



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127440** (13) **U**
(51) МПК (2018.01)
C22B 19/00
C22B 19/34 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2018 03506</p> <p>(22) Дата подання заявки: 02.04.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.07.2018</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2018, Бюл.№ 14</p>	<p>(72) Винахідник(и): Патока Андрій Сергійович (UA), Успенський Борис Вадимович (UA), Кришня Михайло Миколайович (UA), Дістанов Віталій Баламірович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	---

(54) СПОСІБ ВИДІЛЕННЯ ОКСИДУ ЦИНКУ З ПИЛУ ГАЗОВОЇ ОЧИСТКИ ЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

(57) Реферат:

Спосіб виділення оксиду цинку з пилу газової очистки електрометалургійних виробництв включає вилуговування цинковмісного матеріалу, висадження гідроксиду цинку і виділення оксиду цинку. При цьому водорозчинні складові пилу видаляють обробкою вуглецевим газом, осад переводиться в дихлордіамікат цинку за допомогою хлориду амонію, який перетворюється в гідроксид цинку дією аміаку та виділення оксиду цинку прожарюванням при температурі розкладання гідроксиду 125-130 °С з подальшою регенерацією аміаку і хлориду амонію з повертанням в процес. Осад, який не містить цинку, направляють на виробництво залізоокисного пігменту для лакофарбової промисловості.

UA 127440 U

Корисна модель належить до області кольорової металургії, конкретно до переробки окиснених техногенних матеріалів, які містять цинк і дозволяють спростити схему вилучення цинку із залізовмісних відходів електрометалургійних виробництв.

5 На даний час проблема утилізації сполук тяжких металів, зокрема цинку, є важливою екологічною проблемою. Основним джерелом цинку є викиди в атмосферу при високотемпературних технологічних процесах. Стічні води, які містять цинк, не придатні для зрошування полів. Вивіз подібних відходів в місця складування спряжений з такими ж проблемами охорони навколишнього середовища, як і при самих технологічних процесах.

10 В техніці відомі способи регенерації оксидів цинку, які включають регенерацію (відновлення) оксиду цинку з промислових відпрацьованих матеріалів. Ці способи включають вилуговування неорганічною кислотою, розчинами каустичної соди, гідроксидом амонію і карбонатом амонію.

Однак ці способи мають низький вихід оксиду цинку і зазвичай не відновлюють чистий оксид цинку. При цьому відновлений оксид цинку забруднений солями інших металів. Тому для отримання чистого оксиду цинку необхідні подальші процеси обпалювання і випаровування.

15 Відомий спосіб переробки пилу газової очистки міді плавильних виробництв, який містить у своєму складі цинк [1].

Цей спосіб включає в себе вилуговування вихідного матеріалу міцним розчином їдкого натру, розбавленням отриманої пульпи водою, фільтрацію, очистку отриманого цинкатного розчину від силікату натрію гідроксидом алюмінію, розкладанням цинкатного розчину в присутності оксиду цинку як затравки, фільтрацію і виділення оксиду цинку з отриманням готового продукту. Недоліком способу є низьке вилучення оксиду цинку в кінцевий продукт, який складає 84-88 %. Вміст оксиду цинку при цьому не перевищує 88 %.

20 Відомий спосіб гідрометалургійного отримання оксиду цинку [2], який включає вилуговування цинковмісних матеріалів їдким натром, очистку розчину від кремнезему оксидом кальцію, розкладанням пересиченого цинкатного розчину в присутності затравки, відділення оксиду цинку і його сушіння. Після цього отриманий після вилуговування чорновий цинкатний розчин піддають одночасному первинному розкладанню і видаленню оксиду кремнію за допомогою додавання до нього оксиду кальцію. Осад відділяють від розчину і вторинне вилуговують кріпким лужним розчином, в який переходить тільки оксид цинку. Очищений цинкатний розчин розбавляють, відділяють від осаду фільтрацією і підлягають вторинному розкладанню вже з затравкою оксиду цинку. Цей спосіб дозволяє збільшити вилучення оксиду цинку з сировини в кінцевий продукт до 95 %.

25 Однак, недоліком цього методу є невисокий вихід кінцевого продукту, складність самого технологічного процесу і залучення до процесу додаткових реагентів, а потім додаткове їх видалення. З економічної точки зору це є недопустимим.

30 Відомо достатньо способів аміачно-амонійного екстрагування металів з руд і техногенної сировини (амонізація). Традиційно в даному методі вилуговування як основні реагенти використовують розчини аміаку і солей амонію (сульфати, карбонати, нітрати, хлориди, ацетати тощо). Однак, вилучення цільових компонентів, як правило, не досягає 90 %.

35 Для підвищення ступеня екстрагування металів за допомогою амонізації додатково використовують окисник - кисень або повітря при тиску до 3 атмосфер. При цьому процес проводять в автоклаві при підвищеній температурі, а також в присутності будь-якого твердого абразиву (пісок, кварц, магнетит, карборунд). Закритий резервуар виключає втрати реагенту, що використовується для вилуговування. Частки абразиву очищають поверхню твердих частинок поліметалічних матеріалів, приводять до збільшення швидкості вилуговування, а також збільшення вилучення цільових продуктів на 20-30 %.

40 Відомий простий спосіб амонізації - вилуговування поліметалічних матеріалів розчином аміаку для переробки сировини або відходів кольорової металургії, які містять оксиди цинку, свинцю, міді, кадмію, заліза та інших металів [3].

45 Спосіб включає вилуговування техногенних відходів аміачним розчином з подальшою фільтрацією осаду, який містить свинець, обробку фільтрату розчинних аміакатів цинку електроосадженням міді, кадмію і заліза на алюмінієвих електродах з подальшим фільтруванням цих металів, які осаджені разом з гідроксисульфатом алюмінію, дистиляцію аміакату цинку гарячим повітрям при температурі 50-60 °С, після чого осад гідроксиду цинку, який випав, прожарюють і отримують сухий оксид цинку.

50 Отриманий при електроосадженні осад піддають амонізації вторинним (після дистиляції) аміаком для відділення в осад алюмінію.

55 Недоліком цього способу є багатостадійність процесу, ускладнення технологічної схеми з включенням електрохімічного обладнання. А це приводить до значної витрати енергоносіїв, що значно підвищує собівартість продукції. Окрім цього вихід оксиду цинку не перевищує 90 %.

Відомий спосіб гідрометалургійного отримання цинку [4]. Він включає в себе вилуговування матеріалів, які вміщують цинк (наприклад, пил доменного і сталеплавильного виробництва) оксидом кальцію в присутності хлориду амонію. Після вилуговування осад відфільтровують, промивають водою і відправляють на обробку розчином тіосульфату натрію. Отриманий цинкатний розчин і розчин після обробки тіосульфатом натрію об'єднують і обробляють сірчаною кислотою. Осад сульфату кальцію відділяють фільтрацією. Вихід цільового продукту складає 99 %. Але після прожарювання і випаровування вихід значно нижче і не перевищує 85-90 %. Також за цією технологією утворюється багата кількість промислових стоків, що є небезпечним з точки зору екології навколишнього середовища.

Більш простим способом амонізації є вилуговування поліметалічних матеріалів розчином аміаку з сировини або відходів кольорової металургії, які містять оксиди цинку, свинцю, міді, заліза та інших металів [5].

Спосіб включає в себе вилуговування техногенних відходів аміачним розчином з подальшою фільтрацією осаду, який містить свинець, обробку фільтрату розчинних аміакатів цинку електроосадженням міді, кадмію та заліза на алюмінієвих електродах з подальшою фільтрацією цих металів, які співосажені з гідроксисульфатом алюмінію, дистиляцією аміакату цинку гарячим повітрям при температурі $(50 \pm 10)^\circ\text{C}$. Після цього осад гідроксиду цинку, який випав, прожарюють і отримують сухий продукт. Вихід гідроксиду цинку при цьому становить 90-95 %.

Недоліком цього способу є багатостадійність процесу та включення електрохімічних операцій, які призводять до значних енергозатрат. Окрім цього при такій технології отримується значна кількість промислових відходів. А це наносить шкоду навколишньому середовищу.

Відомий спосіб аміачно-амонійного екстрагування металів з промислових відходів, які містять цинк, свинець, залізо і кадмій, вилуговуванням розчином хлориду амонію [6].

Промислові відходи обробляють розчином хлориду амонію з концентрацією 23 мас. % при температурі близько 90°C . Після обробки компоненти, які не розчинились, відфільтровують, фільтрат обробляють металічним цинком для витиснення небажаних металічних іонів (свинцю, кадмію) з розчину, потім розчин охолоджують для висадження з нього сполук цинку. Висаджені сполуки цинку промивають водою для видалення таких небажаних сполук як діамінодихлорид цинку, сушать. В результаті отримують чистий оксид цинку з виходом 65 %.

Недоліком цього методу є невисокий вихід цільового продукту і використання дорогавартісної стадії висадження свинцю і кадмію, яка потребує подальшої переробки отриманого продукту.

Окрім цього суттєвим недоліком є те, що з вихідної сировини виділяються не всі похідні цинку. Діамінодихлорид цинку, який можна перевести в необхідний гідроксид, йде у промислові відходи.

Найближчим аналогом є спосіб отримання особливо чистого оксиду цинку з техногенних відходів (летючий пил виробництва сталі або аналогічних матеріалів, які містять цинк, свинець, залізо, мідь, хром і кадмій [7]).

Спосіб включає в себе вилуговування розчином аміаку в присутності газоподібної вуглекислоти, цементацію з фільтрату свинцю, міді і кадмію цинковим порошком, відділення осаду, дистиляцію з парою отриманого цинковмісного розчину для відгонки аміаку і осадження основного карбонату цинку. Карбонатний осад промивають водою для видалення сульфатів, прожарюють для переведення його в оксид цинку, який також промивають для видалення розчинних сульфатів і сполук супроводжуючих металів.

Недоліком вказаного способу є некомплексність переробки, тобто присутність твердих екологічно шкідливих відходів (цинк, мідь) і стічних вод, об'єм яких збільшується використанням пари при дистиляції цинкового аміакату, а також використанням води для промивки карбонатного осаду і готового оксиду цинку.

Окрім цього, на стадії вилуговування здійснюється неповне виділення тяжких металів (54.7 %) внаслідок отримання нерозчинних карбонатів тяжких металів із-за можливих технологічних порушень співвідношення вмісту відомих металів до кількості карбонату амонію, що додається. Спосіб придатний тільки при дуже малому вмісті кольорових металів, особливо свинцю, і при дуже високих концентраціях аміаку і вуглекислоти.

Вихід оксиду цинку не є дуже високим і становить 75-77 %.

Задача, що поставлена, досягається розробкою нового підходу до виділення оксиду цинку з пилу газової очистки електрометалургійних виробництв.

Розроблений спосіб полягає в тому, що спочатку з вихідної сировини за допомогою вуглекислого газу видаляються водорозчинні складові, які знаходяться в пилу газової очистки, потім на стадії вилуговування при взаємодії реакційної суміші з хлористим амонієм під тиском 4 атмосфери проводиться розкладання феритів та інших сполук, які містять цинк, і переведення

їх в водорозчинний стан. Після цього отриманий дихлордіаміноцинкат гідролізується під дією аміаку до гідроксиду цинку і при температурі його розкладання прожарюється до необхідного нам гідроксиду цинку.

5 Склад вихідної сировини визначався за даними рентгенофазного аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13, а вміст оксиду цинку в кінцевому продукті за допомогою даних елементного аналізу на рентгенофлуоресцентному спектрометрі Philips Analytic X-Unicue II.

Корисна модель пояснюється наступними прикладами.

10 Приклад 1. В автоклав з ємністю робочої камери 13.5 л, при інтенсивному перемішуванні, завантажують 10 л води і 5 кг пилу газової очистки електрометалургійного виробництва (ZnO - 3,24 %, ZnS - 4,28 %, ZnFe₂O₄ - 42,08 %, Fe₂O₃ - 5,26 %, CaSiO₃ - 10,29 %, CaCl₂·4H₂O - 6,54 %, NaCl - 5,18 %, Pb₃O₄ - 4,59 %, CaO - 15,95 %, SiO₂ - 2.59 %, K₂CO₃ - 4.8 %). При температурі реакційної суміші 10-15 °С в автоклав протягом 2-3 годин додається вуглекислий газ загальною масою 1,13 кг до досягнення рН 7-8. Після закінчення витримки при даних умовах, суспензія відфільтровується на фільтр-пресі від водорозчинних складових. Отриманий осад
15 переміщується в автоклав на попередньо завантажену воду в кількості 10 л, в якій розчинено 5,79 кг хлориду амонію, і при інтенсивному перемішуванні при температурі 80 °С і тиску 4 атмосфері реакційна маса витримується протягом 2 годин. Реакційну масу гарячою відфільтровують на фільтр-пресі. Осад відправляється на переробку для отримання залізооксидного пігменту. Фільтрат відстоюється протягом 5-6 годин при кімнатній температурі
20 для кристалізації дихлордіамікату цинку. Осад, який випав, відфільтровується і при інтенсивному перемішуванні передається в автоклав з наперед завантаженою водою об'ємом 10 л. В автоклав завантажують розчин 1,26 кг рідкого аміаку в 10 л води і при температурі 80 °С витримують 1 годину. Аміак, який не прореагував, відганяють за допомогою вакууму і повертають знову у виробництво. Отриманий гідроксид цинку відфільтровують, промивають
25 водою і в сушарці прожарюють при температурі 125-130 °С протягом 3-4 годин для переведу гідроксиду цинку в оксид цинку.

Вихід продукту складає 1,34 кг (91,8 %).

Вміст оксиду цинку в сухому продукті складає 98,7 %.

30 Приклад 2. Також як у прикладі 1, тільки на стадії обробки реакційної суміші для видалення водорозчинних сполук додаємо 1,05 кг вуглекислого газу.

Вихід продукту складає 1,31 кг (90,1 %).

Вміст оксиду цинку в сухому продукті складає 98,4 %.

35 Приклад 3. Також як у прикладі 1, тільки на стадії обробки реакційної суміші для видалення водорозчинних сполук додаємо 1,25 кг вуглекислого газу.

Вихід продукту складає 1,35 кг (92,5 %).

Вміст оксиду цинку в сухому продукті складає 98,5 %.

40 Приклад 4. Також як у прикладі 1, тільки на стадії переведу дихлордіаміноцинкату в гідроксид цинку додаємо 1,2 кг аміаку.

Вихід продукту складає 1,32 кг (90,4 %).

40 Вміст оксиду цинку в сухому продукті складає 98,6 %.

Приклад 5. Також як у прикладі 1, тільки на стадії переведу дихлордіаміноцинкату в гідроксид цинку додаємо 1,3 кг аміаку.

Вихід продукту складає 1,34 кг (91,8 %).

45 Вміст оксиду цинку в сухому продукті складає 98,7 %.

Як видно з вищенаведених прикладів, додавання збільшеної кількості вуглекислого газу або аміаку не приводить до значного підвищення виходу оксиду цинку, що в промисловому виробництві не рентабельно.

В той же час зменшення кількості цих компонентів призводить до пониження виходу кінцевого продукту.

50 Окрім цього, надлишкове використання вуглецевого газу і аміаку призводить до підвищення собівартості продукції.

Джерела інформації:

1. С.И. Кузнецов, В.В. Грачев, Н.И. Заболотнов, Д.С. Качурин, О.В. Серебренникова, В.Д. Мишин, В.В. Фокин, А.С. Телегин // А.С. СССР № 467124, кл. С22В 19/34. - 1975. - Бюл. № 14.

55 2. Н.И. Заболотнов, В.В. Грачев, С.И. Кузнецов, В.С. Перезозова, Т.В. Богачева // А.С. СССР № 712450, кл. С22В 19/34. - 1980. - Бюл. № 4.

3. Анашкин В.С., Бухаров А.Н., Горбачевский В.П., Хамидулин М.Л., Черноскутов В.С., Овсянников В.И., Школьников Н.М., Пустынних Е.В., Гурылев В.К. Способ гидрометаллургического получения цинка // Пат. РФ № 2179194, кл. С22В 19/34. - 2002.

4. Бородай Ю.К., Коноваленко Л.И., Мягкий Д.Д., Резников Ю.Н., Синельникова Л.Е., Алешин В.В. Способ гидрометаллургического получения цинка // А.с. СССР № 1763499, кл. С22В 19/34. - 1990. - Бюл. № 35.

5. Халемский А.М., Паюсов С.А., Таланов А.Г., Юрков Ю.Н. Способ переработки пылеотходов, содержащих тяжелые цветные металлы // Патент России № 2061770, кл. С22В 19/34. - 1993.

6. Майерсон А.С. Способ извлечения оксида цинка // Пат. РФ № 2119542. - 1992.

7. Peters M. A. Process for recovering zinc from steel-making flue dust // Пат. США №4071357. - 1976.

10

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб виділення оксиду цинку з пилу газової очистки електрометалургійних виробництв, який включає вилуговування цинковмісного матеріалу, висадження гідроксиду цинку і виділення оксиду цинку, який **відрізняється** тим, що водорозчинні складові пилу видаляють обробкою вуглецевим газом, осад переводиться в дихлордіамікат цинку за допомогою хлориду амонію, який перетворюється в гідроксид цинку дією аміаку та виділення оксиду цинку прожарюванням при температурі розкладання гідроксиду 125-130 °С з подальшою регенерацією аміаку і хлориду амонію з повертанням в процес, а осад, який не містить цинку, направляють на виробництво залізоокисного пігменту для лакофарбової промисловості.

20

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601