

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246676 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443141**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.13**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.17 BUP 25/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.24 WUP 08/2025**

(51) MKP:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 13/00 (2006.01)

- (73) Uprawniony z patentu:
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
ANDRZEJ CHMIELARZ, Gliwice, PL
MATEUSZ CISZEWSKI, Katowice, PL
WITOLD KURYLAK, Gliwice, PL
KATARZYNA LESZCZYŃSKA-SEJDA, Zabrze, PL
WOJCIECH MIKOŁAJCZAK, Zabrze, PL
SZYMON ORDA, Pyskowice, PL
LESZEK MULAWA, Gliwice, PL
ZBIGNIEW SZOŁOMICKI, Gliwice, PL
BENIAMIN BANYSCH, Miedary, PL
- (74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Justyna Duda, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób odzysku ołowiu z odpadu stałego super gorącego kwaśnego ługowania pozostałości z ługowania prądonki cynkowej

PL 246676 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku ołowiu z odpadu stałego super gorącego kwaśnego ługowania pozostałości z ługowania neutralnego prażonki cynkowej z zastosowaniem wodnego roztworu trietylenotetraaminy (TETA).

Hydrometalurgiczna technologia wytwarzania cynku elektrolitycznego składa się głównie z trzech operacji technologicznych:

- ługowania prażonych w piecu fluidyzacyjnym siarczkowych koncentratów cynku,
- cementacyjnego oczyszczania roztworów poługowniczych,
- elektrowydzielania cynku.

Elektrolitycznie zubożony w cynk roztwór jest zawracany do procesu ługowania. Powszechnie stosowany proces ługowania składa się z dwóch zasadniczych etapów: ługowania neutralnego oraz operacji zwiększającej uzysk ługowania cynku nazywanej super gorącym kwaśnym ługowaniem pozostałości ługowania neutralnego. Operację tę prowadzi się w temperaturze powyżej 95°C, przy zachowaniu końcowego stężenia wolnego kwasu siarkowego(VI) na poziomie ponad 100 g/dm³. Tak otrzymaną zawieszinę filtruje się otrzymując roztwór cynkonośny, kierowany do usuwania żelaza w postaci jarozytu, getytu lub hematytu, a dalej do ługowania podstawowego oraz ołowionośny odpad stały (pozostałość po super gorącym kwaśnym ługowaniu, zawierający: Pb, Zn, Fe, Mg, Mn, Si, Ca, S o wilgotności 30%. Zawarty w nim ołów występuje głównie (~90%) w postaci siarczanu(VI) ołowiu(II); pozostałe 10% ołowiu znajduje się w fazie siarczkowej, pochodzącej z koncentratu niewyprażonego w całości w piecu fluidyzacyjnym. Cynk występuje w postaci siarczanu(VI) cynku i jest okluzyjnie związany ze szlamem oraz – podobnie jak ołów – w postaci siarczku cynku. Z literatury wynika, że co najmniej 50% odpadu, powstającego w super gorącym kwaśnym ługowaniu, jest obecnie składowane, co prowadzi do bezpowrotnych strat zawartego w nim ołowiu. Pozostała masa kierowana jest do procesów ogniowych, wytwarzających ołów z surowców pierwotnych – siarczkowych koncentratów Pb. Jednakże, ze względu na niskie stężenie Pb w tym materiale (od 15 do 25% wobec 60–70% w koncentracie siarczkowym) sposób ten jest mało efektywny ekonomicznie i w konsekwencji prowadzi do emisji związków siarki oraz jest związany z wysokimi kosztami transportu dużych mas materiału.

Z literatury znane są metody ługowania ołowiu występującego w ługowanym materiale w formie siarczanu(VI) ołowiu(II). I tak, z opisu wynalazku o numerze SU 619532 znane jest wykorzystanie w tym celu amin alifatycznych. W ujawnionym sposobie otrzymywania ołowiu, surowce ołowionośne poddaje się prażeniu nasiarczającemu, a po wyłukaniu soli cynku, żelaza, miedzi i innych metali, pozostałość ługuje się wodnym roztworem etylenodiaminy (EDA). Wydzielenie ołowiu z roztworu po ługowaniu prowadzi się przy udziale SO₃, SO₂ lub ich mieszaniny, a ołów w postaci PbSO₄ kieruje się do dalszego metalurgicznego przetwarzania znanymi metodami. Roztwór poługowniczy poddaje się regeneracji wodorotlenkiem wapnia w obecności nadmiaru SO₃ i/lub SO₂, w ilości nie przekraczającej 0,5–2 g/dm³, do wartości pH 10, przy czym powstałe siarczan(IV) i/lub siarczan(VI) wapnia wytrącają się w postaci osadu. Natomiast zregenerowany roztwór aminy (EDA), w którym zawartość ołowiu mieści się w przedziale 1–3 g/dm³, zawraca się do procesu.

Znany jest również, z opisu patentowego o numerze BG 62098, sposób przerobu pasty akumulatorowej, w którym fazę odsiarczania pasty prowadzi się w wodnym roztworze dietylenotetraaminy (DETA), o stężeniu 80–150 g/dm³, w zakresie temperatury wynoszącym 18–25°C. Otrzymaną po filtracji fazę stałą poddaje się procesowi pirometalurgicznemu dla odzysku ołowiu, a roztwór kieruje się do procesu nasycenia ditlenkiem węgla, w wyniku czego po filtracji otrzymuje się stały produkt w postaci węgla ołowiu(II), a roztwór po odgazowaniu poddaje się regeneracji ługiem sodowym lub potasowym, z którego po krystalizacji i kolejno filtracji uzyskuje się siarczan(VI) sodu lub potasu, a zregenerowany roztwór aminy (DETA) zawraca się do procesu.

Z publikacji z 2020 r., znany jest również proces, opisany przez T. Palden, B. Onghena, M. Regadio, K. Binnemans [DOI:10.1039/C9GC02238D], wykorzystujący kwas metanosulfonowy (MSA) do odzysku ołowiu z osadów przemysłu cynkowego. Proponowany proces pozwala na uzyskiwanie wysokich wydajności ługowania siarczanu(VI) ołowiu(II) wynoszących powyżej 90%, przy zastosowaniu temperatury 130°C i dużego rozcieńczenia fazy stałej, co najmniej 20 cm³/g. Zakłada on również odzysk czynnika ługującego, czyli kwasu metanosulfonowego z zastosowaniem destylacji próżniowej. Zwiększenie stężenia kwasu metanosulfonowego użytego do ługowania podnosi uzysk ołowiu, jednak powoduje również niekorzystną współekstrakcję żelaza.

Ponadto z publikacji z 2021 r., ogłoszonej przez K. Folens, A.J. Williamson, K. Van Damme, P. Ostermeyer, C.G. Timermans, G.D. laing, N. Boon, T. Hennebel, w ACS Sustainable Chem. Eng. [DOI:10.1021/acssuschemeng.1c01723], znana jest metoda ługowania ołowiu z osadów pozostałych po ługowaniu koncentratów cynkowych wykorzystująca kwasy organiczne, takie jak: kwas mlekowy, szczawiowy, cytrynowy lub glukonowy. Jak wynika z opisów tam przedstawionych, w szczególności cytryniany odznaczają się wysokim powinowactwem w stosunku do jonów Pb(II). Proponowana metoda wymaga zastosowania długiego czasu kontaktu fazy stałej z jonami cytrynianowymi wynoszącego 24 h. Ołów według opisu odzyskuje się z powstałego organometalicznego kompleksu w postaci siarczanu(VI) ołowiu(II) z zastosowaniem elektrolizy membranowej.

Jak opisano w patencie o numerze EP 2975141A1, znana jest również technologia odzysku ołowiu z żużli zawierających PbSO₄, powstających w przemyśle cynkowym. Według ww. patentu, jako czynnik ługujący, stosuje się mieszaninę chlorku wapnia i chlorku sodu, przy czym ilość moli wapnia musi być co najmniej równa ilości moli jonów siarczanowych(VI) zawartych w ługowanym osadzie, zapewniając w ten sposób ich całkowite związanie w cząsteczkę gipsu. Dodatek chlorku sodu ma za zadanie dostarczyć odpowiednio dużo jonów chlorkowych niezbędnych do rozтворzenia chlorku ołowiu(II).

Znana z publikacji B. Taheri, M. Gharabaghi, S. Aghazadehn [DOI:10.1007/s40831-021-00338-2] jest też metoda recyklingu ołowiu z cynkowych osadów poługowniczych, wykorzystująca kolejno wstępne ługowanie w roztworze kwasu siarkowego(VI), w celu usunięcia cynku, ługowanie alkaliczne w roztworze 6M wodorotlenku sodu w temperaturze 80°C, przy stosunku faz 1:6, w wyniku którego ołów ekstrahuje się do fazy wodnej w postaci Na₂[Pb(OH)₄], a następnie w obecności NaClO wytrąca w postaci tlenku ołowiu(IV).

Natomiast zgodnie z wynalazkiem opisanym w patencie o numerze PL 216507, zawarty w paście akumulatorowej siarczan(VI) ołowiu(II) ługuje się wodnym obiegowym roztworem poliaminy alifatycznej tj.: trietylenotetraaminy (TETA) lub mieszaniny TETA z innymi poliaminami, głównie etylenodiaminą (EDA), dietylenotriaminą (DETA), tetraetyleno-pentaaminą (TEPA)), w którym udział TETA stanowi 2–15% i który poddaje się regeneracji Ca(OH)₂. Ługowanie prowadzi się równocześnie z saturacją roztworu ditlenkiem węgla, po czym z uzyskanej zawiesiny przez filtrację ciśnieniową usuwa się węglan ołowiu(II) i niewyługowane składniki pasty akumulatorowej, a filtrat i popłuczyny kieruje się do reaktora wykwaszania, gdzie działaniem kwasu siarkowego(VI), usuwa się z nich nadmiar zaabsorbowanego ditlenku węgla oraz resztę ołowiu w postaci siarczanu(VI) ołowiu(II), który po filtracji ciśnieniowej zawraca się do procesu ługowania pasty. Powstały roztwór poddaje się regeneracji w krystalizatorze o działaniu ciągłym, stosując zawiesinę wodorotlenku wapnia, uzyskaną z wodnego roztworu obiegowego i wapna hydratyzowanego lub palonego, której produktami są gips oraz zregenerowany roztwór obiegowy. Roztwór obiegowy po korekcie stężenia odpowiednią poliaminą lub mieszaniną poliamin, kieruje się do operacji usuwania resztek zawartego w nim wapnia. W tym etapie saturuje się go ditlenkiem węgla, po czym otrzymaną zawiesinę węglanu wapnia filtruje się.

Istotą wynalazku jest sposób odzysku ołowiu z odpadu stałego super gorącego kwaśnego ługowania pozostałości po ługowaniu neutralnym prażonki cynkowej przy zastosowaniu wodnego, obiegowego roztworu trietylenotetraaminy (TETA), charakteryzujący się tym, że ługowanie odpadu stałego super gorącego ługowania pozostałości po ługowaniu neutralnym prażonki cynkowej, zawierającego Pb (15–25%), Zn (5–10%), prowadzi się w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, w temperaturze 15–40°C, w czasie od 0,1 do 2 h i przy obciążeniu roztworu ługującego odpadami na poziomie powyżej 100 kg na 1 m³, po zakończeniu ługowania dokonuje się separacji faz, płuczając placek filtracyjny permeatem z węzła nanofiltracji i płuczając placek filtracyjny roztworem z węzła nanofiltracji (permeatem) o maksymalnym stężeniu TETA 0,25% kolejno przedmuchiując sprężonym powietrzem, a pozostała po filtracji faza stała zawierająca <4% Pb stanowi odpad kierowany do unieszkodliwiania lub odzysku znanymi metodami, natomiast roztwór po filtracji (roztwór TETA po ługowaniu ołowiu) o zawartości ołowiu powyżej 20 g/dm³ i cynku nie więcej niż 13 g/dm³ kieruje się do karbonacji, którą prowadzi się w osobnym szczelnie zamkniętym reaktorze, a gazowy ditlenek węgla podaje się do reaktora wypełnionego roztworem TETA powstałym po ługowaniu ołowiu aż do osiągnięcia pH zawiesiny reakcyjnej w przedziale 6,8 do 7,2, w czasie do 1 h, a roztwór od powstałego osadu węglanu ołowiu(II) oddziela się przez filtrację, w wyniku procesu uzyskuje się osad węglanu ołowiu(II) o zawartości ołowiu 70,0–77,5%, usuwanie ditlenku węgla z filtratu prowadzi się przez zakwaszenie dozując 95–97% kwas siarkowy(VI), aż do uzyskania pH w granicach od 5,5 do 6,0, taki roztwór aminy, pozbawiony ditlenku węgla, a zawierający jony siarczanowe(VI), poddaje się procesowi regeneracji, w którym strumień obiegowy aminy kontak-

tuje się ze strumieniem zawiesiny wapna hydratyzowanego w roztworze aminy obiegowej (mleczko wapienne), to mleczko wapienne przygotowuje się przez zmieszanie 400 kg wapna hydratyzowanego z 1 m³ obiegowej aminy lub permeatu z operacji nanofiltracji, a proces regeneracji prowadzi się w sposób ciągły, utrzymując temperaturę w reaktorze w przedziale od 40 do 50°C i stałą wartość pH mieszaniny reakcyjnej w zakresie od 11 do 12, w czasie do 90 minut, strumienie mleczka wapiennego i roztworu poddawanego regeneracji dozuje się w dolnej części reaktora, a powstałą zawiesinę gipsu odbiera się jako przelew i kieruje na prasę filtracyjną, po separacji faz, otrzymuje się w ten sposób produkt stały w postaci gipsu o zawartości głównego składnika powyżej 90%, cynku poniżej 0,3% i wilgoci od 10 do 15% oraz strumień zregenerowanego roztworu aminy, który zawracany jest do operacji ługowania. W przypadku gdy stężenie cynku w zakwaszonym roztworze po karbonacji przekracza 13 g/dm³, prowadzi się operację usuwania Zn z zastosowaniem kwasu szczawowego podawanego w dawce 20–50 kg na 1 m³ roztworu obiegowego w czasie 1 godziny, w warunkach intensywnego mieszania mechanicznego, po czym tak otrzymaną zawiesinę filtruje się, a osad szczawianu cynku kieruje do prażenia koncentratów cynkowych, a roztwór o obniżonym stężeniu cynku łączy z roztworem obiegowym. Roztwór obiegowy poddaje się procesowi 2–5 stopniowej nanofiltracji, a tak otrzymany retentat o zawartości TETA 7–9% kieruje do operacji ługowania odpadu gorącego kwaśnego ługowania pozostałości po ługowaniu neutralnym prażonki cynkowej, a permeat kieruje do płukania osadów na prasie filtracyjnej i/lub wytwarzania zawiesiny wodorotlenku wapnia.

Sposób według wynalazku został uwidoczniiony na fig. 1 gdzie pokazano schemat procesu odzysku ołowiu według opisywanej technologii, a na fig. 2 schemat operacji nanofiltracji kwaśnego roztworu po karbonacji oraz w przykładach wykonania.

Przykład 1

400 kg odpadu po super gorącym kwaśnym ługowaniu pozostałości po ługowaniu neutralnym prażonki cynkowej o składzie 20% Pb, 7% Zn i 30% wody poddaje się działaniu 1400 dm³ wodnego roztworu TETA o stężeniu 8%, w reaktorze o pojemności 2 m³. Mieszanie prowadzi się przez 1 godzinę, w temperaturze 20°C, za pomocą mieszadła łopatkowego. Po zakończeniu ługowania dokonuje się separacji faz z zastosowaniem prasy filtracyjnej z ciśnieniem docisku do 1 MPa, płuczając placek filtracyjny permeatem z węzła nanofiltracji i przedmuchiując go sprężonym powietrzem. Filtrat o zawartości ołowiu 34 g/dm³ i cynku 6 g/dm³, poddaje się w osobnym szczelnie zamkniętym reaktorze procesowi karbonacji poprzez saturację ditlenkiem węgla, podawanym do reaktora przez okres 40 minut, do momentu uzyskania pH zawiesiny reakcyjnej na poziomie 7,0, czemu towarzyszy wzrost ciśnienia gazu w reaktorze do wartości 0,02 MPa. W wyniku reakcji uzyskiwany jest precypitat węglanu ołowiu(II) o zawartości ołowiu 75%, cynku 0,21% i wilgotności 8%. Po filtracji zawiesiny uzyskuje się placek filtracyjny węglanu ołowiu(II) – głównego produktu opisywanej technologii oraz filtrat o stężeniu ołowiu 0,09 g/dm³. Powstały filtrat poddaje się zakwaszeniu dozując 47 kg 96% kwasu siarkowego(VI), aż do uzyskania pH 5,9. Taki roztwór aminy, pozbawiony ditlenku węgla, a zawierający jony siarczanowe(VI), poddaje się procesowi regeneracji mleczkiem wapiennym, przygotowywanym przez zmieszanie 400 kg wapna hydratyzowanego z 1 m³ obiegowego roztworu aminy. Proces regeneracji prowadzi się w sposób ciągły, utrzymując temperaturę w reaktorze 45°C oraz stałą wartość pH mieszaniny reakcyjnej 11,2. Czas przebywania w reaktorze wynosi 1,5 h. Zawiesinę gipsu odbiera się jako przelew i kieruje do filtracji. Po separacji faz otrzymuje się gips o 93% zawartości głównego składnika CaSO₄·2H₂O, cynku 0,15% i wilgoci 12,4% oraz strumień zregenerowanego roztworu aminy, który zawracany jest do operacji ługowania.

Przykład 2

Do 1400 dm³ zakwaszonego stężonym kwasem siarkowym(VI) roztworu obiegowej aminy o pH 5,8 i stężeniu cynku 13,7 g/dm³, uzyskanego zgodnie z przykładem 1, zadozowano 47 kg dwuwodnego kwasu szczawowego. W wyniku reakcji wytrącono z roztworu jony cynkowe w postaci szczawianu cynku o zawartości cynku 28%. W wyniku reakcji otrzymano filtrat o stężeniu cynku 0,5 g/dm³. Uzyskany filtrat skierowano następnie do węzła regeneracji, prowadzonej tak jak to zostało opisane w przykładzie 1.

Przykład 3

1000 dm³ roztworu z filtracji gipsu o stężeniu TETA wynoszącym 7% skierowano do dwustopniowego układu nanofiltracji. Za pośrednictwem pompy podano go do modułu membranowego I stopnia pod ciśnieniem 3 MPa, i uzyskano jego rozdział na strumień koncentratu I stopnia o zawartości TETA wynoszącej 8% i objętości 871 dm³ oraz strumień permeatu I stopnia o zawartości TETA wynoszącej 2,5% i objętości 194 dm³. Koncentrat zawrócono do węzła ługowania, natomiast permeat I stopnia podano pompą pod ciśnieniem 2 MPa do modułu membranowego II stopnia. W module tym uzyskano

rozdzielony na strumień koncentratu II stopnia o zawartości TETA wynoszącej 7% i objętości 65 dm³ oraz strumień permeatu II stopnia o zawartości TETA wynoszącej 0,25% i objętości 129 dm³. Koncentrat II stopnia zawrócono do zbiornika nadawy I stopnia nanofiltracji, natomiast permeat II stopnia skierowano do operacji płukania placka filtracyjnego. Schemat opisanej powyżej operacji przedstawiono na fig. 2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku ołowiu z odpadu stałego super gorącego kwaśnego ługowania pozostałości po ługowaniu neutralnym prażonki cynkowej przy zastosowaniu wodnego, obiegowego roztworu trietylenotetraaminy (TETA), **znamienny tym**, że ługowanie odpadu stałego super gorącego ługowania pozostałości po ługowaniu neutralnym prażonki cynkowej, zawierającego Pb (15–25%), Zn (5–10%), prowadzi się w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, w temperaturze 15–40°C, w czasie od 0,1 do 2 h i przy obciążeniu roztworu ługującego odpadami na poziomie powyżej 100 kg na 1 m³, po zakończeniu ługowania dokonuje się separacji faz, płuczając placek filtracyjny permeatem z węzła nanofiltracji i płuczając placek filtracyjny roztworem z węzła nanofiltracji (permeatem) o maksymalnym stężeniu TETA 0,25% kolejno przedmuchując sprężonym powietrzem, a pozostała po filtracji faza stała zawierająca <4% Pb stanowi odpad kierowany do unieszkodliwiania lub odzysku znanymi metodami, natomiast roztwór po filtracji (roztwór TETA po ługowaniu ołowiu) o zawartości ołowiu powyżej 20 g/dm³ i cynku nie więcej niż 13 g/dm³ kieruje się do karbonacji, którą prowadzi się w osobnym szczelnie zamkniętym reaktorze, a gazowy ditlenek węgla podaje się do reaktora wypełnionego roztworem TETA powstałym po ługowaniu ołowiu aż do osiągnięcia pH zawiesiny reakcyjnej w przedziale 6,8 do 7,2, w czasie do 1 h, a roztwór od powstałego osadu węglanu ołowiu(II) oddziela się przez filtrację, w wyniku procesu uzyskuje się osad węglanu ołowiu(II) o zawartości ołowiu 70,0–77,5%, usuwanie ditlenku węgla z filtratu prowadzi się przez zakwaszenie dozując 95–97% kwas siarkowy(VI), aż do uzyskania pH w granicach od 5,5 do 6,0, taki roztwór aminy, pozbawiony ditlenku węgla, a zawierający jony siarczanowe(VI), poddaje się procesowi regeneracji, w którym strumień obiegowej aminy kontaktuje się ze strumieniem zawiesiny wapna hydratyzowanego w roztworze aminy obiegowej (mleczko wapienne), to mleczko wapienne przygotowuje się przez zmieszanie 400 kg wapna hydratyzowanego z 1 m³ obiegowej aminy lub permeatu z operacji nanofiltracji, a proces regeneracji prowadzi się w sposób ciągły, utrzymując temperaturę w reaktorze w przedziale od 40 do 50°C i stałą wartość pH mieszaniny reakcyjnej w zakresie od 11 do 12, w czasie do 90 minut, strumienie mleczka wapiennego i roztworu poddawanego regeneracji dozują się w dolnej części reaktora, a powstałą zawiesinę gipsu odbiera się jako przelew i kieruje na prasę filtracyjną, po separacji faz, otrzymuje się w ten sposób produkt stały w postaci gipsu o zawartości głównego składnika powyżej 90%, cynku poniżej 0,3% i wilgoci od 10 do 15% oraz strumień zregenerowanego roztworu aminy, który zawracany jest do operacji ługowania.
2. Sposób wg zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że w przypadku gdy stężenie cynku w zakwaszonym roztworze po karbonacji przekracza 13 g/dm³, prowadzi się operację usuwania Zn z zastosowaniem kwasu szczawowego podawanego w dawce 20–50 kg na 1 m³ roztworu obiegowego w czasie 1 godziny, w warunkach intensywnego mieszania mechanicznego, po czym tak otrzymaną zawiesinę filtruje się, a osad szczawianu cynku kieruje do prażenia koncentratów cynkowych, a roztwór o obniżonym stężeniu cynku łączy z roztworem obiegowym.
3. Sposób wg zastrzeżeń 1, 2, **znamienny tym**, że roztwór obiegowy poddaje się procesowi 2–5 stopniowej nanofiltracji, a tak otrzymany retentat o zawartości TETA 7–9% kieruje do operacji ługowania odpadu gorącego kwaśnego ługowania pozostałości po ługowaniu neutralnym prażonki cynkowej, a permeat kieruje do płukania osadów na prasie filtracyjnej i/lub wytwarzania zawiesiny wodorotlenku wapnia.

Rysunki

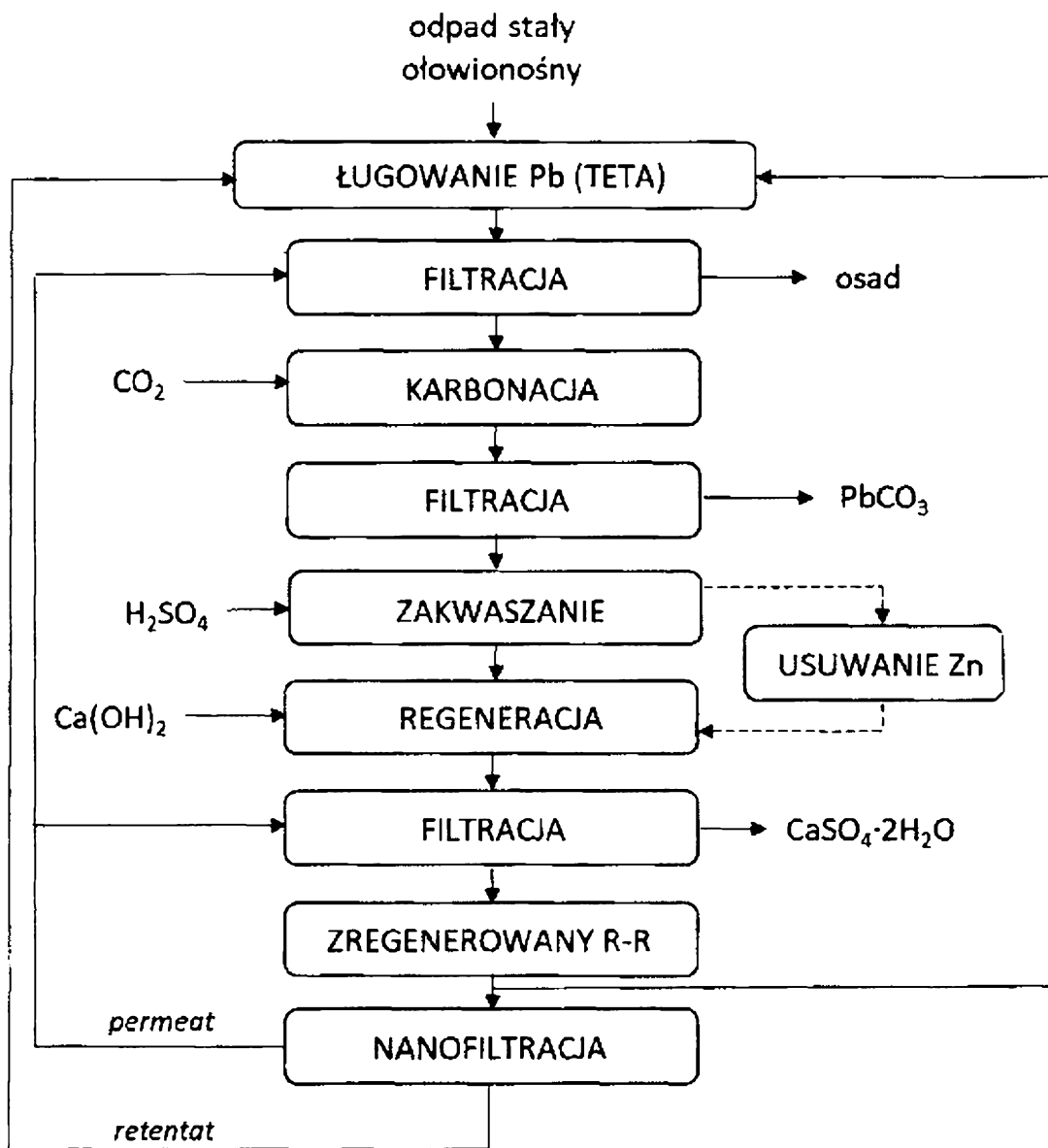


Fig. 1

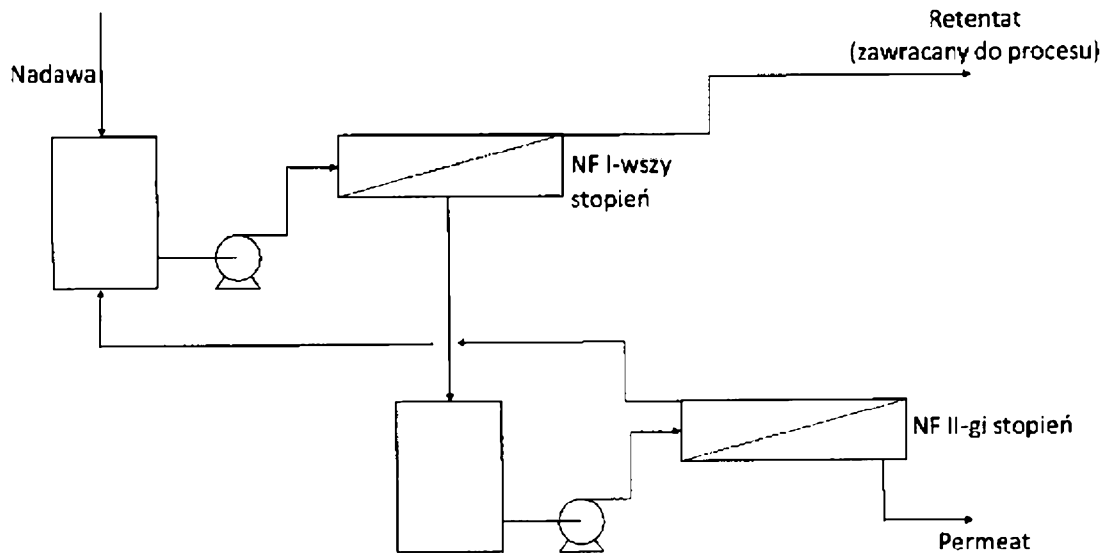


Fig. 2