

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 40a, 1/06

Zgłoszono: 22.XII.1966 (P 118 121)

Pierwszeństwo: 23.XII.1965 Finlandia

MKP C22b 1/06

Opublikowano: 10.XI.1973

Współtwórcy wynalazku: Petri Baldur Bryk, Jorma Bruno Honkasalo, Rolf Einar
Malmström

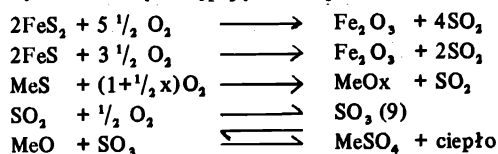
Właściciel patentu: Outokumpu Oy, Helsinki (Finlandia)

Sposób nasiarczania metali nieżelaznych, zawartych w rudach siarczkowych
lub w koncentratkach o dużym stopniu rozdrobnienia

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób nasiarczania metali nieżelaznych, zawartych w rudach siarczkowych lub w koncentratkach o dużym stopniu rozdrobnienia.

Prażenie sulfonujące przeprowadza się dotychczas wyłącznie przy zastosowaniu rud zawierających siarczyny, przy czym zachodzą następujące reakcje:



Dwie ostatnie reakcje, istotne dla procesu nasiarczania mogą przebiegać w obu kierunkach, przy czym zależą one w znacznym stopniu od temperatury i od składu gazów. W zależności od termicznego rozpadu siarczanów metali, temperatura nasiarczania wynosi korzystnie około 700°C, kiedy to ilość siarczanu żelaza pozostaje mała. Nasiarczanie przeprowadza się z nadmiarem powietrza w stosunku do teoretycznie wyliczonego udziału powietrza, to jest do ilości powietrza, niezbędnej do utlenienia siarczków i do utworzenia siarczanów metali.

Wadą znanego sposobu prażenia sulfonującego jest to, iż ze względu na silną egzotermiczność wszystkich wymienionych reakcji niezbędne jest przeprowadzanie kontrolowanego chłodzenia, gdyż dla procesu utrzymywania stałej temperatury ma duże znaczenie. Jednakże z uwagi na występowanie znacznej przyczepności składników podczas prażenia sulfonującego, stosowanie elementów chłodzących w złożu fluidalnym jest bardzo trudne, ponieważ do powierzchni tych

2

elementów chłodzących o niższych temperaturach przyłącza się w dużym stopniu materiał zawierający siarczan żelaza. Dlatego w znanych sposobach prażenia sulfonującego stosuje się takie chłodzenie jak bezpośrednie doprowadzanie wody do złoża fluidalnego, w ten sposób, że wzbogacaną rudę sprowadza się do postaci szlamu bądź mułu. Powoduje to duże straty ciepłe, ponieważ ochładzanie polega głównie na odparowaniu wody, a powstała para jest praktycznie nie do odzyskania. Ponieważ szlam lub muł wodny wtryskuje się do pieca od góry, wskutek tego wyprowadzane gazy mają obniżoną temperaturę co pogarsza w dalszym stopniu bilans cieplny procesu i powoduje silne siarczanowanie żelaza w pyłe lotnym.

Celem wynalazku jest uniknięcie wad znanych sposobów.

Zadaniem wynalazku jest przeprowadzenie w rozpuszczalne siarczany wartościowe domieszki metali, takich jak miedź, kobalt, nikiel, cynk i podobne znajdujące się w rudach żelaza o dużym stopniu rozdrobnienia utrudniające wytwarzanie żelaza, ale będące wartościowymi metalami, przy czym żelazo, praktycznie w całej ilości powinno pozostawać w postaci tlenku Fe_2O_3 .

Zgodnie z wynalazkiem zadanie to zostało rozwiązane przez opracowanie sposobu nasiarczania metali nieżelaznych, znajdujących się w rudach siarczkowych lub koncentratkach o dużym stopniu rozdrobnienia, charakteryzującego się tym, że rudy siarczkowe lub koncentraty praży się dla otrzymania produktu prażenia w znacznym stopniu w postaci tlenku, po czym produkt prażenia doprowadza się do pieca nasiarczającego w stanie fluidalnym z dodatkiem 5 do 50% rud siarczkowych lub koncentratów w stosunku do całego wsadu.

Metale nieżelazne, zawarte w rudach siarczkowych lub koncentratkach stanowią takie metale, jak miedź, kobalt, nikiel lub cynk.

Rudę siarczkową lub koncentrat wprowadza się w kilku punktach do pieca nasiarczającego. Rudę siarczkową lub koncentrat stanowi zgodnie z wynalazkiem ruda żelaza.

W piecu nasiarczającym, do regulacji temperatury w wąskich granicach natryskuje się wodą złoże fluidalne w piecu nasiarczającym, przy czym natrysk ten jest zależny od osiągnięcia i utrzymania niezbędnej temperatury. Z drugiej strony ilość rudy siarczkowej musi być wystarczająca, aby uzyskać w piecu mieszaninę gazową, w której ilość SO_2 jest dostateczna do wytworzenia siarczanu metalu. Niezbędne są tylko ułamkowe części rud siarczkowych w stosunku do całego wsadu. Rudy wprowadza się suche, albo z naturalnym ich zawilgoceniem.

Sposób według wynalazku może być stosowany również dla innych rud niż rudy żelaza.

W praktyce prażenie sulfonujące przeprowadza się w takich piecach jak zawieszinowe lub w piecach o złożu fluidalnym, w których zarówno nadzór jak i regulacja parametrów i temperatury jest prosta.

Przy badaniach prędkości reakcji sulfonującego prażenia w piecu o złożu fluidalnym okazało się, że trzy pierwsze kolejne reakcje procesu prażenia zachodzą bardzo szybko. Dlatego trzeba przewidzieć wiele punktów doprowadzania rud siarczkowych do pieca, aby osiągnąć dostatecznie równomierną atmosferę SO_2 w złożu fluidalnym, w zależności od wielkości pieca. Natomiast zazwyczaj wystarcza tylko jeden punkt doprowadzania rud tlenkowych.

Ponieważ efekt nasiarczania zależy od warunków procesu, przede wszystkim od składu gazów, które to warunki można zmieniać w znacznych granicach przez zmiany stosunku szlamu względnie mułu siarczkowego i rudy tlenkowej, dlatego więc czynnikiem warunkującym efekt procesu jest utrzymanie równowagi cieplnej.

Stosunek dostarczanych składników musi więc być tak dobierany, aby ostateczną dokładną regulację temperatury przeprowadzać przez niewielki bezpośredni wttrysk wody do złoża fluidalnego, co nie powoduje istotnego ochłodzenia wydzielonych gazów.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, iż umożliwia on uzyskanie kilkukrotnego wzrostu wydajności jednostki piecowej w stosunku do jej wydajności przy stosowaniu znanych sposobów, w których surowcem wyjściowym jest wyłącznie ruda siarczkowa. Ponieważ przy stosowaniu sposobu według wynalazku można korzystnie nasiarzać rudy tlenkowe, zasadniczą część rud siarczkowych można najpierw prażyć na rudy tlenkowe, odzyskując dzięki temu dwutlenek siarki o korzystniejszych parametrach, niż przy stosowaniu znanych sposobów. Ponadto sposób według wynalazku charakteryzuje się korzystnym bilansem cieplnym.

Poddany prażeniu w piecu fluidalnym o powierzchni 5 m^2 szlam siarkowy o następującym składzie chemicznym: Fe – 47,14%, S – 42,14%, Cu – 0,22%, Co – 0,56%, Ni – 0,22%, Zn – 1,47% reszta – 8,25%, miał po wyprażeniu w piecu następujący skład chemiczny: Fe – 59,70%, siar-

czek (w przeliczeniu na S) – S – 2,60%, Cu – 0,28%, Co – 0,71%, Ni – 0,28%, Zn – 1,86%.

W temperaturze nasiarczania 670°C prędkość gazów w przeliczeniu na wolną powierzchnię poprzeczną pieca wynosiła 0,25 m/sek. Ilości dostarczanych surowców były w różnych warunkach takie jak podano w tablicy.

Tablica

SR/PJ	wsad całkowity
1/0	390 kg/h
1/1	725 kg/h
1/2	1.000 kg/h
1/3	1.265 kg/h
1/4	1.475 kg/h
1/5	1.665 kg/h
1/6	1.840 kg/h

gdzie SR – oznacza muł pirytowy, a PJ – uzyskany z niego wyprażony produkt.

Przy stosunku 1 : 6 uzyskano prawie pięciokrotną wydajność w stosunku do dostarczonej ilości mułu.

Przy stosunku mieszaniny SR/PJ – 1 : 3 i 1,6-krotnym nadmiarze powietrza w stosunku do ilości teoretycznie niezbędnej, uzyskano następujące wyniki analizy produktu: całkowita rozpuszczalność 10,4 – 11,4%, rozpuszczalne Fe = 0,19 – 0,23%, nierozpuszczalne w wodzie: Co = 0,10%, Ni = 0,11 – 0,12%, Cu = 0,03%, Zn = 0,08 – 0,10%, siarczek (w przeliczeniu na czystą S = 0,2%.

Przy stosunku mieszaniny SR/PJ = 1 : 5 i 1,6-krotnym nadmiarze powietrza otrzymany produkt wykazywał następujące własności: całkowita rozpuszczalność 11–12%, rozpuszczalne Fe = 0,2–0,3%, składniki nierozpuszczalne w wodzie: Co = 0,10–0,11%, Ni = 0,11–0,12%, Cu = –0,02 – 0,03%, Zn = 0,12 – 0,13%, siarczek (w przeliczeniu na S) = 0,2%.

Temperatura złoża fluidalnego wynosiła $670\text{--}675^\circ\text{C}$. Dostarczany szlam i muł miały wilgotność 6–7%. Ilość gazów SO_2 + SO_3 wynosiła 7–9% i odpowiednio tlenu – 8% (z gazu suchego).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nasiarczania metali nieżelaznych, zawartych w rudach siarczkowych lub koncentratkach o dużym stopniu rozdrobnienia, znamienny tym, że rudy siarczkowe lub koncentraty praży się, po czym wyprażony produkt doprowadza się w stanie płynnym do pieca nasiarczającego z dodatkiem 5 do 50% rud siarczkowych lub koncentratów w stosunku do całego wsadu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że rudę siarczkową lub koncentrat wprowadza się w kilku punktach do pieca nasiarczającego.

3. Sposób według zastrz. 1–2, znamienny tym, że złoże płynne natryskuje się wodą w piecu nasiarczającym, w celu utrzymania stabilnej temperatury złoża.