



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46147 (13) C2

(51) 6 C22B7/00,34/32,F23G7/00,5/14,
B01D53/64,53/75МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ І ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВИДОБУТКУ СИРОВИНИ З ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ТА ЗАЛИШКОВИХ РЕЧОВИН

1

(21) 99116451
(22) 28 04 1998
(24) 15 05 2002
(86) PCT/IB98/00807, 28 04 1998
(31) 197 17 688 7
(32) 28 04 1997
(33) DE
(46) 15 05 2002, Бюл. № 5, 2002 р
(72) Касзас Тіберій, АТ
(73) КАСЗАС-САВОС, МЕЛАНІА, АТ
(56) US A 3 968 756 13 07 76
DE A 35 14471 23 10 86
WO A 91/05881 02 05 1991
(57) 1 Спосіб для видобутку сировини з побічних продуктів і залишкових речовин, зокрема важких металів, в якому спочатку отримують рідку чи пастоподібну початкову суміш і/чи початкову суміш із подрібнених чи порошкоподібних компонентів, яку далі піддають хіміко-термічній обробці, а утворені при обробці гази пропускають через багатоступінчасту фільтрувальну установку, у якій кожний перший фільтр є гарячим, причому утворені гази після проходження через перший фільтр охолоджують, і далі спалюють спалюються при високій температурі, який відрізняється тим, що

- рідку, пастоподібну та/чи тверду початкову суміш у залежності від її складу спочатку змішують з добавками,
- початкову суміш разом з окислювачем чи відновником вдувають у піч,
- початкову суміш далі піддають хіміко-термічній обробці в печі, під час якої початкову суміш, при певній температурі атмосфери в печі пропускають із заданою швидкістю проходження потоку,
- залежності від складу повітря і температури утворюються лусочки, що містять важкі метали, низької щільності які з потоком повітря при встановленні в печі швидкості проходять через фільтрувальну установку

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що термічну обробку здійснюють у відновлювальному/окислювальному середовищі

3 Спосіб за пп. 1 і 2, який відрізняється тим, що як відновник додають порошкоподібні пластмаси чи пластмасовий гранулят

4 Спосіб за пп. 1, 2 і 3, який відрізняється тим, що термічну обробку в залежності від кожної поча-

2

ткової суміші здійснюють при температурі від 350°C до 700°C та вище

5 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що температура у фільтрувальній установці становить 200-800°C

6 Спосіб за пп. 1-5, який відрізняється тим, що утворюваний димовий газ, який може містити CO₂(вуглекислий газ), SO₂(диоксид сірки), Cl₂(хлор) та інші, після фільтрації в установці для очищення димового газу піддають подальшій обробці з метою регенерації соляної і сірчаної кислот

7 Спосіб за пп. 1-6, який відрізняється тим, що утворення оксиду хрому (III) в системах, які не містять хлору, здійснюють шляхом розкладу речовин, що містять хром, та відновлення / окислення хрому

8 Спосіб за пп. 1-6, який відрізняється тим, що утворення хрому (III) в системах, які містять хлор, здійснюють шляхом розкладу речовин, які містять хлор чи хром, утворення хлористого хромілу (CrO₂Cl₂), з утворенням оксиду хрому (III)

9 Спосіб за одним з пп. 1-8, який відрізняється тим, що регенерацію хрому, такого як оксиду хрому (III) з побічних продуктів зі складною структурою здійснюють шляхом екстракції з хлором, причому як проміжний продукт виходить хлористий хроміл

10 Пристрій для видобутку сировини з побічних продуктів та залишкових речовин, який складається з терморектора для хіміко-термічної обробки вихідних матеріалів та безпосередньо приєднаної до нього багатоступінчастої фільтрувальної установки, до якої у напрямку утворених, відповідно, після сепарації пилу газів приєднана додаткова камера спалювання, який відрізняється тим, що терморектор є обертовою трубчастою піччю чи піччю з киплячим шаром, температура в якому в залежності від температури мінералізації одержуваних кінцевих продуктів становить в межах 350-1250°C, температура першого фільтра багатоступінчастої фільтрувальної установки становить близько 800°C, а другий фільтр експлуатують при температурі близько 200°C

11 Пристрій за п. 10, який відрізняється тим, що після першого фільтра підключений охолоджувальний пристрій

(13) C2
(11) 46147
(19) UA

12 Пристрій за пп 10 і 11, який відрізняється тим, що другий фільтр є текстильним

13 Пристрій за пп 10-12, який відрізняється тим, що між фільтрувальною установкою і додатковою

камерою спалювання встановлений нагрівальний пристрій для нагрівання утворених газів перед надходженням їх у камеру

Винахід стосується способу видобутку сировини з побічних продуктів і залишкових речовин, зокрема, регенерації важких металів, у якому спочатку одержують рідку чи пастоподібну початкову суміш і/чи початкову суміш із подрібнених або порошкоподібних компонентів, причому регенерацію кінцевих матеріалів початкової суміші здійснюють шляхом хіміко-термічної обробки, а утворені гази виводять із печі через багатоступінчасту фільтрувальну установку, у якій, відповідно, перший фільтр є гарячим. Після попереднього нагрівання утворені гази охолоджують і, після проходження, принаймні, ще через один фільтр, спалюють при високій температурі. Винахід стосується також пристрою для здійснення способу.

У процесах виробництва, зокрема, при виготовленні різної продукції, утворюються побічні продукти чи залишкові речовини - здебільш у вигляді сумішей, а також важкі метали, такі як хром, цинк, нікель, мідь, свинець та інші у сполученні з органічними речовинами, причому, як правило, більшу частину складає хром.

Щоб регенерувати суміші, їх бажано виділити із сировини, яка містить цінні метали. Здійснити це нелегко, оскільки компоненти сумішей мають різні хімічні властивості. Рідкі, пастоподібні та тверді подрібнені чи порошкоподібні відходи, наприклад, можуть містити оксид хрому (VI) чи оксид хрому (III) (Cr_2O_3), а також цинк.

Так як регенерація важких металів коштує дуже дорого і, відповідно, є нерентабельною, відходи, що містять важкі метали, піддають обробці, наприклад, у хіміко-фізичній установці, де шкідливі речовини відновлюють, тобто нейтралізують, у такий спосіб вони стають важко елююваними. Утворені при цьому відфільтровані осади можна потім зберігати в спеціальних сховищах для відходів.

Наприклад, для регенерації хрому в сильно концентрованому розчині використовують набутий визнання спосіб компанії Байер, причому використовують тільки отримані за власною технологією розчини з визначеними домішками, які були використані як добавки для збагачення хромових руд. При цьому важкі метали переходять з рідкого стану в твердий. Тобто, спочатку здійснюють хімічну обробку, при якій сильно концентровані відходи, які містять хром, випадають в осад. Після висушування цих осадів їх можна далі переробляти на металургійному підприємстві.

У патенті Німеччини №DE 35 14 471 A1 від 22.04.1985, МПК¹ B01D 53/34 описані спосіб та пристрій для виділення миш'яку з гарячого газу, що утворюється в результаті плавлення матеріалів, які містять миш'як, у процесі металургійної переробки. Відповідно до зазначеного способу утворені гази, що містять домішки чи конденсати

миш'яку та пил цінних металів, пропускають через багатоступінчасту установку, яка складається з плавильної печі, приєднаної до неї камери для змішування газів із відновником, пристроєм для охолодження утворених газів та принаймні двох пов'язаних між собою фільтрувальних пристроїв для відділення пилу. Щоб відділити миш'як від пилу цінних металів, утворений у процесі плавлення газ відразу охолоджують і піддають обробці з додаванням відновника, таким чином одержують нестійкі сполуки, які містять миш'як. Як результат миш'як стабільно перебуває в газоподібному стані і не може у гарячому фільтрі приєднатися до пилу, що містить цінні метали.

У наступному холодному фільтрі відокремлюють конденсат миш'яку.

Однак, за допомогою цього способу не можна вилучити важкі метали.

У заявці PCT/US90/05827 від 11.10.1990 р., МПК⁵ C22B описаний спосіб регенерації хрому з відходів шляхом утворення водорозчинного хромату. Відповідно до способу, висушений матеріал, що містить хром, подрібнюють, додають лужний реагент чи окислювач, і нагрівають у закритій камері, пропускаючи кисень. В результаті хімічної реакції матеріалу з киснем утворюються водорозчинні хромати, які, після попереднього охолодження і ще більшого подрібнення матеріалу, вимивають водним розчином. Після випаровування води отримують концентрований хромат.

Однак, цей спосіб неприйнятний для одержання пилу чи лусочок, що містять благородні метали.

У патенті США №3,968,756 від 13.07.1976 р., МПК² F23G 7/00 описаний ще один спосіб регенерації хрому, суть якого у спалюванні осаду, що містить хром.

Відповідно до винаходу, осад, що містить хром, спалюють, а утворений попіл, що містить шестивалентний хром, відновлюють, пропускаючи газ. Утворений тривалентний хром далі охолоджують.

Сильно концентровані відходи згідно з діючими положеннями про охорону навколишнього середовища, дотримання яких обов'язкове, поміщають у ємності і зберігають переважно в підземних сховищах.

Побічні продукти, що містять невелику кількість домішок і мають визначену мінімальну теплоту спалювання, можна спалювати в установці, призначеній для спалювання побічних продуктів. Утворювані при спалюванні побічних продуктів залишки, такі як летка зола та осади, слід однак зберігати в спеціальних сховищах-збірниках, так як вони містять велику кількість важких металів. Для того, щоб з утвореного газу видалити шкідливі речовини такі як, наприклад, діоксин, що утворюються при першому спалюванні органічних сполук,

до установи для спалювання побічних продуктів приєднують установку додаткового спалювання, температура в якій повинна значно перевищувати температуру в першій установці. Однак, недоліком цього способу є те, що висока температура призводить до перетворення одержуваного при першій термічній обробці оксиду хрому (III) знову в легкорозчинний оксид хрому (IV), причому установка може навіть вийти з-під контролю. Подібний ефект можливий також при обробці цинку.

Як виняток, тільки деякі залишкові речовини з обмеженим складом після відповідної попередньої обробки можна використовувати на металургійних підприємствах як добавки.

Ці приклади свідчать про те, що тільки деякі цінні важкі метали підлягають багаторазовому використанню. Більшу частину важких металів, отриманих із залишкових речовин і побічних продуктів, зберігають у спеціальних сховищах-збірниках, що неекономічне та шкідливо для навколишнього середовища.

Таким чином, в основу винаходу покладене завдання створити простий та надійний у реалізації спосіб регенерації та видобутку сировини з відходів та залишкових речовин, застосування якого не призводить до утворення інших відходів чи залишкових речовин і за допомогою якого можна було б обробляти залишкові речовини та відходи вже оброблені, що знаходяться у спеціальних сховищах-збірниках.

Відповідно до винаходу вихідні матеріали відокремлюють шляхом хіміко-термічної обробки у печі, через яку пропускають повітря, причому рідку, пастоподібну та/чи тверду початкову суміш у залежності від її складу спочатку змішують з добавками - окислювачем чи відновником - і вдувають у піч. Після хіміко-термічної обробки початкової суміші у печі, а саме змішування рідкої, пастоподібної та/чи твердої початкової суміші в залежності від її складу з добавками - окислювачем чи відновником, вдування її разом із добавками у піч та проходження суміші при заданій температурі та швидкості потоку - в печі, в залежності від складу потоку і температури утворюються лусочки низької щільності, що містять важкі метали. Далі лусочки із заданою в печі швидкістю потоку пропускають через фільтрувальну установку.

Як добавки використовують речовини, які містять алюміній, залізо, хлор чи сірку, а як відновник - подрібнені чи гранульовані пластмаси. Як добавку до шамотної цегли в керамічний шихт використовують оксид алюмінію, а в спеціальних сплавах оксид заліза.

При обробці вихідних матеріалів враховують такі параметри, як вміст кисню, швидкість протікання хімічної реакції та щільність отриманих лусочок, в окремих випадках визначають необхідну швидкість проходження потоку, яка залежить від важкого металу, який відновлюють, а також від типу печі, що застосовується. Трубчастої печі, яка обертається чи печі з киплячим шаром.

Термічну обробку здійснюють у відновлювальному/кислом середовищі при температурі від 350°C до 700°C і вище в залежності від початкової суміші. В окремих випадках піч нагрівають до необхідної температури в залежності від важкого

металу, який регенерують, від складу початкової суміші і кінцевих продуктів (температура мінералізації), які потрібно отримати. Так при регенерації хрому, наприклад, оксиду хрому (III) чи оксидних сумішей, температура в печі повинна становити від 500°C до 900°C. Оксид цинку найкраще регенерувати при температурі від 550°C до 1250°C. Крім цього, для регенерації оксиду хрому (III) із залишкових речовин, що містять хром, необхідне відновлювальне середовище, а для регенерації оксиду цинку із залишкових речовин, що містять цинк, - окисне середовище.

Температура в першому фільтрі становить близько 800°C. Утворений при проходженні через перший фільтр газ, перед надходженням до наступного фільтра, можна охолодити приблизно до 200°C.

Для регенерації соляної і сірчаної кислоти утворений димовий газ, що може містити CO_2 (вуглекислий газ), SO_2 (двоокис сірки), Cl_2 (хлор) та інші, після фільтрації піддають подальшій обробці в звичайній установці призначеній для очищення димового газу.

У системах, які не містять хлору, оксид хрому (III) утворюється шляхом розкладу речовин, що містять хром, та відновлення/окислення хрому.

У системах, що містять хлор, оксид хрому (III) утворюється шляхом розкладу речовин, що містять хлор чи хром, утворення хлористого хромілу (CrO_2Cl_2) та його розкладу з утворенням оксиду хрому (III).

Регенерацію хрому, наприклад, оксиду хрому (III) з відходів, що мають складну структуру, здійснюють шляхом екстракції з хлором з утворенням на проміжній стадії хлористого хромілу.

Цей спосіб можна використовувати для регенерації будь-яких важких металів, таких як хром, цинк, мідь, свинець, нікель тощо, при цьому необхідно встановлювати відповідні параметри для кожного металу.

Відповідно до винаходу найкраще реалізувати спосіб можна за допомогою термічного реактора, призначеного для хіміко-термічної обробки сировини, до якого безпосередньо підключають багатоступінчасту фільтрувальну установку, до якої у напрямку потоку утворених після сепарації пилу газів приєднують додаткову камеру спалювання. Спосіб відрізняється тим, що термореактор являє собою трубчасту піч, що обертається, чи піч з киплячим шаром, температура в якій у залежності від температури мінералізації одержуваних кінцевих продуктів становить від 350-1250°C, а також тим, що перший фільтр багатоступінчастої фільтрувальної установки експлуатують при температурі близько 800°C, а другий фільтр - при температурі близько 200°C і вище.

Щоб уникнути у фільтрувальній установці небажаної хімічної реакції, у першому фільтрі при температурі від 800°C відокремлюють пил, чи лусочки, а димовий чи утворений газ перед надходженням у наступний фільтр охолоджують для того, щоб запобігти вторинному утворенню оксиду хрому (VI). Для фільтрування використовують усі відомі типи фільтрів, такі як, наприклад, циклон (центробіжний сепаратор) чи керамічні фільтри для високої температури (наприклад, перший

фільтр) чи текстильні фільтри для низьких температур (наприклад, другий фільтр), причому утворений газ перед надходженням у текстильний фільтр охолоджують приблизно до 200°C

Для того, щоб у додатковій камері при спалюванні чи розкладі органічних сполук утворювалися тільки нешкідливі сполуки, такі як, наприклад, CO_2 , NO_2 чи SO_2 її необхідно нагрівати до дуже високої температури, причому, для підтримання температури впродовж короткого перебування газів у камері, між фільтрувальним пристроєм і додатковою камерою спалювання доцільно встановити нагрівальний пристрій

Відповідно до винаходу, перевага способу регенерації вихідних матеріалів з побічних продуктів і залишкових речовин полягає в тому, що його можна легко застосовувати для хіміко-термічної обробки різних складів початкових речовин, змінюючи при цьому лише параметри процесу та/чи структури добавок Крім цього, при застосуванні способу утворюються тільки обумовлені виробництвом побічні продукти Щоб підготувати оброблені матеріали для повторного використання, після хіміко-термічної обробки їх необхідно лише розмолоти і просіяти так щоб утворилися лусочки різного розміру та щільності, тобто важкі метали, які утворились в процесі обробки, вводять у пристрій у вигляді порошків

Крім цього, спосіб є екологічно безпечним, оскільки після завершення процесу шкідливі для навколишнього середовища речовини не утворюються і не виділяються

При використанні бракованої шихти передбачають повторний процес обробки Повторне проходження шихти необхідне, наприклад, у тому випадку, коли кінцевий продукт, тобто лусочки, містять високий процент хрому (VI) У цьому випадку можна повторно пропустити шихту, під час проходження якої з додаванням відновника можна отримати якісний продукт

Відповідно до винаходу, пристрій для реалізації способу відрізняється тим, що в ньому передбачений термореактор для хіміко-термічної обробки вихідних матеріалів, до якого безпосередньо приєднана фільтрувальна установка, причому за фільтрувальною установкою у напрямку потоку утворених, відповідно, після відділення пилу газів підключена додаткова камера спалювання

Термореактор являє собою трубчасту піч, що обертається, чи піч киплячого шару, які забезпечують достатнє за тривалістю перебування побічних продуктів і залишкових речовин змішаних з добавками

Крім цього, фільтрувальна установка є багатоступінчастою, причому до першого фільтра приєднаний охолоджувальний пристрій Щоб уникнути небажаних хімічних реакцій, перший фільтр експлуатують при температурі близько 800°C, тобто перший фільтр є гарячим

Другий фільтр, текстильний, експлуатують при температурі близько 200°C і вище

Так як утворені газу, пропущені через другий фільтр, мають дуже низьку температуру, то для нагрівання утворених газів між фільтрувальною установкою і додатковою камерою спалювання встановлюють нагрівальний пристрій, у якому

утворені газу перед їх надходженням у додаткову камеру спалювання нагрівають до необхідної високої температури

Далі слід більш докладно описати використання винаходу Як вихідну речовину беремо, наприклад, розчин, що містить оксид хрому (IV) у якому

CrO_3	100-250г
Cr_3^+	20-40г
Fe	10-30г
Al	1-20г
F	1-5г
Si	1-2г
H_2SO_4	1-10г

Щоб з'єднати фтор з фторидом алюмінію (AlF_3) і одночасно внести зміни в рецептуру утвореної речовини, утворену речовину змішують з розчином, що містить алюміній, чи осадом, що містить гідроксид алюмінію Також додають кварцовий пісок чи побічні продукти, що містять кремній

Отриману таким чином початкову суміш разом із гранулятом пластмаси вдувають у трубчасту піч і піддають хіміко-термічній обробці Для цього піч нагрівають до температури від 750 до 800°C і встановлюють відновлювальне середовище Гранулят може містити будь-які пластмаси, його використовують в печі як відновник для створення необхідного відновлювального середовища

В трубчастій печі, що обертається, суміш, яку вдувають, проходить через відновлювальне середовище, причому утворювані лусочки хрому (III) з потоком повітря надходять у приєднаний до печі перший пиловий фільтр У першому пиловому фільтрі лусочки відокремлюють від утвореного газу і потім охолоджують

Щоб уникнути небажаних хімічних реакцій таких як, наприклад, окислення оксиду хрому (III) до оксиду хрому (IV), перший пиловий фільтр експлуатують при температурі 800°C При регенерації міді чи нікелю пиловий фільтр доцільно охолоджувати, тоді як при регенерації хрому, цинку чи свинцю температура фільтра повинна становити близько 800°C і вище

Щоб повністю відокремити утворені газу від суспендованих речовин (лусочок, пилу), до першого пилового фільтра підключений другий пиловий фільтр, текстильний Між фільтрами встановлюють охолоджувальний пристрій для охолодження утворених газів перед надходженням у другий фільтр до температури близько 200°C

Після проходження потоку через другий пиловий фільтр, його знову нагрівають у нагрівальному пристрої і подають у додаткову камеру спалювання, в якій спалюють органічні компоненти утвореного потоку, наприклад, діоксин, причому в результаті спалення органічних компонентів утворюються такі нешкідливі речовини, як CO_2 , NO_2 , SO_2 Утворений у додатковій камері спалювання димовий газ, що може містити CO_2 (вуглекислий газ) SO_2 (двоокис сірки) Cl_2 (хлор) і т.д., подають в установку, призначену для очищення димового газу, причому за допомогою цієї установки потім можна відновити соляну і сірчану кислоти

У процесі отримання оксиду хрому (III) при використанні сполук, що містять хлор, виділяють

проміжну стадію спочатку шляхом розкладу хлору чи речовин, що містять хлор, отримують хлористий хроміл, який далі розпадають на Cl_2 (хлор) та Cr_2O_3 (оксид кремнію)

Вищезгаданий спосіб придатний для регенерації будь-яких важких металів, таких як хром, цинк, мідь, свинець, нікель та інших, причому змінюваними є лише параметри способу

Відповідно до способу винаходу використовують наступні залишкові речовини

- основні речовини - це залишкові речовини, що містять важкі метали, які регенерують. До них належать розчини, що містять важкі метали, осади чи порошок, причому важкий метал може входити у хімічний склад сполуки чи бути у чистому вигляді,

- добавки - це, з одного боку, речовини, що утворилися в процесі виробництва, такі як залишкові речовини, які при хіміко-термічній обробці проявляють відновлювальні (пластмаса в установці з хромом) чи окислювальні властивості (пероксиди в установці з оксидом цинку), а з другого боку, це добавки, необхідні для зміни рецептури складу. Як добавки використовують такі сполуки як, наприклад, оксид алюмінію, оксид заліза, оксид

кремнію чи магнію

Пристрій для здійснення способу складається з термічного реактора (трубчаста піч, що обертається, чи піч киплячого шару) для хіміко-термічної обробки вихідних матеріалів та багатоступінчастої фільтрувальної установки, приєднаної безпосередньо до термореактора. Фільтрувальна установка складається з двох фільтрів першого гарячого фільтра (керамічний фільтр, циклон), який експлуатують при температурі близько 800°C і приєднаного до нього другого фільтра (текстильний фільтр), який експлуатують при температурі близько 200°C , причому між фільтрами встановлюють охолоджувальний пристрій

У місці виходу утвореного повітря фільтрувальна установка приєднана до звичайної додаткової камери спалювання, яку, при необхідності, можна приєднати до очисної установки для димового газу. Для ефективного додаткового спалювання утворене повітря, що надходить із фільтрувальної установки, перед надходженням його у додаткову камеру спалювання спочатку нагрівають у нагрівальному пристрої, який встановлюють між фільтрувальною установкою і додатковою камерою спалювання