dobu 30 až 120  
40 minut za vzniku roztoku olovnaté soli. Z něj se pak oddělí nerozpuštěný zbytek obsahující barvicí oxidy. Pak se z roztoku olovnaté soli přidávkem kyseliny sírové při teplotě 10 až 50 °C po dobu 30 až 90 minut sráží síran olovnatý. Ten se pak se oddělí od vytěsněné rozkladné kyseliny, obsahující barvicí oxidy, a promyje vodou. Pak se provádí konverze síranu olovnatého při teplotě 10  
45 až 100 °C po dobu 30 až 240 minut působením alkalických látek za vzniku produktu s obsahem vodonerozpustných sloučenin olova, od nějž se oddělí vodný roztok alkalických solí.

Druhý, výhodný způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel podle prvního odstavce, je charakterizovaný tím, že před přidavkem rozkladné kyseliny se odprašky z výroby olovnatých skel suspendují ve vodě v poměru 5 až 50 % hmotn. odprašků ku 50 až 95 % hmotn. vody a po  
 5 extrakci alkalických látek, probíhající při teplotě 10 až 100 °C po dobu 10 až 120 minut, se oddělí vodný alkalický extrakt.

Třetí výhodný způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel podle druhého odstavce je charakterizovaný tím, že vodný alkalický extrakt se použije pro přípravu roztoků alkalických  
 10 látek pro konverzi síranu olovnatého.

Čtvrtý výhodný způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel podle prvního nebo druhého odstavce, charakterizovaný tím, že vytěsněná rozkladná kyselina se použije k působení na  
 15 odprašky z výroby olovnatých skel.

Pátý výhodný způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel podle prvního nebo druhého odstavce, charakterizovaný tím, že vytěsněná rozkladná kyselina hexafluorokřemičitá se použije k výrobě  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  reakcí s vodným roztokem alkalických solí.

Šestý výhodný způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel podle prvního nebo druhého odstavce, charakterizovaný tím, že pro konverzi se jako alkalická látka použije uhličitán sodný.

Způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel podle vynálezu lze rozdělit do následujících čtyř stupňů:

25 1. Extrakce rozpustných podílů odprašků z výroby olovnatých skel vodou s následnou separací a promýváním. Účelem této operace je odstranění alkalických látek, které vede ke snížení spotřeby následně použité rozkladné kyseliny, zlepšení průběhu následných chemických reakcí a ke zvýšení jejich výtěžnosti.

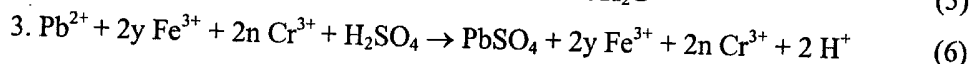
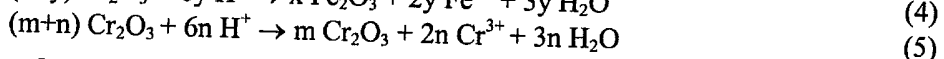
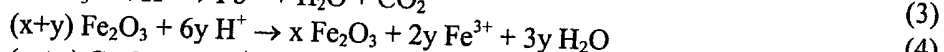
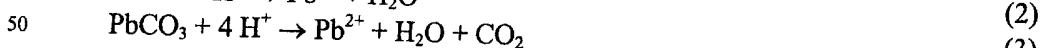
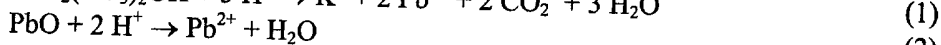
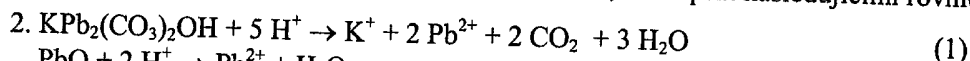
30 2. Rozklad a rozpouštění odprašků z výroby olovnatých skel rozkladnou kyselinou za vzniku roztoku olovnaté soli s částečným rozpouštěním barvicích oxidů do formy rozpustných solí rozkladné kyseliny. Následnou separací se oddělí nerozpuštěný zbytek, který obsahuje část barvicích oxidů, mechanické nečistoty, kterými jsou zejména částice žáruvzdorných materiálů, střípky skla, písek  
 35 a sloučeniny nerozpustné v rozkladné kyselině.

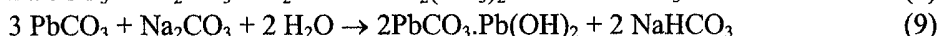
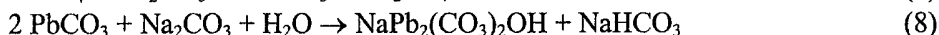
40 3. Srážení  $\text{PbSO}_4$  z roztoku olovnaté soli rozkladné kyseliny kyselinou sírovou a jeho následná separace a promytí vodou. Rozpuštěné podíly barvicích oxidů z druhého stupně se převedou na rozpustné soli kyseliny sírové a zůstanou v roztoku.

4. Řízená konverze  $\text{PbSO}_4$  probíhající působením alkalických uhličitánů za vzniku produktu s obsahem vodonerozpustných sloučenin olova.

45 Po oddělení produktu s obsahem vodonerozpustných sloučenin olova z vodného roztoku alkalických solí a promytí vodou mohou následovat volitelné finální formy sušení a mletí.

Chemické reakce, které probíhají ve stupních 2 až 4, lze zapsat následujícími rovnicemi:





- 5 Uspořádání reakčních podmínek jednotlivých stupňů způsobu zpracování odprašků z výroby olovnatých skel podle vynálezu lze popsat následovně:

První stupeň je extrakce alkalických látek z 5 až 50 % vodné suspenze odprašků z výroby olovnatých skel při teplotě 10 až 100 °C po dobu 10 až 120 minut. Odprašky zbavené rozpustných alkalických látek se po promytí vodou přivádějí do druhého stupně. Vodný alkalický extrakt lze 10 použít k přípravě roztoku alkalických uhlíčanů (Na, K) pro řízenou konverzi  $\text{PbSO}_4$  ve čtvrtém stupni nebo zneškodnit v neutralizační stanici.

Druhý stupeň (rovnice 1, 2, 3, 4, 5) je rozklad a rozpouštění odprašků ve vodném roztoku rozkladné kyseliny při teplotách 10 až 100 °C po dobu 30 až 120 minut za vzniku roztoku olovnaté soli rozkladné kyseliny s rozpuštěním části barvicích oxidů do formy rozpustných solí rozkladné kyseliny. Následnou separací se oddělí nerozpuštěný zbytek, obsahující nerozpuštěné částice barvicích oxidů, mechanické nečistoty, zejména částice žáruvzdorných materiálů, střípky skla a písek, a sloučeniny nerozpustné v rozkladné kyselině. Hmotnost tohoto zbytku je menší než 10 % 20 hmotnosti zpracovávaných odprašků z procesu tavení a činí cca 60 % hmotnosti zpracovávaných odprašků z procesu přípravy sklářského kmene při výrobě olovnatých skel. Veškerý roztok olovnaté soli rozkladné kyseliny, obsahující rozpuštěný podíl barvicích oxidů a promývací vody, přechází do třetího stupně.

Třetí stupeň (rovnice 6) je srážení  $\text{PbSO}_4$  z roztoku olovnaté soli kyselinou sírovou při teplotě 10 až 50 °C po dobu 30 až 90 minut s následným oddělením vytěsněné rozkladné kyseliny, obsahující rozpouštěné podíly barvicích oxidů, a promýváním vysráženého  $\text{PbSO}_4$  vodou. Síran olovnatý, zbavený příměsí z předchozích operací, přechází do čtvrtého stupně. Oddělenou vytěsněnou rozkladnou kyselinu, obsahující rozpouštěné podíly barvicích oxidů a promývací vodu, lze vracet do 30 druhého stupně k rozkladu a rozpouštění odprašků. Pokud je jako rozkladná kyselina použita kyselina hexafluorokřemičitá, lze ji použít k reakci s vodným roztokem alkalických solí ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ze čtvrtého stupně k výrobě  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Vytěsněnou rozkladnou kyselinu lze rovněž zneškodňovat společně s promývací vodou v neutralizační stanici.

Čtvrtý stupeň (rovnice 7, 8, 9) je konverze  $\text{PbSO}_4$  vysušeného, vlhkého nebo ve formě vodné suspenze. Konverze je řízená podle požadovaného obsahu Na nebo K v produktu. Provádí se buď 35 alkalickými uhlíčitany ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), nebo jejich hydráty nebo jejich roztoky, v různých přebytcích oproti stechiometrickému množství, při teplotách 10 až 100 °C po dobu 30 až 240 minut za vzniku produktu s obsahem vodonerozpustných sloučenin olova a vodného roztoku 40 alkalických solí ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Výhody způsobu zpracování odprašků z výroby olovnatých skel podle vynálezu jsou:

účinnost je vyšší než 90 %,

výtěžnost, vyjádřená poměrem hmotnosti produktu (přepočítané na  $\text{PbO}$ ) ke hmotnosti zpracovávaných odprašků z výroby olovnatých skel, je cca 70 % u odprašků z procesu tavení a cca 20 % 45 u odprašků z přípravy sklářského kmene,

produkt má obsah Pb v rozmezí 72 až 77 % hmotu, a obsah Na až 4 % hmotn.,

koncentrace barvicích oxidů v produktu je snížena pod hranici jejich limitních hodnot požadovaných pro olovnaté suroviny k výrobě olovnatých skel,

obsah F v produktu jev případě použití kyseliny hexafluorokřemičité jako rozkladné kyseliny 50 nižší než 0,1 % hmotn.,

celkové množství vystupujícího pevného odpadu lze snížit pod 10 % jeho původní hmotnosti u odprašků z procesu tavení a na cca 60 % jeho původní hmotnosti u odprašků z přípravy sklářského kmene,

- 5 pevné produkty neutralizace odpadních vod jsou  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CaF}_2$ , které lze využít jako druhotné suroviny např. v cementárnách, a alkalické sírany a dusičnany, jejichž vypouštění do odpadních vod se bilančně projeví pouze mírným zvýšením koncentrace rozpustných anorganických solí,

- 10 způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel lze provádět bez potřeby speciálních technologií na výrobním zařízení sestávajícím z jednoduchých aparátů z obvyklých materiálů s nenáročným systémem měření a regulace za použití běžných chemikálií.

### Příklady provedení vynálezu

#### Příklad 1

- 15 Odprašky z procesu tavení olovnatých skel o hmotnosti 200 g byly extrahovány v 600 g vody při teplotě 100 °C po dobu 10 minut v míchaném otáčeném reaktoru.

- 20 Po vakuové filtraci bylo k celému vlhkému koláči, promytému 300 g vody, postupně dávkováno 475 g 20 %  $\text{HNO}_3$  po dobu 20 minut, směs byla zahřátá na 80 °C, míchána a temperována po dobu 10 minut. Po rozkladu byl při filtraci oddělen nerozpustný zbytek, jehož hmotnost po promytí a sušení činila 0,6 g.

- 25 Veškerý filtrát, obsahující roztok  $\text{PbNO}_3$ , byl srážen za intenzivního míchání postupným dávkováním 95 g 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  po dobu 20 minut s postupným nárůstem teploty z 20 °C na 50 °C. Vzniklá suspenze pak reagovala 30 minut. Po filtraci byly vymyty zbytky filtrátu a filtrační koláč byl promyt 300 g vody. Celý vlhký filtrační koláč o hmotnosti 246 g byl rozplaven ve 400 g vody. Vzniklá suspenze byla postupně nadávkována do předloženého roztoku, připraveného rozpouštěním 100 g sody ve 1100 g vody, vytemperovaného na 100 °C a ponechána reagovat po dobu 30 minut. Po této konverzi, následné separaci, promývání a sušení bylo získáno 176,8 g produktu o složení:

| Složka                  | Složení   |
|-------------------------|-----------|
| Pb                      | 72,8 %    |
| Na                      | 3,5 %     |
| $\text{CO}_2$           | 14,4 %    |
| F                       | < 0,01 %  |
| S                       | < 0,1 %   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | < 7 mg/kg |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | < 2 mg/kg |

Vyjádřeno fázově:

| Složka                                  | Složení  |
|-----------------------------------------|----------|
| $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ | cca 87 % |
| $\text{PbCO}_3$                         | cca 13 % |

- 35 Výtěžek izolace olova, vyjádřený pomocí obsahu Pb v odprašcích z výroby olovnatých skel a v produktu, činil 90,6 %.

Výtěžnost vyjádřená poměrem hmotnosti získaného produktu (přepočítaná na  $\text{PbO}$ ) ke hmotnosti zpracovaných odprašků z výroby olovnatých skel činila 69,3 %.

- 40 Množství nebezpečného pevného odpadu bylo sníženo pod 10 % jeho vstupní hmotnosti.

## Příklad 2

5 Odprašky z procesu tavení olovnatých skel o hmotnosti 200 g byly extrahovány v 600 g vody při teplotě 90 °C po dobu 30 minut v míchaném otápeném reaktoru. Po provedené vakuové filtraci a promytí filtračního koláče bylo k celému vlhkému filtračnímu koláči postupně dávkováno 760 g 20 %  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  po dobu 10 minut, směs byla zahřátá na 40 °C, míchána a temperována po dobu 30 minut. Po rozkladu byl při filtraci oddělen nerozpustný zbytek, promyt a usušen. Hmotnost zbytku činila 7,5 g.

10 Veškerý filtrát, obsahující roztok  $\text{PbSiF}_6$ , byl srážen postupným dávkováním 95 ml 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  za intenzivního míchání po dobu 30 minut s postupným nárůstem teploty z 10 °C na 50 °C. Vzniklá suspenze byla ponechána doreagovat 30 minut. Po provedené filtraci byly vymyty zbytky vytěsněné rozkladné kyseliny a filtrační koláč byl promyt 300 g vody. Celý vlhký filtrační koláč o hmotnosti 226 g byl rozplaven a takto vzniklá suspenze byla postupně nadávkována do předloženého roztoku ze 100 g sody a 1500 g vody, vytemperovaného na 90 °C a reakční směs  
15 byla ponechána reagovat po dobu 60 minut. Po této konverzi, následném odfiltrování a sušení bylo získáno 178 g produktu o složení:

| Složka                  | Složení      |
|-------------------------|--------------|
| Pb                      | 74,0 %       |
| Na                      | 3,3 %        |
| $\text{CO}_2$           | 14,2 %       |
| F                       | < 0,05 %     |
| S                       | < 0,1 %      |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | < 13,5 mg/kg |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | < 2 mg/kg    |

Vyjádřeno fázově:

|  | Složení    |
|--|------------|
|  | cca 82,4 % |
|  | cca 16,3 % |

20 Výtěžek izolace olova, vyjádřený pomocí obsahu Pb v odprašcích z výroby olovnatých skel a v produktu, činil 92,3 %.

25 Výtěžnost vyjádřená poměrem hmotnosti získaného produktu (přepočítaná na  $\text{PbO}$ ) ke hmotnosti zpracovaných odprašků z výroby olovnatých skel činila 70 %.

Množství nebezpečného pevného odpadu bylo sníženo na 3,8 % jeho vstupní hmotnosti.

## Příklad 3

30 Odprašky z procesu tavení olovnatých skel o hmotnosti 9,06 kg byly extrahovány v 27 kg vody při teplotě 50 °C po dobu 60 minut v míchaném reaktoru.

35 Po provedené vakuové filtraci bylo k celému vlhkému koláči postupně dávkováno 14,3 kg 45 %  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  po dobu 10 minut, reakční směs pak byla míchána po dobu 50 minut při teplotě 20 °C. Po rozkladu byl při filtraci nerozpuštěný zbytek oddělen a pak promyt a usušen. Hmotnost zbytku činila 0,86 kg.

40 Veškerý filtrát, obsahující roztok  $\text{PbSiF}_6$ , byl srážen postupným dávkováním 3,67 kg 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  za intenzivního míchání po dobu 30 minut s postupným nárůstem teploty z 10 °C na 50 °C. Vzniklá suspenze byla ponechána doreagovat 60 minut.

- Po provedené filtraci byly zbytky filtrátu vymyty 2 kg vody a filtrační koláč byl promyt 10 kg vody. Celý vlhký koláč o hmotnosti 11,3 kg byl rozplaven a takto vzniklá suspenze byla postupně nadávkována do předloženého roztoku připraveného z 3,52 kg sody a 35 kg vody, vytemperovaného na 45 °C a ponechána reagovat po dobu 120 minut. Po této konverzi, následné filtraci a sušení bylo získáno 7,11 kg produktu o obsahu:

| Složka                         | Složení      |
|--------------------------------|--------------|
| Pb                             | 76,7 %       |
| Na                             | 1,4 %        |
| CO <sub>2</sub>                | 13,7 %       |
| F                              | < 0,1 %      |
| S                              | < 0,1 %      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 4,7 mg/kg  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 0.18 mg/kg |

Vyjádřeno fázově:

| Složka                                               | Složení  |
|------------------------------------------------------|----------|
| NaPb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH | cca 35 % |
| PbCO <sub>3</sub>                                    | cca 75 % |

- Výtěžek izolace olova, vyjádřený pomocí obsahu Pb v odprašcích z procesu tavení olovnatých skel a v produktu, činil 85 %.
- Výtěžnost vyjádřená poměrem hmotnosti získaného produktu (přepočítaná na PbO) ke hmotnosti zpracovaných odprašků z procesu tavení olovnatých skel činila 65 %.
- Množství nebezpečného pevného odpadu bylo sníženo na 9,5 % jeho vstupní hmotnosti.

#### Příklad 4

- Odprašky z procesu přípravy sklářského kmene o hmotnosti 1400 g byly extrahovány v 3000 g vody při teplotě 100 °C po dobu 20 minut v míchaném reaktoru. Po provedené vakuové filtraci bylo k celému vlhkému koláči postupně dávkováno 1716 g 20 % H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> po dobu 20 minut, reakční směs pak byla míchána po dobu 10 minut při teplotě 100 °C. Po rozkladu byl při filtraci nerozpuštěný zbytek oddělen a pak promyt a usušen. Hmotnost zbytku s obsahem 0,5 % Pb činila 882 g.

- Veškerý filtrát, obsahující roztok PbSiF<sub>6</sub>, byl srážen postupným dávkováním 224 g 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za intenzivního míchání po dobu 10 minut s postupným nárůstem teploty z 20 °C na 50 °C. Vzniklá suspenze byla ponechána doreagovat 20 minut. Po provedené filtraci byly zbytky filtrátu vymyty 270 g vody a filtrační koláč byl promyt 600 g vody. Celý vlhký koláč o hmotnosti 440 g byl rozplaven a takto vzniklá suspenze byla postupně nadávkována do předloženého roztoku připraveného z 160 g sody a 1200 g vody, vytemperovaného na 20 °C a ponechána reagovat po dobu 180 minut. Po této konverzi, následné filtraci a sušení bylo získáno 275 g produktu o obsahu:

| Složka                         | Složení   |
|--------------------------------|-----------|
| Pb                             | 72,7 %    |
| Na                             | 3,1 %     |
| CO <sub>2</sub>                | 14,6 %    |
| F                              | < 0,1 %   |
| S                              | < 0,1 %   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 7 mg/kg |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 2 mg/kg |



Vyjádřeno fázově:

| Složka                                  | Složení  |
|-----------------------------------------|----------|
| $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ | cca 77 % |
| $\text{PbCO}_3$                         | cca 23 % |

Výtěžek izolace olova, vyjádřený pomocí obsahu Pb v odprašcích z procesu tavení olovnatých skel a v produktu, činil 89 %.

5

Výtěžnost vyjádřená poměrem hmotnosti získaného produktu (přepočítaná na  $\text{PbO}$ ) ke hmotnosti zpracovaných odprašků z procesu přípravy sklářského kmene pro výrobu olovnatých skel činila 21,2 %.

- 10 Množství nebezpečného pevného odpadu, tvořeného znečištěným sklářským pískem, bylo sníženo na 63 % jeho vstupní hmotnosti.

Příklad 5

- 15 Odprašky z procesu přípravy sklářského kmene o hmotnosti 1600 g byly extrahovány v 3000 g vody při teplotě 10 °C po dobu 120 minut v míchaném reaktoru.

- 20 Po provedené vakuové filtraci bylo k celému vlhkému koláči postupně dávkováno 1700 g 20 %  $\text{HNO}_3$  po dobu 10 minut, reakční směs pak byla míchána po dobu 110 minut při teplotě 10 °C. Po rozkladu byl při filtraci oddělen nerozpuštěný zbytek, následně promyt a usušen. Hmotnost zbytku s obsahem 0,5 % Pb činila 992 g.

- 25 Veškerý filtrát, obsahující roztok  $\text{PbSiF}_6$ , byl srážen postupným dávkováním 220 g 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  za intenzivního míchání po dobu 20 minut s postupným nárůstem teploty z 20 °C na 45 °C. Vzniklá suspenze byla ponechána doreagovat 30 minut.

- 30 Po provedené filtraci byly zbytky filtrátu vymyty 500 g vody a filtrační koláč byl promyt 1000 g vody. Celý vlhký koláč o hmotnosti 612 g byl rozplaven a takto vzniklá suspenze byla postupně nadávkována do předloženého roztoku připraveného z 230 g sody a 1500 g vody, vytemperovaného na 10 °C a ponechána reagovat po dobu 240 minut. Po této konverzi, následné filtraci a sušení bylo získáno 401 g produktu o obsahu:

| Složka                  | Složení   |
|-------------------------|-----------|
| Pb                      | 72,2 %    |
| Na                      | 3,4 %     |
| $\text{CO}_2$           | 14,2 %    |
| F                       | < 0,1 %   |
| S                       | < 0,1 %   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | < 7 mg/kg |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | < 2 mg/kg |

Vyjádřeno fázově:

| Složka                                  | Složení  |
|-----------------------------------------|----------|
| $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ | cca 85 % |
| $\text{PbCO}_3$                         | cca 15 % |

- 35 Výtěžek izolace olova, vyjádřený pomocí obsahu Pb v odprašcích z procesu tavení olovnatých skel a v produktu, činil 90 %.

Výtěžnost vyjádřená poměrem hmotnosti získaného produktu (přepočítaná na PbO) ke hmotnosti zpracovaných odprašků z procesu přípravy sklářského kmene pro výrobu olovnatých skel činila 19,5 %.

- 5 Množství nebezpečného pevného odpadu, tvořeného znečištěným sklářským pískem, bylo sníženo na 62 % jeho vstupní hmotnosti.

#### Příklad 6

- 10 Odprašky z procesu přípravy sklářského kmene o hmotnosti 500 g byly extrahovány v 1500 g vody při teplotě 50 °C po dobu 60 minut v míchaném reaktoru.

- Po provedené vakuové filtraci bylo k celému vlhkému koláči postupně dávkováno 1885 g 20 % CH<sub>3</sub>COOH po dobu 20 minut, reakční směs pak byla míchána po dobu 40 minut při teplotě 15 20 °C. Po rozkladu byl při filtraci byl oddělen nerozpuštěný zbytek, následně promyt a usušen. Hmotnost zbytku činila 48,5 g.

- Veškerý filtrát, obsahující vodný roztok (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb a CH<sub>3</sub>COOH byl srážen postupným dávkováním 235 g 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za intenzivního míchání po dobu 20 minut s postupným nárůstem 20 teploty z 20 °C na 50 °C. Vzniklá suspenze byla ponechána doreagovat 30 minut. Po provedené filtraci byly zbytky filtrátu vymyty 400 g vody a filtrační koláč byl promyt 1100 g vody. Celý vlhký koláč o hmotnosti 652 g byl rozplaven a takto vzniklá suspenze byla postupně nadávkována do předloženého roztoku připraveného z 213 g sody a 1300 g vody, vytemperovaného na 50 °C a ponechána reagovat po dobu 120 minut. Po této konverzi, následné filtraci a sušení bylo 25 získáno 460 g produktu o obsahu:

| Složka                         | Složení   |
|--------------------------------|-----------|
| Pb                             | 75,8 %    |
| Na                             | 1,27 %    |
| CO <sub>2</sub>                | 13,8 %    |
| F                              | < 0,1 %   |
| S                              | < 0,1 %   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 8 mg/kg |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 3 mg/kg |

Vyjádřeno fázově:

| Složka                                               | Složení  |
|------------------------------------------------------|----------|
| NaPb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH | cca 32 % |
| PbCO <sub>3</sub>                                    | cca 68 % |

- 30 Výtěžek izolace olova, vyjádřený pomocí obsahu Pb v odprašcích z procesu tavení olovnatých skel a v produktu, činil 92 %.

- Výtěžnost vyjádřená poměrem hmotnosti získaného produktu (přepočítaná na PbO) ke hmotnosti zpracovaných odprašků z procesu přípravy sklářského kmene pro výrobu olovnatých skel činila 75,1 %.

- 35 Množství nebezpečného pevného odpadu bylo sníženo na 9,7 % jeho vstupní hmotnosti.

#### Průmyslová využitelnost

- 40 Způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel podle vynálezu je průmyslově využitelný ve sklářském průmyslu při výrobě olovnatých skel. Jeho přínos spočívá ve využití dosavadního odpadu jeho zpracováním na produkt využitelný jako druhotná olovnatá surovina při výrobě

olovnatých skel nebo v ostatních průmyslových odvětvích používajících olovnaté suroviny. Způsob podle vynálezu současně výrazně snižuje množství pevných odpadů vznikajících při výrobě olovnatých skel.

5

## PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Způsob zpracování odprašků z výroby olovnatých skel, **vyznačující se tím**, že se na odprašky z výroby olovnatých skel působí rozkladnou kyselinou z výčtu obsahujícího kyselinu hexafluorokřemičitou, kyselinu dusičnou a kyselinu octovou při teplotě 10 až 100 °C po dobu 30 až 120 minut za vzniku roztoku olovnaté soli, z něž se pak oddělí nerozpuštěný zbytek, obsahující barvicí oxidy, pak se z roztoku olovnaté soli přidávkem kyseliny sírové při teplotě 10 až 50 °C po dobu 30 až 90 minut sráží síran olovnatý, který se pak se oddělí od vytěsněné rozkladné kyseliny obsahující barvicí oxidy a promyje vodou, pak se provádí konverze síranu olovnatého při teplotě 10 až 100 °C po dobu 30 až 240 minut působením alkalických látek za vzniku produktu s obsahem vodonerozpustných sloučenin olova, od něž se oddělí vodný roztok alkalických solí.

20

2. Způsob zpracování podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že před působením rozkladné kyseliny se odprašky z výroby olovnatých skel suspendují ve vodě v poměru 5 až 50 % hmotn. odprašků ku 50 až 95 % hmotn., vody a po extrakci alkalických látek, probíhající při teplotě 10 až 100 °C po dobu 10 až 120 minut, se oddělí vodný alkalický extrakt.

25

3. Způsob zpracování podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že vodný alkalický extrakt se použije pro přípravu roztoků alkalických látek pro konverzi síranu olovnatého.

30

4. Způsob zpracování podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že vytěsněná rozkladná kyselina se použije pro působení na odprašky z výroby olovnatých skel.

5. Způsob zpracování podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že vytěsněná rozkladná kyselina hexafluorokřemičitá se použije k reakci s vodným roztokem alkalických solí k výrobě  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

35

6. Způsob zpracování podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že pro konverzi se jako alkalická látka použije uhličitan sodný.

40

---

Konec dokumentu

---