

# RECYKLING OŁOWIU I CYNKU

# WŁAŚCIWOŚCI OŁOWIU

1. Ołów jest metalem barwy szarej.
2. Charakteryzuje się wysoką plastycznością i małą wytrzymałością mechaniczną.
3. W związkach chemicznych występuje na +2, rzadziej na +4 stopniu utlenienia.

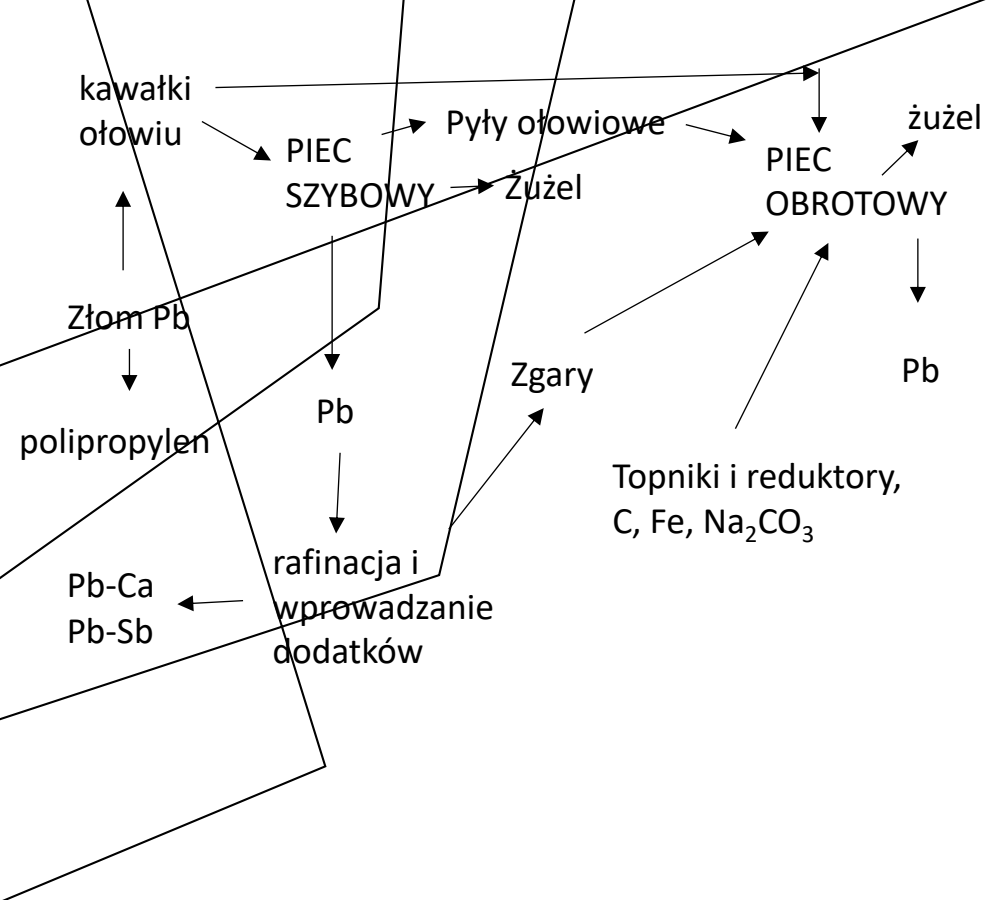
# WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE OŁOWIU

Właściwość	Wartość
Gęstość	11,4 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura topnienia	600,6 K
Temperatura wrzenia	2023 K
Przewodność cieplna	353 W/cmK
Przewodność elektryczna	0,0481 x 10 <sup>-6</sup> 1/Ω/cm
Napięcie powierzchniowe (600,6 K)	444,2 mN/m
Lepkość	2,91 mPa s



# PRODUKCJA OŁOWIU

1. Światowa produkcja ołowiu wynosi ok. 5 mln. ton rocznie, choć systematycznie maleje ze względu na jego toksyczność.
2. Obecnie głównym jego zastosowaniem jest produkcja akumulatorów, a w wyniku regulacji prawnych, ok. 95-98% zużytych akumulatorów jest zbierana i przerabiana na czysty ołów i inne materiały.
3. W akumulatorze, podczas pracy zachodzą nieodwracalne zjawiska: metaliczny ołów na katodzie i dwutlenek ołowiu na anodzie przechodzą powoli w siarczan ołowiu (II), co powoduje, że po 5-6 latach akumulator nadaje się do wymiany.
4. Część aktywna akumulatora jest zbudowana z bardzo czystego ołowiu i bardzo czystego dwutlenku ołowiu, ale siatka podtrzymująca dwutlenek ołowiu zawiera antymon, wapń lub srebro, dlatego pastę ołowiową przetwarza się oddzielnie.
5. Przesiewanie złomu akumulatorowego przez sita pozwala rozdzielić frakcje mniej lub bardziej wzbogacone o antymon, bizmut lub srebro.
6. Zakłady przetwarzające ołów muszą posiadać licencję. Powoduje to wzrost kosztów przerabiania. Przy jednoczesnym zmniejszaniu się zastosowań i stosunkowo tanim pozyskiwaniu ołowiu ze źródeł pierwotnych, koszt ołowiu z odzysku jest wysoki.



## PIROMETALURGICZNY PRZERÓB ZŁOMU AKUMULATOROWEGO

1. Złom akumulatorowy jest ładowany do pieca szybowego. Wychodzi z niego ołów surowy, który jest następnie rafinowany.
2. Do pieca obrotowego wprowadza się pyły z pieca szybowego i zgary z procesu rafinacji. Piec obrotowy produkuje ołów i bogaty w ołów żużel, który jest zawracany do pieca szybowego.
3. Pasta i odpady metalowe są wsadowane do pieca obrotowego wraz z koksikiem jako reduktorem, węglanem sodu jako topnikiem i wiórami żelaza, których zadaniem jest wychwytywanie siarki. Temperatura procesu waha się w przedziale 900-1000 °C.
4. Usprawnienia procesu:
  - a) zastosowanie powietrza wzbogaconego w tlen do zasilania palników pieców obrotowych (zwiększenie wydajności i zmniejszenie ilości spalin).
  - b) Suszenie wsadu w suszarkach bębnowych pozwoliła na wzrost ilości przerabianego złomu i obniżenie zużycia wyłożenia pieca.
  - c) Przyspieszenie załadunku pieca. Dzięki zastosowaniu suchego wsadu było możliwe przyspieszenie załadunku, co pozwoliło ograniczyć energochłonność i zwiększyć produkcję o ok. 50%.



# PRODUKCJA OŁOWIU Z MATERIAŁÓW ODPADOWYCH W PIECU KALDO

1. Podczas przetwórstwa rud polimetalicznych otrzymuje się pyły zawierające wiele metali. Pyły zawierające ołów pochodzą z odpylni konwertorów kamienia miedziowego, z procesu spiekania koncentratu cynkowego oraz odpady z ługowania spieków koncentratu cynkowego.
2. Wsad w postaci granulowanych pyłów i żużli pochodzących z fumingowania cynku jest dodawany do pieca wraz z topnikami (sodą i wapnem) oraz zgarami. Ciepło dostarcza palnik olejowo-tlenowy. Podczas topienia siarczek ołowiu utlenia się do tlenku ołowiu i dwutlenku siarki. Po stopieniu, do pieca dodawany jest koksik celem redukcji tlenku ołowiu do metalicznego ołowiu.
3. Gdy zawartość ołowiu w żuźlu spadnie poniżej 1%, jest on zlewany do kadzi i przewożony do pieca, gdzie jest poddawany fumingowaniu (przepuszczaniu przez żużel gazu redukcyjnego) co powoduje odpędzenie ołowiu w postaci par Pb i PbO.
4. Ołów jest zlewany do kadzi i po zebraniu 60-90 ton, ponownie jest rafinowany w piecu Kaldo. Następuje wtedy selektywne utlenianie cyny (suche zgary) oraz arsenu i antymonu (zgary płynne). Ostatnio do ołowiu dodaje się wióry żelazne, które pozwalają odprowadzić arsen w postaci tzw. szpejzy, czyli stopu żelaza i arsenu.



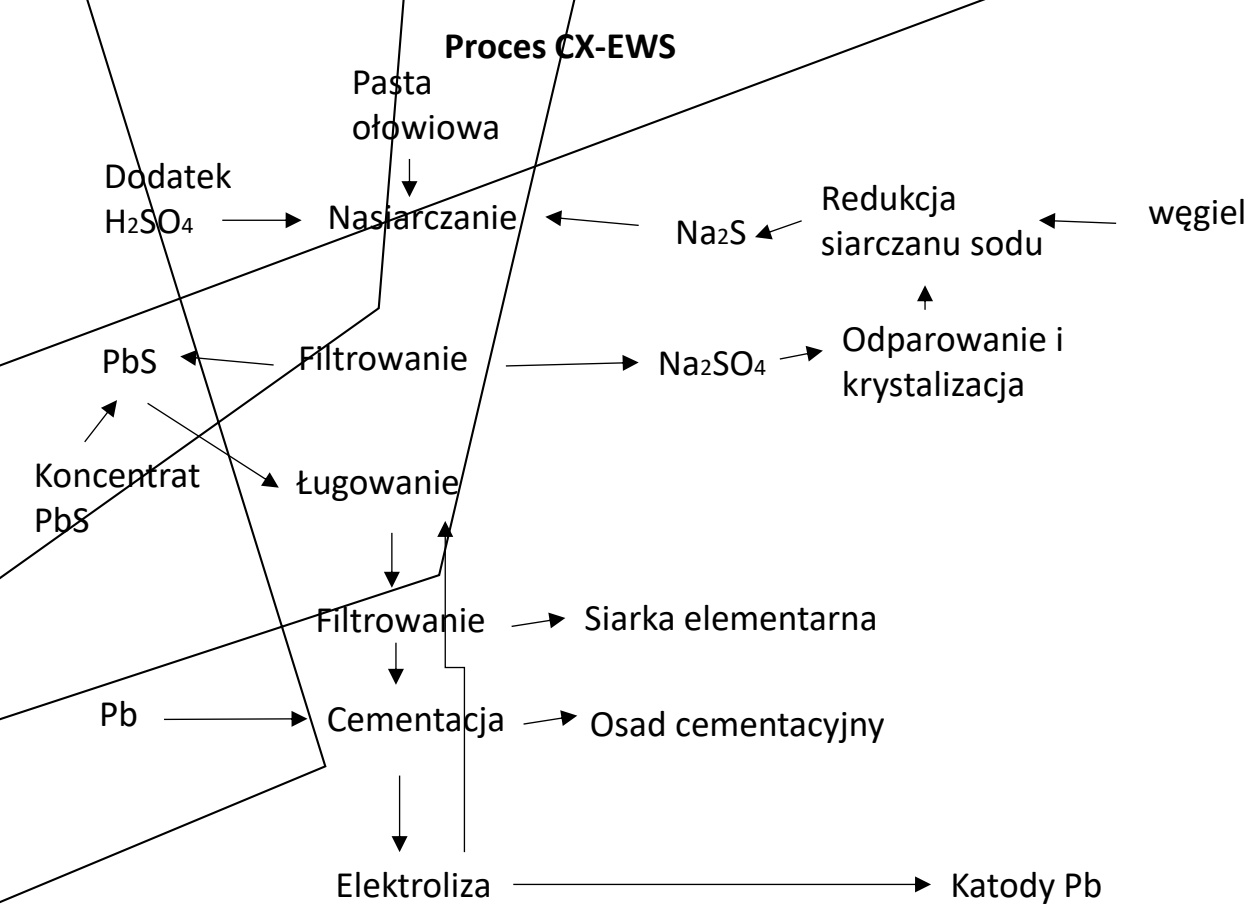
# FUMINGOWANIE ŻUŻLI OŁOWIOWO-CYNKOWYCH

1. Żużle otrzymywane podczas produkcji ołowiu i cynku zawierają znaczne ilości tych metali. Stanowiłyby więc odpad niebezpieczny dla środowiska. Aby ograniczyć zawartość metali ciężkich w żużlu, poddaje się go procesom fumingowania.
2. W piecu do fumingowania olej z powietrzem jest podawany za pomocą lancy. Na końcu lancy następuje niepełne spalanie oleju, dzięki czemu powstające gazy mają charakter redukujący. Tlenki cynku, kadmu i ołowiu są redukowane, a powstające pary, są odprowadzane z gazami odlotowymi.
3. Następnie te pary metali są utleniane wewnątrz pieca. Produktami są żużel odpadowy (o niższej zawartości metali) i pyły wzbogacone w cynk, ołów i inne metale.



## METODY USUWANIA SIARKI Z PASTY AKUMULATOROWEJ

1. Poprzez dodanie do złomu ołowiowego żelaza i węglanu sodu, następuje związanie siarki w postaci siarczku żelaza (II) i siarczku sodu. Siarczki te wraz z siarczkiem ołowiu (II), tworzą kamień, który jest trudny do dalszego przerobu, więc jest składowany. Podczas tego procesu powstaje też dwutlenek siarki, oddawany do atmosfery.
2. Ługowanie węglanem amonu. Neutralizuje on pozostałość kwasu siarkowego i wymienia resztę siarczanową na węglanową. Siarczan amonu jest usuwany, a węglan ołowiu po odwodnieniu jest ładowany do pieca.
3. Ługowanie roztworem węglanu sodu. Pasta akumulatorowa jest ługowana wodnym roztworem sody. Wytrąca się węglan ołowiu, po przefiltrowaniu, jest kierowany do przerobu na ołów. Z roztworu wykrystalizowuje się siarczan sodu, który po usunięciu wody krystalizacyjnej, jest produktem handlowym.
4. Ługowanie wodorotlenkiem sodu. Jako osad wytrąca się wodorotlenek ołowiu, do przerabiania w piecu. A siarczan sodu jest usuwany lub rekrystalizowany.
5. Ługowanie roztworem octanu amonu. Siarczan ołowiu tworzy octan ołowiu. Tlenek ołowiu (IV) jest redukowany za pomocą dwutlenku siarki w środowisku kwaśnym. Następnie octan ołowiu z sodą daje węglan ołowiu i octan sodu, który z kolei z siarczanem amonu przywraca octan amonu. Niestety tworzący się siarczan sodu obniża rozpuszczalność siarczanu ołowiu.



# METODY HYDROMETALURGICZNE ODZYSKU OŁOWIU

- Metoda CX-EW składa się z trzech etapów:
  - Zamiana nierozpuszczalnych związków ołowiu (np.  $\text{PbSO}_4$  i  $\text{PbO}_2$ ), w związki, które mogą być ługowane. Najczęściej stosuje się węgiel sodu lub  $\text{NaOH}$ , co zamienia siarczany ołowiu w węgiel lub wodorotlenek.
  - Ługowanie dobraną cieczą, aby przeprowadzić ołów do roztworu.
  - Elektrolityczne wydzielenie ołowiu w elektrolizerach z nierozpuszczalnymi anodami. Jako elektrolit stosuje się kwas heksafluorokrzemowy lub tetrafluoroborowy.
- Metoda CX-EWS jest rozwinięciem powyższej i składa się z czterech etapów:
  - Produkcja siarczku ołowiu z pasty akumulatorowej – związki ołowiu reagują z siarczkiem sodu. Siarczek ołowiu lepiej się odfiltrowuje niż węgiel, czy wodorotlenek.
  - Ługowanie  $\text{PbS}$  za pomocą tetrafluoroboranu żelaza.
  - Elektroliza w elektrolizerze FLUBOR. Na katodzie wydzielenie ołowiu, na anodzie tetrafluoroboran żelaza.
  - Produkcja siarczku sodu z roztworu siarczanu sodu. Redukcja wykrystalizowanego siarczanu sodu za pomocą węgla

# METODY HYDROMETALURGICZNE ODZYSKU OŁOWIU C.D.

1. Metoda Placid:
  - a) Ługowanie ołowiu, tlenków ołowiu i siarczanu, za pomocą roztworu chlorku sodu w kwasie solnym w podwyższonej temperaturze (ok. 80 °C).
  - b) Powstały chlorek ołowiu jest elektrolitem do otrzymywania ołowiu. Ołów wydziela się na katodzie i równocześnie w przestrzeni katodowej uwalnia się anion chloru. Jon wodoru powstający z rozkładu wody, przenika przez membranę do przestrzeni katodowej i łączy się anionem chloru, dając kwas solny.
  - c) Elektrolit jest oczyszczany za pomocą proszku ołowiu – następuje cementacja domieszek.
2. Proces RSR:
  - a) Ługowanie pasty ołowiowej za pomocą węgla amonowego, lub węgla metali alkalicznych.
  - b) Następnie ługowanie za pomocą kwasu heksafluorokrzemowego lub tetrafluoroborowego.
  - c) Elektrolityczny odzysk ołowiu.
3. Proces Bureau of Mines:

Podobny do RSR. Podczas ługowania  $PbSO_4$  za pomocą kwasu heksafluorokrzemowego, dodaje się proszek ołowiowy, który redukuje dwutlenek ołowiu do tlenku ołowiu, który jest dobrze rozpuszczalny w elektrolicie.



# ODZYSK OŁOWIU Z ODPADÓW W HUCIE MIEDZI

1. Przy produkcji miedzi, ołów kumuluje się:
  - a) w szlamach z odpylania mokrego gazó procesowych pieców szybowych,
  - b) w pyłach z odpylania gazów procesowych, powstających podczas konwertorowania kamienia miedziowego,
  - c) spiekach pyłów konwertorowych
  - d) pyłach Zn-Pb powstałych podczas odpylania gazów procesowych z pieca elektrycznego,
  - e) żużlu odpadowych z pieca Kaldo, powstającym podczas otrzymywania srebra.
2. Wsad jest uzupełniany o pyły zwrotne i szlamy. Dodaje się sodę kalcynowaną i złom żelazny. Soda i żelazo służą do związania siarki i arsenu i upłynnienia żużla.
3. Proces prowadzi się w piecu obrotowo-wahadłowym. Sumarycznie zachodzą takie same reakcje, jak przy przetwórstwie złomu akumulatorowego.
4. Otrzymany surowy ołów musi być jeszcze poddany rafinacji, aby mógł zostać użyty do produkcji akumulatorów.

# RAFINACJA OŁOWIU Z SUROWCÓW WTÓRNYCH

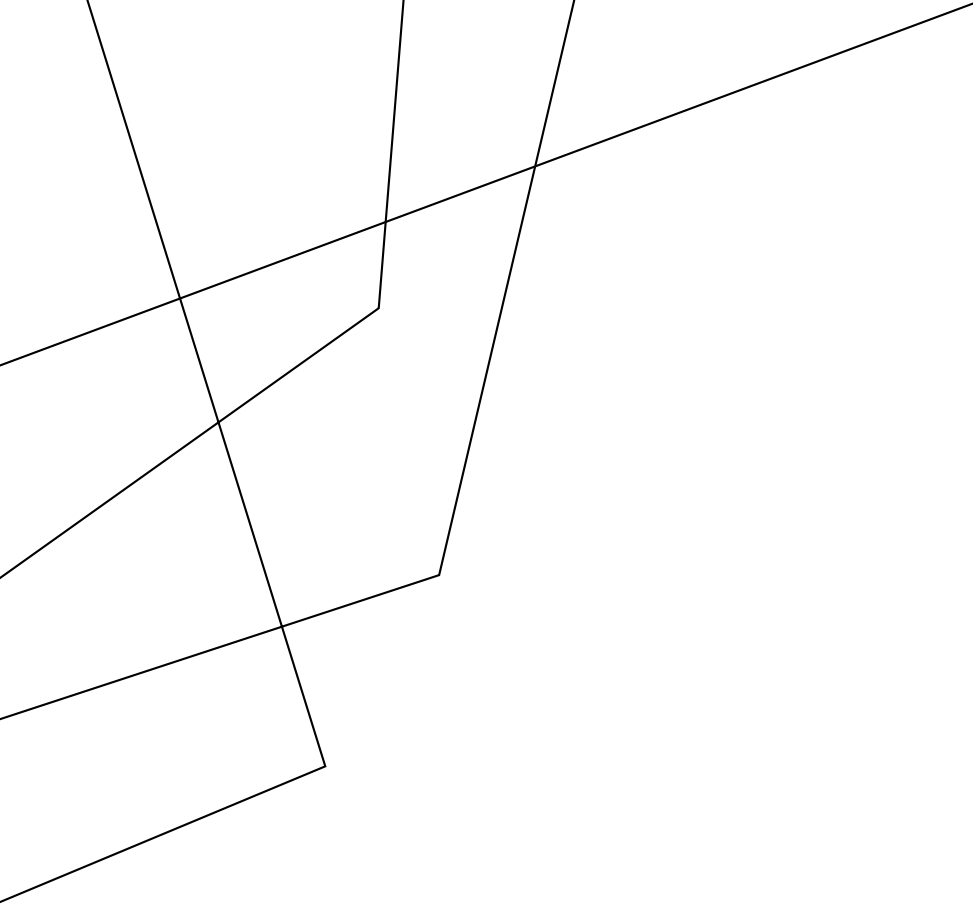
1. Produkcja ołowiu z surowców wtórnych odbywa się w dużej mierze w krótkich piecach obrotowych, co powoduje, że dużo niepożądanych domieszek przechodzi do metalu podstawowego. Sam ołów jest metalem, w którym rozpuszcza się dużo innych pierwiastków, dlatego należy go rafinować. Odbywa się to przez:
  - zastosowanie czynników selektywnie działających na domieszki,
  - otrzymywanie związków chemicznych lub międzymetalicznych pomiędzy domieszką, a czynnikiem rafinującym,
  - krystalizację powstałego związku w niższej temperaturze
  - ściągnięcie stałego związku z powierzchni kąpeli.

2. Elektrorefinacja ołowiu (rzadko stosowana). Elektrolitem jest kwas tetrafluoroborowy.

3. Rafinacja ogniowa.

Usuwanie miedzi z ołowiu. Zawartość miedzi w ołowiu może wynosić nawet 12%. Większość w postaci stopu Pb-Cu. Podczas obniżenia temperatury stopu, wydzielać się będzie najpierw miedź, a przy temperaturze krzepnięcia ołowiu (327 °C), faza ciekła jest już prawie czystym ołowiem.

Ołów z surowców wtórnych zawiera także siarkę, arsen i antymon. Podczas schładzania zanieczyszczenia będą obecne we wszystkich fazach. Miedź będzie przeważać w kamieniu, nikiel w szpejzie, srebro w ołowiu i kamieniu. Dodatek metali alkalicznych obniża zawartość ołowiu w kamieniu.



## RAFINACJA OŁOWIU Z SUROWCÓW WTÓRNYCH C.D.

1. Usuwanie miedzi z ołowiu za pomocą siarki. Siarkę wdmuchuje się do rafinowanego ołowiu. Reaguje ona z ołowiem i miedzią, tworząc siarczki. Po pewnym czasie obserwuje się wzrost stężenia miedzi w ołowiu rafinowanym. Należy usuwać zgary z powierzchni ołowiu, co powoduje redukcję stężenia miedzi nawet do 0,001%.
2. Usuwanie arsenu, antymonu i cyny – zmiękczenie ołowiu. Polega to na utlenianiu tych domieszek. Wdmuchuje się powietrze do kąpeli i utleniać się będą cyna, antymon i arsen. Zgary, zawierające głównie dwutlenek cyny, mogą być wykorzystane do odzysku cyny. W niższych temperaturach otrzymane tlenki można upłynniać w KOH.
3. Usuwanie srebra z ołowiu – proces Parkesa. Ołów jest słabo rozpuszczalny w srebrze, więc schłodzenie zanieczyszczonego ołowiu pozwala na utworzenie zgarów srebra. Przy niższych zawartościach srebra, dodaje się pył cynkowy i po schłodzeniu usuwa się zgary AgZn.
4. Usuwanie cynku z ołowiu. Cynk można usuwać przez przepuszczanie chloru lub powietrza przez metal. Można też cynk rozpuszczać w NaOH i ługować za pomocą wody. Odcynkowanie w próżni: transport atomów cynku na powierzchnię metalu, przejście cynku do warstwy gazowej, transport przez fazę gazową i kondensacja na fazę ciekłą lub stałą.
5. Usuwanie bizmutu. Dodaje się wapń i magnez, które tworzą związki międzymetaliczne, usuwane z powierzchni.
6. Końcowy etap rafinacji – usuwanie wszystkich domieszek do zawartości śladowych. Poprzez wprowadzenie NaOH i azotanu sodu, jako utleniacza.

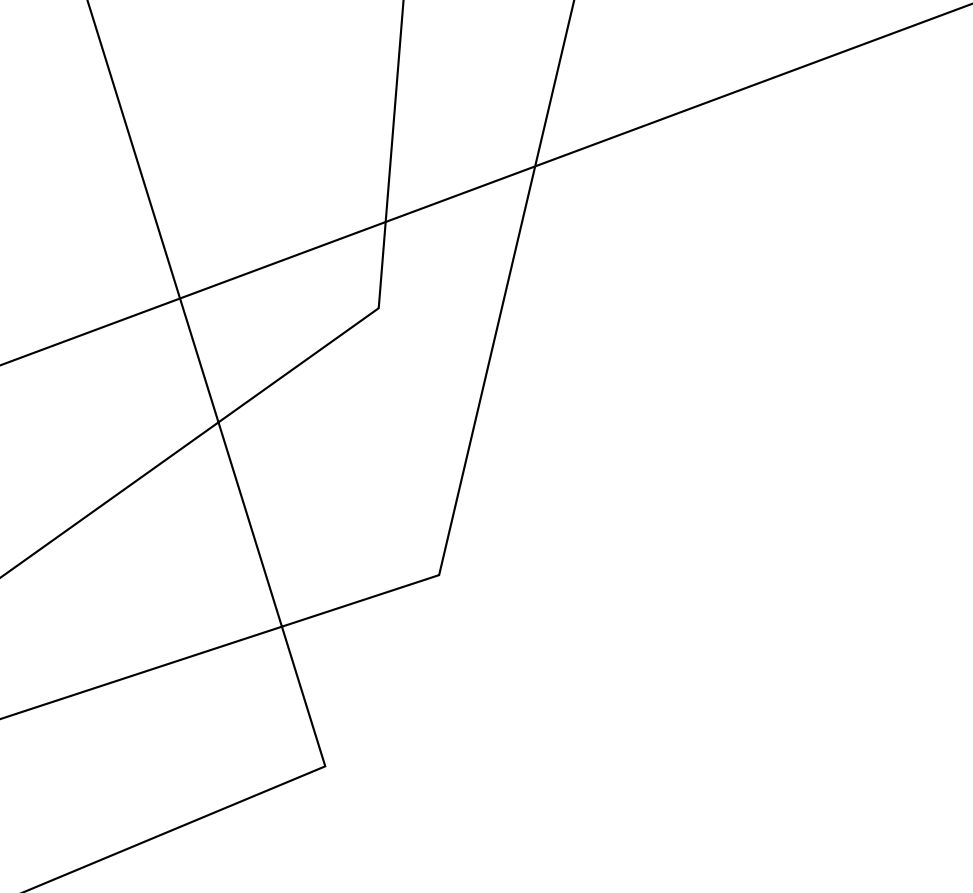


# WŁAŚCIWOŚCI CYNKU

1. Cynk jest ważnym składnikiem wielu stopów (mosiądze), stosowanych do wytwarzania elementów maszyn i przedmiotów codziennego użytku. Stosowany jest też o galwanizacji konstrukcji stalowych, jako zabezpieczenie antykorozyjne. Cynk z wodą i dwutlenkiem węgla tworzy węglan diwodorotlenku cynku, który chroni cynk i stal przed korozją.
2. Czysty cynk nie jest stosowany jako materiał konstrukcyjnym z wyjątkiem baterii.
3. Cynk z niewielką ilością dodatków stopowych Zn-Ti-Cu, jest używany jako materiał pokryciowy dachów domów.
4. Szerokie zastosowanie w technice mają mosiądze (stopy Cu-Zn) i stopy do odlewów ciśnieniowych (Zn-Al-Cu i Mg-Zn).
5. Cynk jest ważnym pierwiastkiem dla związków biologicznych. Wchodzi w skład wielu enzymów, które odgrywają istotną rolę w stymulowaniu rozlicznych metabolizmów ludzi i zwierząt.
6. Związki cynku (siarczek i tlenek) są używane jako pigmenty do farb i tworzyw sztucznych.
7. Tlenek cynku służyć też jako aktywator wulkanizacji siarkowej gumy, lub jak czynnik sieciujący dla chloroprenów.

# WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CYNKU

Właściwość	Wartość
Gęstość	7,286 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura topnienia	692,7 K
Temperatura wrzenia	1180 K
Przewodność cieplna	1,16 W/cmK
Przewodność elektryczna	0,166 x 10 <sup>-6</sup> 1/Ω/cm
Napięcie powierzchniowe	817 mN/m
Ciężar atomowy	65,39



1. Zużyte ocynkowane konstrukcje stalowe. Podczas przerobu, cynk przechodzi do pyłów, z których jest odzyskiwany.
2. Odzysk cynku ze złomów „czerwonych” (mosiądze, brązy) i potem stosowany do produkcji tych stopów.
3. Przerób innych złomów metalicznych, zgarów, popiołów i szlamów. Z pyłów cynkowych, otrzymywanych przy przetopie stali z surowców wtórnych w piecach łukowych.
4. Odpady poprodukcyjne mogą być wykorzystywane w przemyśle chemicznym i nawozów sztucznych. Pyły cynkowe, żużle i pyły ZnO, są ługowane kwasem siarkowym lub solnym w celu otrzymania siarczanu cynku lub chlorku cynku – do wykorzystania w przemyśle chemicznym.
5. Podczas oczyszczania wody w zakładach galwanizacyjnych otrzymuje się wodorotlenek cynku, który po kalcynacji do ZnO, jest używany jako dodatek do nawozów mineralnych.

## BAZA SUROWCOWA DO ODZYSKU CYNKU



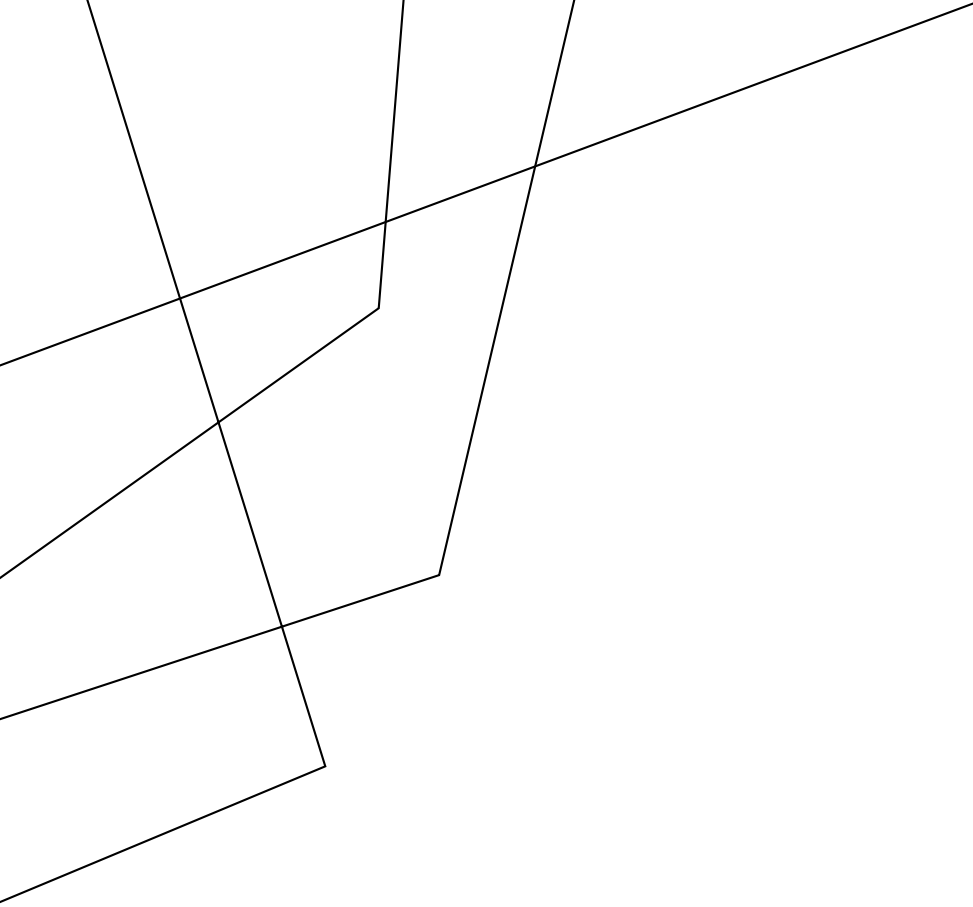
# ODZYSK CYNKU METODAMI PIROMETALURGICZNYMI

1. Odzysk cynku w procesie przewałowym. Proces z przeznaczeniem do przerobu odpadów cynku zawierających znaczne ilości kadmu. Stosowana jest do przerobu pyłów cynkonośnych, pochodzących z przetopu złomu stalowego w piecach łukowych.
2. Wsadem są granulki materiału cynkonośnego, koks i topniki. Materiał wsadowy jest mieszany i przesuwa się wzdłuż pieca. Przez to przepuszczane jest powietrze i gaz ziemny, który spalając się dostarcza energię do prowadzenia procesu. W strefie redukcyjnej, tlenki cynku i ołowiu ulegają redukcji. Pary tych metali są unoszone przez gazy procesowe i w niższej temperaturze ulegają reoksydacji.
3. Gazy te są odpylanie i pyły te są koncentratem cynku o zawartości 55-60% metalu.
4. Odzysk cynku za pomocą technologii CONTOP. Wsad cynkonośny jest podawany do palnika. Ilość węgla we wsadzie i ilość podawanego tlenu są w takich proporcjach, aby zapewnić atmosferę redukcyjną. Gazy procesowe, zawierające pary cynku oddzielają się od żużla w odstojniku. Po opuszczeniu kotła do gazów dodawana jest taka ilość powietrza, aby je ochłodzić do 120 °C, potem następuje odpylanie gazów. Odzysk cynku wynosi ok. 80%. Surowy tlenek cynku jest sprzedawany do dalszego przerobu, np. przez elektrolizę.



## ODZYSK CYNKU METODAMI PIROMETALURGICZNYMI C.D.

1. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach retortowych. Retorta służy do przerobu zgarów cynkowych. Wsad jest mielony i klasyfikowany. Ekonomicznie uzasadnione jest przerabianie frakcji metalicznej. Całość jest ogrzewana i zbierane są pary cynku. Mogą one być przerabiane na lity metal, pył cynkowy i tlenek cynku.
2. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach mufłowych. Są to piece płomieniowe. Złom cynkowy jest ładowany do części topielnej. Zgary są ściągane z powierzchni, oraz mielone i przesiewane celem wyodrębnienia części metalicznej. Roztopiony cynk wpływa do części, gdzie następuje jego odparowanie.
3. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach typu Larvik. Ma większą wydajność niż piec mufłowy. Jest elektrycznie ogrzewany wewnątrz. Sprawność tego pieca jest dwukrotnie wyższa niż pieca mufłowego.
4. Odzysk cynku z materiałów cynkonośnych w piecach ISP. Proces ten pierwotnie był przeznaczony do otrzymywania cynku ze źródeł pierwotnych. Wsad jest podgrzewany do temp. ok. 750 °C. W górnej partii pieca dodawane jest powietrze, potrzebne do spalania części CO. W kondensatorze zachodzi absorpcja cynku przez rozbryzgiwany ołów. Cynk jest oddzielany od ołowiu w wyniku obniżania temperatury stopu, a następnie rafinowany.



1. Cynk produkowany z surowców pierwotnych i wtórnych za pomocą metod pirometalurgicznych, jest zanieczyszczony i musi być rafinowany. Rafinacji dokonuje się na kolumnach rektyfikacyjnych. Dla cynku ze źródeł pierwotnych stosuje się dwie kolumny. Jedna oddziela ołów, a druga kadm. Dla rafinacji cynku ze źródeł wtórnych wystarcza jedna kolumna.
2. Kolumna składa się z półek, po których metal spływa po torze zygzakowatym. Cynk po stopieniu w piecu jest podawany do górnej części kolumny. Pary cynku i kadmu przemieszczają się do góry, przeciwnie do spływającego metalu, czyli ten spływający w dół jest coraz uboższy w cynk. Pary cynku i kadmu są kondensowane i przenoszone do drugiej kolumny, gdzie temperatura jest mniejsza i można rozdzielić cynk i kadm.

## RAFINACJA CYNKU



# HYDROMETALURGICZNE METODY ODZYSKU CYNKU

1. Dla wielu odpadów cynkonośnych odpowiednią metodą może być ich ługowanie. Z otrzymanego roztworu cynk odzyskuje się wieloma metodami:
  - a) elektroliza
  - b) strącanie nierozpuszczalnych związków cynku
  - c) krystalizacja
  - d) ekstrakcja za pomocą wymienniczy jonowych.
2. Ługowanie za pomocą kwasu siarkowego (np. pyłów z elektrycznych pieców łukowych). Reakcja jest bardzo wolna, dla przyspieszenia proces prowadzi się w wyższej temperaturze. Roztwór po oczyszczeniu z innych domieszek, jest poddawany ekstrakcji za pomocą wymiennicza jonowego. Kwas siarkowy jest odzyskiwany i zwracany do ługowania, a cynk jest odzyskiwany w wyniku działania silnego kwasu na ekstrakt, gdzie jest też regenerowany wymiennicz jonowy.
3. Ługowanie za pomocą kwasu solnego, lub poprzez chlorowanie. Odpady cynkonośne są ługowane kwasem solnym, lub kwasem solnym z udziałem gazowego chloru. Następnie cynk jest ekstrahowany za pomocą wymiennicza jonowego (chlorek aminy drugorzędowej), a następnie po usunięciu zanieczyszczeń z fazy organicznej, następuje reekstrakcja cynku za pomocą wody. Otrzymany roztwór chlorku cynku może być oczyszczony za pomocą cementacji proszkiem cynku i poddany elektrolizie.