

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51784

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 09.IX.1965 (P 110 798)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.VIII.1966

Kl. 40a, 49/00

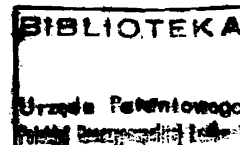
MKP C 22 b

49/00

UKD 669.28

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Swierczyński, Czesław Kluska, mgr inż. Stefan Zieliński, mgr inż. Zdzisław Radzikowski, Aleksander Turowski, mgr inż. Henryk Grzegorzek, Alojzy Sztucki, mgr inż. Jan Kasprzak, Maksymilian Imach, Bonifacy Bargieł.

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice-Wełnowiec (Polska)



Sposób prażenia koncentratów molibdenitu lub innych koncentratów rud molibdenu, zawierających molibden w postaci siarczku oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób dwustopniowego prażenia w atmosferze utleniającej koncentratów molibdenitu lub innych koncentratów rud molibdenu, zawierających molibden w postaci MoS_2 w piecu obrotowym, zaopatrzonym w system odpylający, złożony z suchego i mokrego odpylacza gazów prażalniczych.

Dotychczas przeważnie do prażenia małych ilości siarczku molibdenu (MoS_2) stosowano jednotrzonowe piece płomienne lub także dwutrzonowe piece płomienne. Piece takie były opalane bezpośrednio gazem lub węglem stałym. Piece te umożliwiały dobre wykorzystanie paliwa, gdyż gorące gazy paleniskowe oddziaływały bezpośrednio na materiał do prażenia. Koncentrat molibdenitu ładowano od góry na przykład rurą załadowniczą usytuowaną przenośnie na wylocie gazów prażalniczych. Następnie koncentrat rozgarniano ręcznie przy pomocy graczek przez okna w ścianach bocznych, aby uzyskać równomierną warstwę średnio o wysokości od 60 do 70 mm z tym, że na m^2 trzona pieca przypadało średnio od 30 do 40 kg koncentratu.

Proces prażenia był prowadzony w zakresie temperatur od 450 do 700°C, przy czym najniższą temperaturę miała przestrzeń w pobliżu paleniska. W przestrzeni niższych temperatur (do 450°C) następowało usunięcie wilgoci oraz związków organicznych i nafty, pozostałych po flotacji rudy molibdenitu. Zawartość tych pozostałości po flotacji

2 w niektórych gatunkach koncentratu molibdenitu dochodzi do 5%.

W strefie drugiego okna licząc od rury załadowniczej zwykle następował zapłon siarczku molibdenu i rozpoczynało się spalanie siarki na dwutlenek lub trójtlenek w przypadku obecności katalizatora dla tej ostatniej reakcji. Prażenie uważano za skończone wówczas, gdy stwierdzono na podstawie wyglądu zewnętrznego lub analizy chemicznej, że końcowa zawartość siarki ogólnej w wyprażonym koncentracie nie przekracza 0,2% wagowych S.

Wyprażony koncentrat molibdenitu wyładowywano przez okno usytuowane niedaleko paleniska. Szybkość prażenia koncentratów molibdenitu zależała od temperatury, intensywności mieszania, składu chemicznego i mineralogicznego z tym, że w przypadku znacznej zawartości wapnia i magnezu w postaci węglanów osiągnięcie zawartości 0,2% wagowych S w wyprażonym molibdenicie było bardzo trudne.

Także dotychczas przeważnie do prażenia małych ilości siarczku molibdenu (MoS_2) stosowano piece muflowe, ale tylko w przypadkach, gdy chodziło o osiągnięcie pewnego stężenia dwutlenku siarki w gazach prażalniczych w celu ich dalszego przeobrażenia na kwas siarkowy. W piecach tych jako naczyńowych nie zachodziło zmieszanie spalin z gazami wylotowymi prażalnika, za to wskutek przechodzenia ciepła do rudy przez ścianki muflowe rozchód paliwa był większy. Piece muflowe w cha-

rakterze prażalników koncentratów molibdenitu były stosowane jako aparaty wielotrzonowe. Proces prażenia był analogiczny jak w piecach płomiennych. Gazy spalinowe nie mieszając się z gazami prażalniczymi nie powodowały zanieczyszczenia prażonki i pyłów popiołem oraz niespalonymi cząstkami węgla lub innego stałego paliwa.

Gazy prażalnicze wychodzące z pieców płomiennych lub muflowych były odpylane w komorach grawitacyjnych lub w suchych elektrofiltrach.

Zastosowanie pieców płomiennych i muflowych było celowe przy stosunkowo niewielkich ilościach produkcji prażonki (MoO_3), gdyż były one mało wydajne i wymagały znacznych nakładów pracy ręcznej przy stosunkowo dużym zużyciu paliwa w szczególności w piecach muflowych. Poza tym były duże straty mechaniczne związane z okresowym ręcznym ładowaniem i wyładowaniem.

Powstawały także straty w czasie przegrzewania, ale były one widoczne szczególnie w przypadku pieców płomiennych, ponieważ w piecach muflowych był mniejszy ciąg kominowy gazów prażalniczych. Jednak główną wadą w przypadku prażenia koncentratów molibdenitu ze znaczną zawartością wapnia i magnezu w szczególności w postaci węglanów była stosunkowo duża zawartość siarki w prażonce. Wady tej nie usuwał nawet dodatek od 6 do 10% wagowych krzemionki w postaci piasku, ponieważ dodatek ten przeszkadzał jedynie zbryleniu koncentratu molibdenitu w czasie prażenia, a tylko w małym stopniu wiązał CaO oraz MgO z SiO_2 . Należy przy tym zaznaczyć, że prażonka ze znacznym dodatkiem krzemionki nie nadawała się niekiedy nawet do celów metalurgicznych. Korzystniej było w celu przeciwdziałania tworzeniu się spieków w czasie prażenia koncentratów molibdenitu mieszać koncentrat z 3 do 5% wagowych prażonki zmielonej na ziarno o średnicy do 2 mm.

Dotychczas także do prażenia siarczku molibdenu (MoS_2) stosowano piece wielotrzonowe z mechanicznym przegrzewaniem. Piece tego typu posiadały tę zaletę, że materiał w trakcie procesu prażenia był dobrze wymieszany, a w przeciwnym razie materiału i gazów następowało intensywne utlenienie MoS_2 w stanie zawieszonym w chwilach przesypania materiału z trzona na trzon. Dzięki przeciwpłomowi materiału i gazów w piecach wielotrzonowych lepiej wykorzystywano ciepło i proces przebiegał kosztem ciepła reakcji utleniania. Bogate koncentraty zawierające powyżej 40% wagowych molibdenu w postaci MoS_2 nie wymagały dodatkowego doprowadzenia ciepła. Prażenie koncentratów molibdenitu przeważnie prowadzono w piecach 8, 12 i 16-trzonowych o średnicy około pięciu metrów.

W piecu ośmiotrzonowym górny trzon służył do podsuszenia materiału a na pozostałych siedmiu dokonywano prażenia koncentratów molibdenitu. Obudowę pieca stanowił cylinder pionowy z blachy stalowej na przykład o grubości 12 mm z tym, że był on podzielony na siedem przedziałów sklepieniami z cegły ogniotrwałej, które tworzyły osiem trzonów. Odległość między środkami trzonów wynosiła około 0,9 metra. W osi pieca znajdował się stalowy wał o średnicy około 1,4 m wyłożony na

zewnątrz cegłą ogniotrwałą, mający na każdym trzonie dwa przegrzewacze, które przesuwaly materiał. Wał centralny i przegrzewacze chłodzone były od środka powietrzem. Wał napędzany był silnikiem za pomocą przekładni stożkowej.

Dla zapewnienia pełnego wyprażenia siarki na dolnych trzonach pieca instalowano palniki. Poza tym na kilku trzonach na przykład parzystych umieszczano palniki dla rozruchu pieca, przy czym po rozgrzaniu pieca praca ich była przerywana. Temperatura na trzonach nie przekraczała zakresu od 600 do 650°C, ponieważ powyżej tej temperatury trójtlenek molibdenu częściowo topił się powodując zarastanie otworów i szybkie zużycie grabek.

Temperaturę na trzonach pieca regulowano przez doprowadzenie powietrza na każdy trzon pieca. W przypadku doprowadzenia powietrza na każdy trzon porwana była prażonka w postaci pyłu, w ilości 18% wagowych w stosunku do całości wsadu. Pył ten składał się przeważnie z molibdenitu, w którym było tylko około 5% wagowych MoO_3 . Pył ten był wychwytywany w komorach grawitacyjnych i suchym elektrofiltrze oraz ponownie poddawany prażeniu wraz z surowym wsadem.

Wadą sposobu prażenia w piecach wielotrzonowych z mechanicznym przegrzewaniem była stosunkowo duża bezwładność cieplna pieca, która powodowała powstawanie znacznej ilości spieków z powodu miejscowego przekroczenia temperatury na poszczególnych trzonach, nawet powyżej 800°C. Poza tym występowało duże zużycie żaroodpornych grabek, których okres pracy wynosił nie więcej niż sześć miesięcy. Także nie bez znaczenia było duże rozpylenie koncentratu molibdenitu dochodzące do 18% wagowych oraz niska zawartość SO_2 w gazach prażalniczych.

W przypadku jednak prażenia koncentratów molibdenitu ze znaczną zawartością wapnia i magnezu w szczególności w postaci węglanów podobnie jak w piecach płomiennych i muflowych, pozostawała w prażonce stosunkowo duża zawartość siarki, to jest przeważnie powyżej 0,4% wagowych S.

Dotychczas również do prażenia koncentratów molibdenitu stosowano sposób otrzymywania tlenku molibdenu z MoS_2 w piecu fluidyzacyjnym. Metoda ta polegała na tym, że przez warstwę koncentratów molibdenitu przedmuchiwało od dołu powietrze w takiej ilości, że wszystkie ziarna znajdowały się w nieustannym ruchu wewnątrz warstwy, przypominającej ruch wrzącej cieczy. Powietrze pod warstwę fluidalną wdmuchiwało przez dysze zainstalowane w trzonie pieca fluidyzacyjnego. Ilość wdmuchiwanego powietrza zapewniała utrzymanie warstwy fluidalnej i była praktycznie ustalana w zależności od własności koncentratów molibdenitu przy założeniu, że gazy prażalnicze po odpyleniu powinny się nadawać do produkcji kwasu siarkowego na przykład metodą wieżową lub kontaktową. Przeważnie stosowano do prażenia koncentratów molibdenitu piece o przekroju prostokątnym o wysokości dziewięciu metrów i o powierzchni trzona około 4 m².

Wsad koncentratu molibdenitu przed jego nadaniem do pieca był odsiewany na sicie w celu wysegregowania różnych zanieczyszczeń.

Wsad był nadawany podajnikiem taśmowym posiadającym automatyczną regulację obrotów w zależności od temperatury warstwy fluidalnej, która średnio wynosiła 550°C. Trzon pieca był zaopatrzony w dysze, z tym, że całkowity przekrój otworów dysz stanowił 0,7% powierzchni trzona pieca. Gazy prażalnicze były odprowadzane otworem wylotowym usytuowanym w górnej części pieca i wstępnie odpylane w cyklonach a następnie w suchym elektrofiltrze.

Prażonka otrzymywana z progu usytuowanego na wysokości górnej powierzchni warstwy fluidalnej posiadała do 1,0% wagowych S. Ilość pyłów z cyklonu i suchego elektrofiltru stanowiła w stosunku do całości prażonki od 30 do 35% wagowych, a nawet do 50% wagowych, przy tym zawartość siarki w tych pyłach dochodziła do 8,0% wagowych S, a nawet niekiedy powyżej tej granicy. Średnio do pieca nadawano od 1200 do 1300 kg/m²/24 h koncentratu molibdenitu. Powietrze zużywano w ilości od 230 do 240 m³/godz. na m² trzona pieca fluidyzacyjnego.

Przy mniejszej wydajności pieca, to jest poniżej 1200 kg/24 h wsadu na m² powierzchni trzona osiągnano lepsze wyprażenie prażonki z progu (warstwy fluidalnej) bo do 0,4% wagowych S. Jednak koncentrat molibdenitu poniżej 47% wagowych Mo nie był prażony w piecu fluidyzacyjnym z uwagi na stosunkowo małą zawartość siarki.

Pyły z cyklonów i suchego elektrofiltru o zawartości siarki do 8% wagowych S były poddawane dalszemu procesowi prażenia na przykład w piecu obrotowym w temperaturze od 500 do 550 °C.

Piec obrotowy wtedy był opalany z obu stron przy pomocy palników na paliwo płynne. W czasie procesu prażenia w piecu fluidyzacyjnym wyłapywano z gazów prażalniczych pyły, które zawierały tlenek renu Re_2O_7 .

Ostatnią fazą procesu prażenia materiałów pylistych z pieca fluidyzacyjnego było ich prażenie w piecu mufłowym ogrzewanym elektrycznie w temperaturze od 500 do 570 °C, gdzie osiągnano odpedzenie siarki do 0,1% wagowych S.

Wadą sposobu prażenia koncentratów molibdenitu w piecu fluidyzacyjnym było przede wszystkim to, że powstawała duża ilość pyłów o stosunkowo znacznej zawartości siarki, przy czym pyły te były doprażane na oddzielnym agregacie na przykład piecu obrotowym i mimo wszystko nie osiągnano w tej operacji zadowalającego wyprażenia. Poza tym w sposobie tym nie mogły być prażone uboższe koncentraty molibdenitu. Oprócz tego wadą sposobu prażenia w piecu fluidyzacyjnym była duża zawartość siarki w prażonce otrzymywanej z progu pieca fluidyzacyjnego przy większych wydajnościach z m² powierzchni trzona pieca.

Dotychczas także do prażenia koncentratów molibdenitu stosowano rurowe piece obrotowe.

Piec obrotowy stanowił oparty na rolkach żelazny bęben długości od 20 do 50 metrów, nitowany lub spawany z oddzielnych segmentów i wymurowany cegłą ogniotrwałą (magnezytową lub szamotową). Średnica bębna była różna i dochodziła do 3,8 metra, z tym że bęben był ustawiony z pewnym nachyleniem w stronę otworu wyladunkowego pieca.

Nachylenie pieca wynosiło od 1 do 5° w stosunku do poziomu. Liczba obrotów pieca rurowego była różna i wynosiła od 0,5 do 2 obrotów na minutę w zależności od zdolności utleniania prażonego koncentratu molibdenitu. Górne i dolne końce bębna piecowego wchodziły w głowicę pieca. Piec załadowany był przez górną głowicę za pomocą rury załadowniczej lub ślimaka załadowniczego. Piec wyladowywany był specjalną szczeliną w dolnej głowicy pieca. Piec obrotowy opalany był paliwem pyłowym (pył węglowy), olejem opałowym (mazutem) lub gazem czadnicowym doprowadzonym przez specjalne palniki wstawione przeważnie w dolną część głowicy pieca. Prażenie prowadzone w temperaturze od 600 do 700 °C z tym, że temperatura była regulowana w piecu prędkością doprowadzanego paliwa i powietrza do palników.

Przebieg procesu prażenia był następujący. Koncentrat molibdenitu z zasobnika przenoszony był podajnikiem przez rurę załadowniczą do pieca obrotowego. Prażonka po przejściu przez piec o temperaturze od 600 do 700 °C przechodziła do chłodnicy, którą stanowił żelazny bęben a następnie prażonka była transportowana do magazynu prażonki lub ługowni. Pył wychwytywany był w komorze grawitacyjnej i w suchym elektrofiltrze, a gazy prażalnicze zmieszane z gazami spalinowymi kierowane były do komina.

Wadą sposobu prażenia koncentratów molibdenitu w rurowych piecach obrotowych była niemożność uzyskania odpowiedniej koncentracji renu w pyłach oraz duża zawartość siarki w przypadku prażenia koncentratów zawierających węglany wapnia lub magnezu. Poza tym otrzymane pyły w komorach grawitacyjnych lub suchych elektrofiltrach posiadały takie własności fizyczno-chemiczne, że odzysk z nich renu był bardzo utrudniony, przy czym proces ich doprażenia powtórnie w piecu obrotowym był bardzo kłopotliwy z uwagi na znaczną zawartość w nich związków organicznych i ropy odprowadzanych z prażonych koncentratów molibdenitu.

Celem wynalazku jest usunięcie lub przynajmniej zmniejszenie niedogodności powstałych przy prażeniu koncentratów molibdenitu lub innych koncentratów rud molibdenu zawierających molibden w postaci siarczku oraz stworzenie możliwości do koncentracji tlenku renu (Re_2O_7) w czasie prażenia koncentratów rud molibdenu przy jednoczesnym wysokim odprażeniu siarki nawet w przypadku zawartości w koncentracie znacznych ilości wapnia i magnezu w postaci węglanów lub tlenków.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że poduszony koncentrat molibdenitu lub inny koncentrat rudy molibdenu zawierający molibden w postaci dwusiarczku poddaje się ługowaniu roztworem kwasu solnego najkorzystniej o stężeniu 5% HCl oraz o temperaturze około 90 °C w ciągu od jednej do trzech godzin. Wylugowany koncentrat następnie oddziela się od roztworu i przemywa na przykład podwójną ilością gorącej wody w stosunku do używanego roztworu do ługowania. Celem operacji ługowania jest rozpuszczenie tlenków albo węglanów wapnia i magnezu oraz innych tlenków jak na przy-

kład Al_2O_3 . W przypadku, gdy dany koncentrat zawiera na przykład wapń i magnez nie w postaci tlenków albo węglanów, tylko w postaci krzemianów i glinianów, wtedy operacje ługowania stosuje się w celu poprawy zdolności utleniania MoS_2 w czasie prażenia.

Wylugowany koncentrat ładuje się do górnego końca bębna pieca obrotowego, w którym prowadzi się wstępne odsiarczanie w temperaturze 400°C lub nieco powyżej tej temperatury. W pierwszym stopniu prażenia jedynie do 5% wagowych renu przechodzi do gazów prażalniczych. Z tego powodu gazy te nie są odpylane w układzie gdzie występuje wzbogacenie pyłów w ren. Następnie odsiarczony wstępnie koncentrat rudy molibdenu poddawany jest powtórnemu prażeniu w piecu obrotowym w temperaturze od 550 do 600°C lub nieco powyżej tej temperatury, z tym że w przypadku znacznej zawartości siarczku miedzi w koncentracie rudy molibdenu najkorzystniej jest prowadzić proces prażenia w temperaturze poniżej 560°C .

W tej fazie prażenia przeważająca część renu przechodzi do gazów prażalniczych, które odpylane są najpierw w cyklonie, gdzie panuje temperatura około 400°C , a następnie gazy prażalnicze odpylane są w odpylaczu mokrym, w którym roztwór zraszający jest w ciągłym obiegu aż do osiągnięcia koncentracji renu do 1,0 grama na litr, a kwasu siarkowego lub siarkawego do 150 gramów na litr. Pyły wytrącane w cyklonie lub innym suchym odpylaczu zawracane są do pieca obrotowego w drugiej fazie prażenia.

Wytyczone zadanie w odmianie wykonania jest rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że koncentraty rud molibdenu suszy się w temperaturze około 200°C w celu odpędzenia pozostałości organicznych po flotacji rud malibdeny. Po tej operacji poddaje się koncentrat rudy molibdenu ługowaniu w roztworze kwasu solnego najkorzystniej o stężeniu 5% HCl oraz o temperaturze około 90°C w ciągu od jednej do trzech godzin. Wylugowany koncentrat rudy molibdenu oddziela się od roztworu kwasu solnego, po czym przemywa się koncentrat rudy molibdenu gorącą wodą. Następnie koncentrat ładuje się do górnego końca bębna pieca obrotowego wraz z pyłami wychwyconymi w suchych odpylaczach i oddzielnie suszonymi w temperaturze do 200°C .

Proces prażenia prowadzi się w temperaturze od 550 do 700°C z tym, że koncentraty rud molibdenu z zawartością siarczku miedzi praży się w temperaturze do 560°C . Prażenie prowadzi się przeważnie w piecu obrotowym o mniejszym pochyleniu bębna niż przy dwustopniowym prażeniu.

Wytyczone zadanie w następnej odmianie wykonania jest rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że podsuszony w temperaturze około 200°C i uł niesuszony koncentrat rudy molibdenu ługuje się roztworem kwasu solnego, po czym koncentrat ten praży się w piecu fluidyzacyjnym w temperaturze od 550 do 600°C lub powyżej tej temperatury przy obciążeniu trzona pieca około 1100 kg na m^2 w ciągu 24 godzin lub znacznie poniżej albo nieco powyżej tej granicy. Otrzymane pyły w cyklonie i suchym elektrofiltrze albo innym suchym odpyl-

laczu zawierające ogółem do około 8% wagowych siarki praży się w piecu obrotowym przeważnie z odsiarczonym w temperaturze 400°C koncentratem rudy molibdenu lub podsuszonym koncentratem w temperaturze 200°C i wylugowanym w roztworze kwasu solnego. Proces prażenia w piecu obrotowym prowadzi się w temperaturze od 550 do 700°C z tym, że gazy odpylane są w suchym odpylaczu, gdzie jest utrzymywana temperatura około 400°C a następnie w mokrym odpylaczu zraszającym wodą zawracaną ciągle do zraszania tego odpylacza. Pyły z suchych odpylaczy są zawracane do prażenia ponownie do pieca obrotowego.

Urządzenie do realizacji sposobu według wynalazku jest uwidocznione w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia widok urządzenia z przodu, a fig. 2 — to samo urządzenie w widoku z góry.

Jak uwidoczniono na rysunku, urządzenie do realizacji sposobu prażenia koncentratów rud molibdenu składa się z pieca obrotowego 1. Piec obrotowy 1 złożony jest z bębna żelaznego nitowanego lub spawanego z oddzielnych segmentów, wymurowanego wewnątrz cegłą szamotową lub magnezową. Na zewnątrz żelazny bęben wyposażony jest w kilka kół biegowych 2 opasujących żelazny bęben na całym jego obwodzie. Przeważnie blisko połowy długości żelaznego bębna pieca obrotowego jest usytuowane koło zębate 3 zamocowane na całym obwodzie bębna i napędzane silnikiem elektrycznym 4 poprzez zębatą przekładnię dwustopniową 5, sprzęgło sprężyste i chwyzomian połączony z silnikiem paskami klinowymi.

Kąt nachylenia pieca obrotowego wynosi od 1 do 3° a nawet do 5° i może być regulowany w razie potrzeby. Koła biegowe 2 wspierają się na rolkach biegowych (nośnych i oporowych) z tym, że łożyska 6 rolek biegowych zamocowane są do konstrukcji nośnej 7 pieca obrotowego 1 i służą jednocześnie do regulacji nachylenia pieca obrotowego 1. Z obu stron piec obrotowy 1 zaopatrzony jest w głowice piecowe 8 i 9 w postaci leja zsykowego, wyposażone w otwory dla palników, drzwiczki do czyszczenia oraz wycięcia przylegające do żelaznego bębna pieca obrotowego 1. Od dołu głowice piecowe 8 i 9 zaopatrzone są w zamknięcia 10 i 11 ściśle przylegające do stożkowej części głowicy 8 i 9 dzięki temu, że pokrywa uszczelniająca przymocowana jest do jednego końca dźwigni nieuwidocznionej na rysunku, a drugi koniec dźwigni jest obciążony ciężarkiem. Zamknięcie głowicy piecowej zwykle jest jeszcze dociśnięte śrubą dociskową, nieuwidoczną na rysunku. Głowice piecowe 8 i 9 są wewnątrz wymurowane na przykład cegłą szamotową.

Nad górną głowicą piecową 9 zainstalowany jest zbiornik wsadowy 12, pod którym z kolei usytuowany jest podajnik 13 podający do leja zsykowego, nieuwidocznionego na rysunku, który kieruje wsad do wnętrza bębna pieca obrotowego 1. Podajnik 13 stanowi taśma napędzana silnikiem elektrycznym poprzez paski klinowe, przekładnię trójstopniową oraz sprzęgło sprężyste i bęben napędowy, na którym napięta jest taśma transporterowa. Górna głowica piecowa 9 połączona jest rurociągiem 14 z cyklonem 15, a z kolei cyklon 15 połączony jest

przewodem 16 z cyklonem 17. Oba cyklony 15 i 17 odpylają w układzie szeregowym.

Gazy prażalnicze doprowadzane są stycznie do części cylindrycznej cyklonu 15 lub 17, a odprowadzane są przy pomocy ślimaka kierunkowego połączonego z rurą wylotową, usytuowaną wewnątrz części cylindrycznej. Średnica przewodu wlotowego do cyklonu 15 i 17 jest cztery razy mniejsza w stosunku do średnicy rury wylotowej usytuowanej wewnątrz części cylindrycznej cyklonów 15 lub 17, która z kolei jest zwykle ponad trzy razy większa od średnicy przewodu wylotowego stanowiącego zakończenie ślimaka kierunkowego cyklonów 15 i 17. Gazy z cyklonu 17 przewodem 18 odprowadzane są do wentylatora 19 albo przewodem 20 do wieży płuczącej 21, a z kolei do absorbera 22 i następnie poprzez wentylator 19 do niewidocznego na rysunku komina. Wieżę płuczącą 21 stanowi cylinder wykonany na przykład z blachy stalowej wewnątrz wymurowany cegłą kwasoodporną. Wnętrze wieży płuczącej 21 wypełniają pierścienie Raschiga, które wsparte są na ruszcie usytuowanym powyżej wlotu gazów prażalniczych.

Pierścienie Raschiga ułożone są warstwami w ten sposób, że na $\frac{1}{4}$ wysokości licząc od dołu pierścienie mają średnicę i wysokość 100 mm, w części środkowej średnica i wysokość pierścieni wynosi 80 mm, a w górnej części wieży płuczącej średnica i wysokość pierścieni wynosi 50 mm. Nad pierścieniami Raschiga i powyżej przewodu wylotowego 23 gazów prażalniczych z wieży płuczącej 21 usytuowany jest niewidoczny na rysunku zraszacz, który posiada kształt cylindrycznego naczynia z przymocowanym kołnierzem do górnej jego podstawy.

Dno zraszacza jak i boczne jego ścianki posiadają otworki, przez które cieknie woda na pierścienie Raschiga. Dno zraszacza posiada prawie taką średnicę jak wewnętrzny przekrój płuczki 21, gdzie usytuowane są pierścienie Raschiga. Woda do zraszania doprowadzana jest przy pomocy jednostopniowej pompy wirowej 24. Następnie gazy prażalnicze z wieży płuczącej 21 przewodem 23 doprowadzane są od dołu do absorbera 22 w kształcie walca wypełnionego na przykład koksem odlewniczym o granulacji od 25 do 35 mm. Gazy prażalnicze z absorbera 22 przewodem 25 przepływają do wentylatora 19, skąd są tłoczone do komina względnie gdy stężenie SO_2 w nich dochodzi do 5% do instalacji produkującej kwas siarkowy. Ale ma to miejsce szczególnie w przypadku kiedy gazy prażalnicze nie są kierowane na wieżę płuczącą 21. Woda z wieży płuczącej 21 kierowana jest zwykle najpierw do chłodnicy 26 wyposażonej w ołowianą węzownicę a następnie do zbiornika osadczego 27 zaopatrzonego w przelew. Ze zbiornika osadczego 27 woda przy pomocy pompy 24 kierowana jest nad wieżę płuczącą 21, gdzie ponownie służy do zraszania pierścieni Raschiga.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony w powiązaniu z działaniem urządzenia na podstawie jego przykładów wykonania.

Przykład I. Koncentrat molibdenitu lub inny koncentrat rudy molibdenu, zawierającej molibden w postaci dwusiarczku molibdenu suszy się w atmo-

sferze suchego powietrza, po czym koncentrat ługuje się roztworem kwasu solnego najkorzystniej o stężeniu 5% HCl oraz o temperaturze około 90°C w ciągu od jednej do trzech godzin. W czasie ługowania koncentrat poddaje się zawirowaniu na przykład przy pomocy mieszadła osłowo zainstalowanego w naczyniu, w którym prowadził się proces ługowania. Wylugowany koncentrat oddziela się od roztworu przez dekantację i przemycza co najmniej podwójną ilością gorącej wody w stosunku do używanego roztworu do ługowania. Wylugowany koncentrat suszy się w atmosferze suchego powietrza. Następnie koncentrat kieruje się do zbiornika wsadowego 12, z którego przy pomocy podajnika 13 nadawany jest do leja zsykowego, który kieruje wsad do wnętrza bębna pieca obrotowego 1.

Bęben pieca obrotowego 1 znajduje się w ruchu średnio od 2 do 8 obrotów na minutę i wsad przesypuje się w dół w kierunku dolnej głowicy pieca 8. Gazy przez piec obrotowy 1 przepływają w przeciwnym kierunku. Surowy wsad praży się pierwotnie w temperaturze 400°C lub nieco powyżej tej temperatury. Do podtrzymania tej temperatury służą palniki 29 i 30 na paliwo płynne, z tym że palnik 30 usytuowany w górnej głowicy pieca 9 pracuje zwykle przy rozruchu pieca obrotowego 1. Gazy prażalnicze odpylane są w cyklonach 15 i 17 i następnie kierowane do wentylatora 19. W pierwszym etapie tylko częściowo następuje utlenianie dwusiarczku molibdenu.

Tak następnie podprażony molibdenit odsiewany jest z leja zsykowego dolnej głowicy 8 pieca obrotowego 1, po czym po częściowym ochłodzeniu kierowany jest do zbiornika wsadowego 12, z którego przy pomocy podajnika nadawany jest do leja zsykowego, którym zsypuje się wsad do wnętrza bębna pieca obrotowego 1. Bęben pieca obrotowego 1 obraca się od 0,5 do 6 obrotów na minutę lub nawet do ośmiu obrotów na minutę, a wsad przesypuje się w dół w kierunku dolnej głowicy pieca 8. Proces prażenia prowadzi się w temperaturze od 550 do 600°C lub powyżej tej temperatury, a materiał przesuwany w dół z taką szybkością, aby prażonka osiągnęła poniżej 0,2% wagowych siarki. Stosunkowo łatwo to się uzyskuje przez to, że nie pozostają w prażonce siarczki wapnia albo magnezu, ponieważ tlenkowe związki tych metali zostały usunięte w procesie ługowania.

Gazy prażalnicze z górnej głowicy pieca 9 przepływają do cyklonu 15, gdzie następuje odpylanie ich w temperaturze około 400°C . Z cyklonu 15 gazy prażalnicze przewodem 16 przepływają do cyklonu 17, gdzie następuje dalsze odpylanie ich z pyłów także w temperaturze 400°C .

W tym celu najkorzystniej jest cyklony 15 i 17 izolować jak i przewody 14 i 16. Po odpyleniu w cyklonach 15 i 17 gazy prażalnicze kieruje się pod ruszt wieży płuczącej 21, w której następuje wytrącanie pyłu przy pomocy wody rozprowadzanej na szerokości całego przekroju wieży 21. Najkorzystniejszy stopień odpylania w wieży płuczącej 21 osiąga się kiedy na jeden metr sześcienny przepływającego gazu zużywa się 1,1 litra wody zraszającej wieżę 21 z tym, że niekiedy zużywa się wody nieco powyżej tej granicy na m^3 przepływających gazów.

Odpowiednia wielkość pierścieni Raschiga oraz ilość zraszającej wody pozwala na odpylenie gazów do 0,1 grama na m³ lub znacznie poniżej tej granicy. Trzeba zaznaczyć, że praktycznie gazy prażalnicze po wyjściu z wieży płuczającej 21 posiadają jedynie ślady renu i to przede wszystkim w niewykroplo-

nych pozostałościach wody płuczającej. Pozostałości te wykrapla się w absorberze 22, po czym gazy prażalnicze mogą być nawet tłoczone przy pomocy wentylatora 19 do komina, nie powodując jego uszkodzenia przez krople zawartego w gazach słabego kwasu siarkowego. Woda płuczająca wypływająca z wieży 21 przewodem 31 kierowana jest do chłodnicy 26 wyposażonej w ołowianą węzownicę a następnie do zbiornika osadczego 27, zaopatrzonego w przelew. Przed przelewem zbiornika 27 osadza się pył odebrany gazem prażalniczym w wieży płuczającej 21. Oczyszczona woda jeżeli nie zawiera powyżej 1,0 grama na litr renu oraz kwasu siarkowego lub siarkawego 150 gramów na litr przy pomocy pompy 24 kierowana jest przewodem 28 nad wieżę płuczającą 21, gdzie ponownie służy do zraszania pierścieni Raschiga. Gdy koncentracja renu i kwasów jest powyżej podanych granic, wtedy część wody obiegowej odprowadza się do odzysku renu, a na to miejsce doprowadza się wodę, która jeszcze nie była w obiegu do zraszania wieży płuczającej 21.

Przykład II. Koncentrat molibdenitu lub inny koncentrat rudy molibdenu zawierający molibden w postaci dwusiarczku molibdenu suszy się w temperaturze około 200 °C aż do odpędzenia pozostałości organicznych po flotacji rud molibdenu. Następnie tak wysuszony koncentrat rudy molibdenu poddaje się ługowaniu, tak samo jak w przykładzie I. Po tej operacji koncentrat rudy molibdenu transportuje się do zbiornika wsadowego 12, z którego przy pomocy podajnika 13 nadawany jest do leja zsykowego, który z kolei kieruje wsad do wnętrza bębna pieca obrotowego 1. Bęben pieca obrotowego 1 znajduje się w ruchu i wykonuje średnio od 0,5 do 6 obrotów na minutę, a wsad przesypuje się w dół w kierunku dolnej głowicy pieca 8.

Proces prażenia koncentratu rud molibdenu wraz z płytami wychwyconymi w cyklonach 15 i 17 i przeważnie oddzielnie suszonymi w temperaturze do 200 °C prowadzi się w temperaturze od 550 do 700 °C z tym, że koncentraty rud molibdenu z zawartością siarczku miedzi praży się w temperaturze do 560 °C. Gazy prażalnicze odpyla się najpierw w cyklonach 15 i 17 w temperaturze około 400 °C, a następnie w wieży płuczającej tak jak w przykładzie I.

Przykład III. Koncentrat molibdenitu lub inny koncentrat rudy molibdenu zawierający molibden w postaci dwusiarczku poduszony w temperaturze około 200 °C podobnie jak w przykładzie II lub niesuszony koncentrat dowolnej siarczkowej rudy molibdenu ługuje się roztworem kwasu solnego identycznie jak w przykładzie I lub II. Tak przygotowany koncentrat praży się znanym sposobem w piecu fluidyzacyjnym w temperaturze od 550 do 600 °C lub powyżej tej temperatury. Cechą odmienną w znanym procesie prażenia fluidyzacyjnego jest przede wszystkim to, że obciążenie trzona pieca wynosi około 1100 kg wsadu na m² trzonu w ciągu 24 godzin

lub nawet znacznie poniżej, albo nieco powyżej tej granicy.

Prażony w takich warunkach koncentrat rudy molibdenu wymaga wprowadzie dostarczenia do pieca fluidyzacyjnego stosunkowo nieznacznej ilości ciepła przy pomocy palników na paliwo płynne, ale dzięki temu uzyskana prażonka z progu pieca fluidyzacyjnego przeważnie zawiera poniżej 0,25% wagowych siarki lub nieznacznie powyżej tej granicy. Otrzymane natomiast pyły w cyklonach lub innych odpylaczach oraz w suchym elektrofiltrze zawierają ogółem do 8% wagowych siarki w postaci dwusiarczku molibdenu. Pyły te praży się w piecu obrotowym 1 przeważnie z wstępnie odsiarczonym w temperaturze 400 °C koncentratem rudy molibdenu lub poduszonym koncentratem w temperaturze około 200 °C i wylugowanym w roztworze kwasu solnego według sposobu podanego w przykładzie I.

Udział procentowy pyłów z pieca fluidyzacyjnego we wsadzie do pieca obrotowego 1 wynosi średnio 30% wagowych lub nieco poniżej albo powyżej tej ilości. Proces prażenia w piecu obrotowym 1 prowadzi się w temperaturze od 550 do 700 °C, z tym że gazy odpylane są najpierw w cyklonach 15 i 17, gdzie utrzymuje się temperaturę około 400 °C, a następnie w mokrym odpylaczu, to jest przeważnie w wieży płuczającej 21 zraszanej wodą zawierającą ciągle do zraszania tego odpylacza aż do osiągnięcia stężenia renu lub kwasu siarkowego albo siarkawego w takich granicach, jak miało to miejsce w przykładzie I.

Dzięki zastosowaniu jednego z przykładów wykonania wynalazku przy otrzymywaniu tlenku molibdenu z koncentratu molibdenitu lub innej rudy molibdenu, zawierającej molibden w postaci dwusiarczku molibdenu, zmniejszyła się w prażonce zawartość siarki oraz znacznie zmniejszyły się straty nieuchwytnie w czasie całego procesu prażenia. Poza tym powstała możliwość do wychwylenia do 95% wagowych renu z prażonego koncentratu lub niekiedy nawet powyżej tej granicy. Otrzymana prażonka według jednego z przykładów wykonania wynalazku charakteryzuje się także lepszymi własnościami przy jej przerobie na czysty trójtlenek molibdenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prażenia koncentratów molibdenitu lub innych koncentratów rud molibdenu zawierających molibden w postaci siarczku w piecu obrotowym, znamienny tym, że wysuszony koncentrat molibdenitu lub inny koncentrat siarczkowej rudy molibdenu w atmosferze suchego powietrza ługuje się około 5% roztworem kwasu solnego o temperaturze około 90° w ciągu od jednej do trzech godzin, po czym wylugowany koncentrat przemycza się gorącą wodą i suszy w atmosferze suchego powietrza a następnie praży tak przygotowany koncentrat w piecu obrotowym w temperaturze 400 °C, odpylając gaz prażalniczy w cyklonach, przy czym podprażony koncentrat po ochłodzeniu kieruje się ponownie do prażenia w piecu obrotowym w temperaturze od 550 do 600 °C a gazy prażalnicze odpyla się

- wstępnie w cyklonach w temperaturze 400 °C a następnie w wieży płuczącej zraszanej wodą obiegową zawierającą do 1,0 grama renu i 150 gramów kwasu siarkowego lub siarkawego na litr wody obiegowej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wylugowany koncentrat siarczkowej rury molibdenu w roztworze kwasu solnego przemywa się co najmniej podwójną ilością gorącej wody w stosunku do używanego roztworu lugującego koncentratu. 10
 3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że podprażony koncentrat siarczkowej rudy molibdenu, zawierającej siarczki miedzi najkorzystniej praży się w temperaturze poniżej 560 °C lub nieco poniżej albo powyżej tej temperatury. 15
 4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3 **znamienny tym**, że pyły wytrącone z gazów prażalniczych w cyklonach lub innym suchym odpylaczu zawraca się do pieca obrotowego w czasie prażenia koncentratu. 20
 5. Sposób według zastrz. 1, 2, 3 i 4, **znamienny tym**, że do zraszania jednego metra sześciennego przepływających gazów prażalniczych przez wieżę płuczącą stosuje się 1,1 litra wody obiegowej. 25
 6. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że siarczkowy koncentrat rudy molibdenu suszy się w temperaturze 200 °C aż do odpezdzenia pozostałości organicznych po flotacji, po czym luguje się w roztworze kwasu solnego a następnie po osuszeniu miesza się z pyłami wychwyconymi w cyklonach i osuszonymi w temperaturze 200 °C a z kolei tak przygotowany wsad praży się w piecu obrotowym w tem- 30

- peraturze od 550 do 700 °C, odpylając gazy prażalnicze w cyklonach w temperaturze około 400 °C, a następnie w wieży płuczącej.
7. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że podsuszony w temperaturze 200 °C lub niesuszony koncentrat siarczkowych rud molibdenu luguje się w roztworze kwasu solnego, po czym praży w piecu fluidyzacyjnym przy obciążeniu około 1100 kg wsadu na jeden metr kwadratowy trzona w ciągu 24 godzin a wyłapane pyły w cyklonach lub innych odpylaczach praży się w piecu obrotowym w temperaturze od 550 do 700 °C ze wstępnie odprażonym w temperaturze 400 °C koncentratem siarczkowej rudy molibdenu z tym, że udział pyłów z pieca fluidyzacyjnego wynosi średnio 30% wagowych lub nieco poniżej albo powyżej tej granicy.
 8. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, 6 i 7 złożone z pieca obrotowego opalanego olejem opałowym i uszczelnionego głowicami piecowymi, **znamiennie tym**, że piec obrotowy (1) do odpylania gazów prażalniczych jest wyposażony w dwa cyklony (15 i 17) usytuowane szeregowo oraz wieżę płuczącą (21) i absorber (22) wypełniony koksem o granulacji od 25 do 35 mm, przy czym wieża płucząca (21) wypełniona jest pierścieniami Raschiga na $\frac{1}{3}$ wysokości o średnicy i wysokości 100 mm, w części środkowej w pierścienie o średnicy i wysokości 80 mm, a w górnej części w pierścienie o średnicy i wysokości 50 mm z tym, że woda spływająca z wieży (21) kierowana jest do chłodnicy (26) i następnie do zbiornika osadczego (27) zaopatrzonego w przelew.

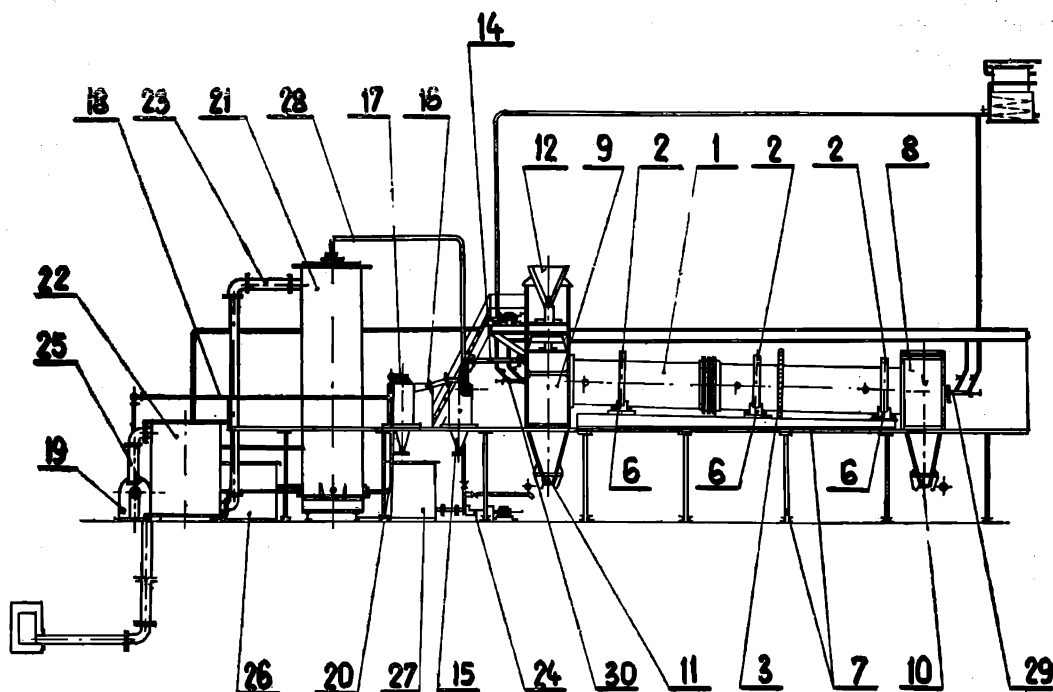


Fig. 1

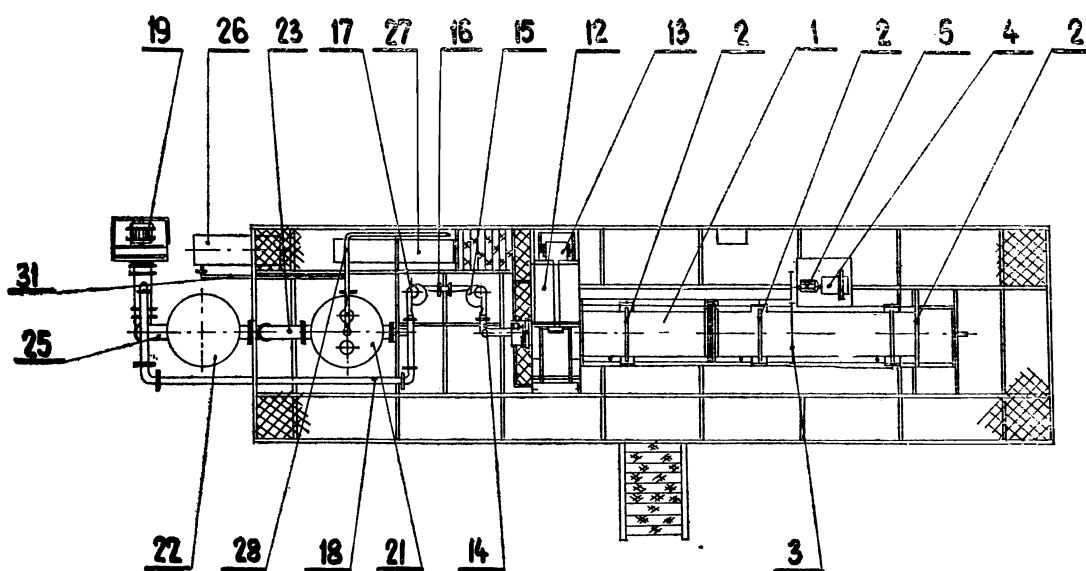


Fig. 2

