

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66998

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 40b,13/00

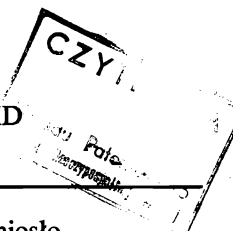
Zgłoszono: 18.XI.1968 (P 130 105)

Pierwszeństwo: _____

MKP C22c 13/00

Opublikowano: 28.II.1973

UKD



Współtwórcy wynalazku: Zbigniew Śmieszek, Karol Rzyman, Jerzy Przeniosło, Wilibald Pająk, Eryk Kubina, Jan Cebula, Stanisław Sobierajski, Jan Smykał

Właściciel patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób przygotowania tlenkowych koncentratów cynku i ołowiu do przerobu w piecu szybowym do produkcji cynku i ołowiu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania tlenkowych koncentratów cynku i ołowiu do przerobu w piecu szybowym do produkcji cynku i ołowiu.

Do koncentratów tych należą głównie tzw. surowy tlenek cynku i tzw. tlenek ołowiu. Surowy tlenek cynku jest produktem procesu przewałowego, w którym w piecach obrotowych przerabia się, przy dodatku koksiku jako reduktora, ubogie tlenkowe rudy cynku i ołowiu zwane galmanami oraz różne żużle i odpady z bieżącej produkcji hutnictwa cynku i ołowiu oraz z hałd takie jak np. rajmówki, szlamy poelektrolityczne i inne. Tlenek cynku surowy zawiera powyżej 45% cynku i 7% ołowiu.

Tlenek ołowiu zawierający średnio 15—20% cynku i 35—45% ołowiu jest produktem procesu odpędzania ołowiu w piecach obrotowych, w których jednocześnie produkuje się tlenek cynku spiekany przeznaczony do produkcji cynku na drodze elektrolizy lub w piecach destylacyjnych mufłowych. W toku procesu następuje odpędzenie łatwopalnych związków ołowiu tj. siarczku i tlenku ołowiu oraz łatwotopnego metalicznego kadmu z jego związkami. Przy tym następuje jednak równoczesne porywanie pewnej części pylistego surowego tlenku cynku, w związku z czym tlenek ołowiu zawiera pewną ilość związków cynku.

Tlenkowe koncentraty cynku i ołowiu takie jak surowy tlenek cynku, tlenek ołowiu i podobne surowce stanowią jeden typ surowców przeznaczonych do przerobu w piecu szybowym do produkcji cynku i ołowiu. Drugi typ surowców przeznaczonych do przerobu w piecu

2

szybowym cynku i ołowiu stanowią surowce siarczkowe takie jak blendy, będące flotacyjnymi koncentratami cynku oraz galeny, będące flotacyjnymi koncentratami ołowiu.

Sposób przygotowania obu tych typów surowców tj. surowców tlenkowych i surowców siarczkowych do przerobu w piecu szybowym cynku i ołowiu jest zbliżony. Mianowicie dla obu typów surowców stosuje się technologię prażenia spiekającego na taśmie spiekalnej typu Dwight-Lloyda. Odmienna, dla obu typów surowców, jest jedynie technologia produkcji spieku na taśmie Dwight-Lloyda. Przy surowcach siarczkowych paliwem dla wsadu jest sama siarka a mieszankę wsadową na taśmie D.L. namiaruje się z takim wyliczeniem aby zawartość siarki w mieszance wynosiła ściśle 6,0—6,5% S.

Z uwagi na wysoką zawartość siarki w blendach (rzędu 30%) i galenach (rzędu 18%) konieczny jest zawrót spieku, normalnie w ilości rzędu do 75%. W wyniku uzyskuje się spiek o granulacji rzędu 20—100 mm, o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej na ścieranie i zrzut, zawierający nieznaczna ilość siarki rzędu 0,3 — 1,4%. Taki spiek w pełni odpowiada warunkom przerobu w piecu szybowym cynku i ołowiu.

Różnica w technologii przygotowania spieku na taśmie D. L. z surowców tlenkowych w stosunku do surowców siarczkowych polega na tym, że spiekanie surowców tlenkowych następuje dzięki dodatkowi koksiku w ilości ok. 4% w stosunku do wsadu całkowitego i 11% w stosunku do wsadu surowego. Koksik spełnia przy tym rolę paliwa. Okazuje się, że dla uzyskania normalnej

pracy taśmy i odpowiedniego jakościowo spieku konieczne jest stosowanie zawrotu spieku w ilości do 70% w stosunku do wsadu całkowitego. Wiąże się to z pylistym charakterem surowców tlenkowych, co silnie wpływa na mniejszą przewodność warstwy wsadu i prowadzi do obniżenia wydajności taśmy.

W wyniku procesu spiekania surowców tlenkowych na taśmie DL uzyskuje się spiek odpowiedni jakościowo do przerobu w piecu szybowym, a więc o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej, o granulacji powyżej 20 mm i o niskiej zawartości siarki. Jednocześnie w procesie spiekania następuje częściowe odpędzenie ze wsadu ołowiu i kadmu z gazami, przy czym stopień odpędzenia ołowiu waha się w granicach 10–20%, a kadmu w granicach 55–65%.

Przygotowanie spieku z surowców tlenkowych na taśmie DL posiada szereg słabych stron. Do nich należy zaliczyć, stosunkowo niską wydajność taśmy przy stosowaniu zawrotu spieku w ilości do 70%. Budowa spiekalni DL wymaga wysokich nakładów inwestycyjnych. Technologia spiekania wymaga dodatku drogiego koksiku a w związku z koniecznością stosowania dużego zawrotu, część gotowego już spieku musi zostać ponownie rozkruszona i zawrócona do wsadu spiekalni. Urządzenia spiekalni DL cechują się dużą mechaniczną złożonością, co odbija się niekorzystnie na kosztach ich remontów i konserwacji, prowadzi do ich awaryjności a w konsekwencji odbija się niekorzystnie na kosztach produkcji spieku.

Powyższe słabe strony dotychczasowego sposobu przygotowania wsadu tlenkowego do przerobu w piecu szybowym do produkcji cynku i ołowiu usuwa sposób według wynalazku polegający na przygotowaniu wsadu tlenkowego w drodze nowej technologii pozwalającej na produkowanie zgrudkowanego spieku o własnościach mechanicznych i metalurgicznych, odpowiednich dla jego przerobu w piecu szybowym cynku i ołowiu. Surowce tlenkowe, a mianowicie surowy tlenek cynku i tlenek ołowiu grudek używa się na znanych grudekownikach talerzowych lub bębnowych dla uzyskania grudek o wielkości rzędu 8–30 mm, a lepiej 10–20 mm.

Proces grudkowania prowadzi się przy dodatku wody podgrzanej do temperatury 40–90°C. Woda podgrzana posiadając mniejsze napięcie powierzchniowe szybciej wnika do por surowców tlenkowych, cechujących się silnie rozwiniętą powierzchnią ziarna, ułatwiając tworzenie się zarodków grudkowania a w następstwie grudek o żądanych, większych od 8 mm, średnicach, przy zachowaniu niezmiennych innych parametrów grudkowania takich jak kąt nachylenia grudekownika, szybkość obrotów grudekownika, ilość dodawanej wody.

W procesie grudkowania, w razie potrzeby, stosuje się dodatek środków wiążących takich jak ług posulfitowy, mleko wapienne i inne dla poprawienia trwałości surowych grudek. Grudki transportowane są do pieców obrotowych, dla przeprowadzenia procesu spiekania celem nadania grudkom odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej i odpowiednich własności metalurgiczno-chemicznych.

Szczególnie chodzi o usunięcie z grudek siarki do wartości wymaganej dla dalszego przerobu grudkowanego spieku w piecu szybowym cynku i ołowiu bez jednoczesnego usunięcia ołowiu, którego zawartość w grudkowanym spieku cynku i ołowiu powinna być możliwie jak najwyższa ze względu na produkowanie ołowiu

w piecu szybowym bez dodatkowych kosztów. W tym celu w toku grudkowania stosuje się zabieg technologiczny nazwany pudrowaniem, polegający na pokryciu zewnętrznej powierzchni grudek cienką warstwą krzemionki (piasku) lub surowego tlenku cynku wymieszanego z piaskiem w takiej ilości aby łączna zawartość składników żużliwotwórczych w grudkach odpowiadała stosunkowi:

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} = 1,4 - 1,6.$$

Dzięki pokryciu zewnętrznej powierzchni grudek cienką warstwą materiału wzbogaconego w krzemionkę, w piecu obrotowym już we wczesnych fazach procesu następuje utworzenie się łatwotopliwych krzemianów ołowiu, które w poważnym stopniu zmniejszają ułatwienie się lotnych związków ołowiu takich jak PbO i PbS. Powstałe krzemiany ołowiu tworząc na powierzchni grudek spieczoną warstwę nadają poza tym grudkom odpowiednią wytrzymałość mechaniczną na ścieranie i zrzut. W piecu obrotowym grudki ulegają także innym procesom metalurgicznym w porównaniu do spiekania na taśmie spiekalnej typu D.L. Jednym z nich jest redukcja, łatworedukcyjnych już w niższych temperaturach związków ołowiu i kadmu do ołowiu i kadmu metalicznego, dzięki zwykle występującej w tlenku cynku surowym pewnej zawartości węgla w granicach 1–4%, w wyniku mechanicznego unosu pyłu węglowego z gazami z pieców przewalowych. Zjawisko to jest korzystne gdyż metaliczny ołów posiada bardzo niską prężność par w przeciwieństwie do metalicznego kadmu. Dzięki temu kadm w przeważającej części odpędzany zostanie w piecu obrotowym do pyłów, wychwytywanych w urządzeniach odpylających, natomiast ołów pozostanie w grudkowanym spieku i przekazany zostanie z nim do pieca szybowego cynku i ołowiu.

Metoda spiekania tlenkowych koncentratów cynku i ołowiu w piecu obrotowym ma tę zaletę, że ołów w spieku częściowo jest zredukowany do metalu przez co w piecu szybowym zmniejszy się zapotrzebowanie ciepła na redukcję związków ołowiu. Obecność ołowiu w grudkowanym spieku w formie metalicznej jest korzystna przy przerobie grudkowanego spieku w piecu szybowym z uwagi na niższą prężność par metalicznego ołowiu w stosunku do prężności par związków ołowiu takich jak tlenek i siarczki ołowiu. W efekcie uzyskuje się podwyższenie uzysku ołowiu w piecu szybowym i zmniejszenie się ilości pyłów w układzie kondensacji i odpylania gazów z pieca szybowego.

Proces spiekania grudek w piecu obrotowym prowadzi się w warunkach kontrolowanych tj. przy odpowiedniej temperaturze i odpowiednim czasie procesu oraz przy kontrolowanej atmosferze pieca. Temperatura procesu waha się w granicach 800–1200°C, przy czym wysokość temperatury w poszczególnych strefach pieca reguluje się. Podobnie reguluje się atmosferę pieca zmniejszając stosunek ilości powietrza do ilości pyłu węglowego lub innego paliwa (np. gazu kokсового lub oleju). Z uwagi na brak potrzeby odpędzenia ołowiu wymagany czas przebywania grudek w piecu obrotowym jest krótki ok. 0,5–1,5 h. W związku z tym silnie wzrośnie wydajność pieców obrotowych do produkcji grudkowanego spieku cynkowo-ołowiowego, co wpłynie na obniżenie kosztów produkcji, stosunku do produkcji spiekającego tlenku cynku.

Otrzymany w piecu obrotowym grudkowany spiek cynkowo-ołowiowy przekazuje się do przerobu w piecu szybowym cynku i ołowiu, przy czym uprzednio poddaje się go przesiewaniu a podziarno poniżej 8 mm, kieruje się na spiekalnię D.L., jako materiał zwrotny do produkcji spieku na taśmie D.L. z surowców siarcz-
 5 kowych. Dzięki temu uzyska się zwiększenie produkcji spieku z taśmy D.L., gdyż proces spiekania na taśmie D.L. dla prawidłowego przebiegu wymaga stosowania zawrotu już raz spiekane-
 10 go materiału w ilości do 70% w stosunku do wsadu całkowitego. W związku z czym część gotowego już spieku w ilości 10—20% musi zostać ponownie rozkruszona i zawrócona do wsadu spiekalni D.L. Wprowadzenie drobnego spieku z zewnątrz, a mianowicie spieku z pieca obrotowego pozwoli na uniknięcie kruszenia gotowego spieku, zwiększy wydajność taśmy D.L. i obniży koszty przerobu. Dzięki
 15 zwiększeniu wydajności taśmy D.L. uzyska się możliwość produkowania większych ilości spieku.

Przerób grudkowanego spieku cynkowo-ołowiowego w piecu szybowym oddzielnie lub łącznie ze spiekaniem z taśmy D.L. pozwoli ze względu na wielkość i kształt
 20 grudek na uzyskanie lepszej wymiany ciepła z gazami i w związku z tym stwarza warunki do dalszej intensyfikacji procesu szybowego. Grudkowany spiek cynkowo-ołowiowy posiada wytrzymałość na ścieranie i rzut odpowiednią dla warunków transportu, załadunku i
 25 przerobu grudek w piecu szybowym. Również fizykochemiczne własności grudkowanego spieku cynkowo-ołowiowego są odpowiednie dla redukcji związków cynku i otrzymania żużla z pieca szybowego o wymaganej za-
 30 wartości cynku.

Przygotowanie wsadu tlenkowego do przerobu w piecu szybowym cynku i ołowiu według wynalazku w drodze
 35 grudkowania na grudkownikach talerzowych i spiekania grudek w piecu obrotowym pozwoli na uzyskanie szeregu efektów techniczno-ekonomicznych. Wydajność procesu grudkowania i spiekania grudek w piecu obrotowym jest wysoka, w związku z czym niskie są
 40 koszty budowy urządzeń i koszty produkcji grudkowanego spieku. Grudkowany spiek cynkowo-ołowiowy w całości kierowany jest do dalszego przerobu bez zawrotu do pieca obrotowego a część jego otrzymana po przesianiu jako podziarno o wielkości poniżej 8 mm kierowana jest na taśmę D.L., pozwalając na zwiększenie jej
 45 wydajności.

Proces spiekania zgrudkowanego wsadu tlenkowego w piecu obrotowym pozwala na podniesienie uzysku kadmu do tlenku kadmu, wychwytywanego w urządzeniach

odpylających pieców obrotowych oraz poprawienie uzysku ołowiu w ołowiu surowym z pieca szybowego przez
 5 zmniejszenie odpędzenia ołowiu, jako siarczku i tlenku ołowiu w piecu obrotowym i w piecu szybowym, dzięki częściowej redukcji związków ołowiu do ołowiu metalicznego oraz dzięki utworzeniu łatwotopliwych krze-
 10 mianów ołowiu w piecu obrotowym. Zastosowanie zgrudkowanego spieku cynkowo-ołowiowego w piecu szybowym do produkcji cynku i ołowiu pozwoli na dalszą intensyfikację procesu szybowego i poprawę
 15 wskaźników pracy pieca szybowego.

Zastrzeżenia patentowe

15 1. Sposób przygotowania tlenkowych koncentratów cynku i ołowiu do przerobu w piecu szybowym do produkcji cynku i ołowiu, **znamienny tym**, że koncentrat przygotowuje się w postaci zgrudkowanego spieku o wielkości ziarn w granicach 8—30 mm o odpowiednich,
 20 do przerobu w piecu szybowym cynku i ołowiu, własnościach metalurgicznych i mechanicznych w drodze nowej technologii obejmującej grudkowanie koncentratów tlenkowych za pomocą wody podgrzanej do tem-
 25 peratury 40—80°C, przy pokrywaniu grudek cienką warstwą surowca wzbogaconego w krzemionkę dla utworzenia w czasie spiekania trudnolotnych krze-
 30 mianów ołowiu, oraz następnie spiekanie grudek w piecu obrotowym przy temperaturze 800—1300°C w regulowanej atmosferze piecowej, pozwalającej na zmniejsze-
 35 nie odpędzenia ołowiu do minimum przy jednoczesnym maksymalnym odpędzeniu siarki do gazów.

2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że w czasie procesu spiekania grudek w piecu obrotowym prowadzi się częściową redukcję związków ołowiu do ołowiu
 40 metalicznego, dzięki czemu zmniejsza się odpędzenie ołowiu do pyłów w piecu obrotowym i piecu szybowym.

3. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że w czasie procesu spiekania grudek w piecu obrotowym odpę-
 45 dza się kadm w postaci kadmu metalicznego i jego związków z gazami, przy czym utworzony pył wychwytywany jest w urządzeniach odpylających pieców obrotowych jako koncentrat kadmowy.

4. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że grudkowany spiek z pieca obrotowego poddaje się przesiewaniu, przy czym ziarna o wielkości poniżej 8 mm
 50 kieruje się, jako zawrót, na taśmę spiekalną Dwight-Lloyda do spiekania surowców siarczkowych i tlenkowych, dla zwiększenia jej wydajności.