



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.IX.1968 (P 129 296)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.II.1971

Kl. 40 a, 5/08

MKP C 22 b, 5/08

UKD 669. 094.26

Współtwórcy wynalazku: Zenon Miś, Stefan Zieliński, Alojzy Jagła

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

Sposób odzyskiwania metali z pyłów prażalniczych i innych odpadów uzyskiwanych w czasie prażenia koncentratów siarczkowych rud metali, zwłaszcza koncentratów siarczkowej rudy cynku

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania metali z pyłów prażalniczych i innych odpadów uzyskiwanych w czasie prażenia koncentratów siarczkowych rud metali zwłaszcza koncentratów siarczkowej rudy cynku.

Dotychczas pyły zawierające znaczne ilości ołowiu uzyskiwane w filtrach elektrostatycznych z gazów prażalniczych powstających w czasie prażenia siarczkowych rud cynku oraz szlamy powstające przez odzysk pyłów z gazów prażalniczych w urządzeniach odpylających gazy metodą mokrą na przykład przed fabryką kwasu siarkowego albo w czasie przerobu gazów prażalniczych na kwas siarkowy metodą nitrozową przerabia się w piecach obrotowo-wahadłowych (Dörschla) w celu odzysku ołowiu.

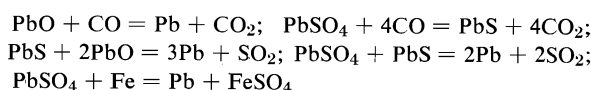
Pyły z filtrów elektrostatycznych zawierają średnio około 45,0% wagowych Zn, około 12,0% wagowych Pb, około 1,0% wagowych Cd, około 9% wagowych siarki i około 3% wagowych Fe.

Szlamy kierowane do przerobu na piec obrotowo-wahadłowy posiadają jako główny składnik siarczan ołowiu, przy czym zawartość w nich Pb wynosi do około 60% wagowych. Sposób przerobu pyłów i szlamów polega na tym, że stanowią one składnik wsadu, który zawiera głównie produkt zwany tlenkiem ołowiu z procesu spiekania surowego tlenku cynku w piecu obrotowym, rudę galenową lub otrzymany z niej koncentrat oraz pyły zwrotne z cyklonów i chłodnicy pieca Dörschla, odpady z rafinacji ołowiu, odpady z ługowni kadmu, szlam z procesu elektrolizy cynku, sodę, koksik i złom żelaza.

2

Wsad ładuje się do pieca obrotowo-wahadłowego poprzez otwór wsadowy usytuowany w płaszczu bębna, który zamykany jest klapą. Płaszcz pieca i klapa wyłożone są od wewnątrz cegłą szamotową i magnezytową. Piec opala się pyłem węglowym za pomocą palnika umieszczonego w czołowej ścianie pieca. Gazy wytworzone ze spalania pyłu węglowego i reakcji zachodzących w piecu wchodzi otworem w drugiej ścianie czołowej i idą do cyklonu a następnie przez chłodnię do filtrów workowych.

W pierwszym stadium procesu piec wykonuje dwa pełne obroty w celu dobrego wymieszania wsadu, po czym piec przestawia się na ruch wahadłowy, wynoszący 1/2 obrotu. Temperatura na wlocie do pieca wynosi około 700°C a w samym piecu od 1100 do 1200°C, przy czym regulacje temperatury prowadzi się przez zmianę ilości paliwa i powietrza. Składniki wsadu zawierają ołów, cynk i także kadm w postaci tlenków siarczanów lub siarczków. Z tego powodu w piecu Dörschla zachodzą różne reakcje chemiczne jak na przykład:



Tlenek cynku zawarty we wsadzie przechodzi głównie do żużla, tlenek kadmu zaś uchodzi jako pył z gazami do urządzeń odpylających. Proces trwa około 3,5 godziny. Po otwarciu klapy płynną zawartość pieca wylewa się do stalowej stożkowej kadzi. Ołów jako cięższy, gromadzi się na dnie kadzi a nad ołowiem zbiera się żużel.

Po zastygnięciu żużla wyjmuje się go a ołów o średniej czystości 99,5% wagowych Pb odlewa się w formy. Żużel zawiera średnio od 20 do 30% wagowych Zn i kieruje się go na piec obrotowy w celu odzysku cynku i pozostałości ołowiu.

Niedogodnością tego sposobu odzysku cynku i ołowiu z pyłów i szlamów uzyskiwanych w czasie prażenia siarczkowych rud metali a zwłaszcza koncentratów blendy cynkowej jest konieczność przerobu żużla po jego uprzednim rozdrobnieniu w celu odzysku cynku w piecu obrotowym w którym otrzymuje się półprodukt w postaci surowego tlenku cynkowego z którego następnie otrzymuje się po odpedzeniu ołowiu spiekany tlenek cynkowy. Ze spiekanego tlenku cynkowego otrzymuje się cynk hutniczy na przykład w muflach leżących pieców destylacyjnych. Poza tym niedogodnością tego sposobu jest stosunkowo niski odzysk cynku, kadmu a także ołowiu, który nie przekracza 85% wagowych zawartości ołowiu we wsadzie.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności w sposobie odzysku cynku i ołowiu z pyłów i szlamów uzyskiwanych w czasie prażenia siarczkowych rud metali oraz opracowanie dogodnego sposobu przerobu pyłów prażalniczych i innych odpadów uzyskiwanych w czasie prażenia siarczków metali a zwłaszcza siarczku cynku.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że pyły zawierające znaczne ilości ołowiu i cynku uzyskane w filtrach elektrostatycznych z gazów prażalniczych powstających w czasie prażenia siarczkowych rud cynku oraz szlamy powstające przez odzysk pyłów z gazów prażalniczych w urządzeniach odpylających gazy metodą moką na przykład przez fabrykę kwasu siarkowego albo w czasie przerobu gazów prażalniczych na kwas siarkowy metodą nitrozową w ilości około 10% wagowych w stosunku do wsadu pierwotnego (surowego) miesza się i częściowo granuluje się wspólnie z siarczkowymi koncentratami cynku i ołowiu, surowym tlenkiem cynku otrzymanego w piecach obrotowych w ilości do 40% wagowych lub powyżej tej granicy w stosunku do wsadu surowego, odpadami z pieca szybowego do jednoczesnego wytwarzania cynku i ołowiu, tlenkowymi zgarami cynku i ołowiu, koksikiem lub siarczkiem żelaza najkorzystniej markasytem zawierającym domieszki siarczków cynku i ołowiu aż do osiągnięcia zawartości siarki siarczkowej w ilości do 6% wagowych lub powyżej tej granicy w stosunku do całej mieszanki wsadowej i zawrotami o granulacji do 7 mm z maszyny spiekalniczej w ilości do 70% wagowych całej mieszanki wsadowej.

Dla zapewnienia skutecznego odzysku cynku i ołowiu w piecu szybowym dobiera się poszczególne składniki wsadu w takich proporcjach, aby zachować dogodny skład żużla lub w celu jego korekty dodaje się do wsadu czysty kamień wapienny i piasek (krzemionkę).

Mieszanke wsadową nadaje się na taśmę spiekalniczą i zapala warstwę w temperaturze około 1250°C a następnie praży się i spieka całą mieszanke wsadową w temperaturze do 1350°C lub nawet powyżej tej granicy. Uzyskany spiek o granulacji powyżej 20 mm wraz z koksem kieruje się na piec szybowy gdzie dokonuje się redukcji koksem tlenkowych związków cynku i ołowiu. W piecu szybowym uzyskuje się cynk i ołów.

Uzyskane pyły na maszynie spiekalniczej zawierające

znaczne ilości kadmu kieruje się do odzysku kadmu znanyymi sposobami.

Zastosowanie sposobu według wynalazku do odzysku metali z pyłów prażalniczych i innych odpadów uzyskiwanych w czasie prażenia koncentratów siarczkowych rud cynku umożliwia odzysk cynku i ołowiu co najmniej w ilości 90% wagowych w stosunku do zawartości ołowiu i cynku w pyłach prażalniczych i szlamach.

Stosowanie zgodnie z wynalazkiem dodatków do wsadu na spiek do pieca szybowego do jednoczesnego otrzymywania cynku i ołowiu nieoczekiwanie zwiększa porowatość spieku dzięki częściowej granulacji mieszanki wsadowej. Poza tym siarczany ołowiu i cynku zawarte w pyłach i szlamach w czasie prażenia i spiekania dzięki pobieraniu ciepła w czasie ich rozkładu eliminują w znacznym stopniu zatykanie szczelin w rusztach wózków taśmy spiekalniczej. Rozkład siarczanów cynku i ołowiu powoduje także wzbogacenie bogatych gazów prażalniczych w SO_2 a wolny tlen jest bardzo aktywny, i przyspiesza proces utleniania siarczków metali w całej masie spiekanego materiału.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony w przykładzie jego wykonania.

Przykład: 10 części wagowych siarczkowych koncentratów cynku i ołowiu, 10 części wagowych surowego tlenku cynku otrzymanego w piecach obrotowych, 1/5 części wagowych odpadów z pieca szybowego do jednoczesnego wytwarzania cynku i ołowiu jak narosty z pieca szybowego, zgary z kondensatorów cynku i przewodów z pieca szybowego oraz szlamy z odpylni gazów kondensatorowych, 0,5 części wagowych tlenkowych zgarów z przetopu cynku i ołowiu, 1 część wagowa szlamu z zakładu kadmu, 0,5 części wagowych krzemionki w postaci czystego piasku, 1 część wagową czystego kamienia wapiennego, 2,5 części wagowych koksiku stanowiącego najdrobniejszą frakcję uzyskiwaną przy produkcji koks kawałkowego i 70 części wagowych zawrotów o granulacji do około 7 mm z maszyny spiekalniczej granulującej materiały ołowiu i cynkowe na piec szybowy do jednoczesnego wytwarzania cynku i ołowiu miesza się z dwoma częściami wagowymi pyłów zawierających znaczne ilości ołowiu uzyskanych w filtrach elektrostatycznych z gazów prażalniczych powstających w czasie prażenia siarczkowych rud cynku i 1 częścią wagową szlamów powstających z odzysku pyłu z gazów prażalniczych z prażenia siarczkowych rud cynku w urządzeniach odpylających gazy prażalnicze metodą moką przed fabryką kwasu siarkowego albo w czasie przerobu gazów prażalniczych na kwas siarkowy metodą nitrozową.

Pyły zawierają 45,74% wagowych Zn, 11,77% wagowych Pb, 2,99% wagowych Fe, 8,81% wagowych siarki ogólnej, 1,8% wagowych siarczki siarczkowej, 0,52% wagowych SiO_2 , 1,24% wagowych CaO , 1,06% wagowych Cd oraz nieznaczną ilość MgO , Al_2O_3 , Cl_2 , Mn, Sn i innych metali. Szlamy zawierają 51,34% wagowych Pb, 1,89% wagowych Zn, 1,12% wagowych Fe i 0,07% wagowych Cd, przy czym ołów i inne metale są w postaci siarczanu.

Zawartość siarki siarczkowej lub siarki i węgla wynosi do 6% wagowych w stosunku do całej mieszanki wsadowej, cynku powyżej 37% wagowych a ołowiu powyżej 20% wagowych. Poszczególne składniki namiaru podaje

się do mieszalnika bębnowego gdzie nawilża się mieszankę wsadową do 5% wagowych H_2O .

W mieszalniku dokonuje się częściowej granulacji wsadu dzięki zawartości siarczynu cynkowego i ołowiowego. Wymieszany namiar i częściowo zgranulowany z mieszalnika podaje się do dwóch zbiorników nadawczych. Jeden ze zbiorników nakłada na taśmę warstwę zapalającą a drugi zwiększa grubość warstwy na taśmie.

Wsad od góry do dołu zapala się płomieniem z pieca zapłonowego opalanego paliwem płynnym w temperaturze ok. $1250^{\circ}C$ a gazy zapalające zasysa się przez warstwę i tłoczy pod skrzynię usytuowaną nad taśmą. Proces prażenia i spiekania warstwy wsadu na taśmie prowadzi się w temperaturze do $1350^{\circ}C$.

Powietrze tłoczy się pod ruszt taśmy od strony stacji zrzutowej a uzyskane gazy zawraca się pod ruszt do skrzyni (komór) gazów bogatych. Gazy bogate o zawartości ok. 8% objętościowych SO_2 , o zapyleniu 19 gramów na Nm^3 i temperaturze ok. $250^{\circ}C$ podaje się do odpylni a następnie do fabryki kwasu siarkowego. Spiek spada z taśmy do łamacza a następnie na talerz chłodzący, gdzie się go chłodzi wodą. Na talerz chłodzący podaje się także materiał spod rusztu oraz pyły z przewodów gazowych. Pyły zawierające znaczne ilości kadmu nie miesza się ze spiekami, tylko kieruje się do odzysku kadmu znanymi sposobami. Z talerza spiek zrzuca się na taśmę która przenosi go na sita.

Na sitach oddziela się spiek o granulacji powyżej 20 mm a spiek o niższej granulacji rozdrabnia się i zawraca się do mieszanki wsadowej na taśmę spiekalniczą. Uzyskany spiek wraz z koksem kieruje się do pieca szybowego do jednoczesnego wytwarzania cynku i ołowiu. W temperaturze od 1000 do $1200^{\circ}C$ dokonuje się redukcji tlenkowych związków cynku i ołowiu, przy czym pary cynku wypływają wraz z gazami poredukcyjnymi do kondensatora, gdzie cynk skrapla się za pomocą ołowiu. Cynk poddaje się następnie rafinacji metodą likwacji i odlewa w formy.

Ołów w postaci płynnej spływa wraz z żużlem na dno pieca, skąd spuszcza się je okresowo przez otwór spustowy usytuowany blisko trzonu pieca do zewnętrznego odstoju. W odstoju następuje rozdział składników wg ciężaru właściwego na ołów, kamień miedziowy i żużel. Żużel spływa z odstoju do granulatora gdzie wskutek nagłego ochłodzenia krzepnie, kamień miedziowy kieruje się do przeróbki na miedź metaliczną a ołów

w postaci płynnej poddaje się rafinacji i odlewa się do form.

Sposób odzyskiwania metali według wynalazku może być z powodzeniem zastosowany do przerobu pyłów i szlamów powstających w czasie prażenia siarczków metali i innych siarczków pod warunkiem, że te materiały zawierają w dostatecznej ilości zwłaszcza cynk i ołów lub jeden z tych metali.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania metali z pyłów prażalniczych i innych odpadów uzyskiwanych w czasie prażenia koncentratów siarczkowych rud metali, zwłaszcza koncentratów siarczkowej rudy cynku, **znamienny tym**, że pyły zawierające znaczne ilości ołowiu i cynku uzyskane w filtrach elektrostatycznych z gazów prażalniczych powstających w czasie prażenia siarczkowych rud cynku oraz szlamy powstające przez odzysk pyłów z gazów prażalniczych w urządzeniach odpylających gazy metodą mokrą albo w czasie przerobu gazów prażalniczych na kwas siarkowy metodą nitrozową w ilości około 10% wagowych w stosunku do wsadu pierwotnego miesza się i częściowo granuluje się wspólnie z siarczkowymi koncentratami cynku i ołowiu, surowym tlenkiem cynku otrzymanym w piecu obrotowym w ilości do 40% wagowych w stosunku do wsadu pierwotnego, odpadami z pieca szybowego do jednoczesnego wytwarzania cynku i ołowiu, tlenkowymi zgarami cynku i ołowiu, koksykiem lub siarczkiem żelaza najkorzystniej markasytem zawierającym domieszki siarczków cynku i ołowiu aż do osiągnięcia zawartości siarki siarczkowej w ilości do 6% wagowych lub powyżej tej granicy w stosunku do całej mieszanki wsadowej, zawrotami o granulacji do około 7 mm z maszyny spiekalniczej w ilości do 70% wagowych całej mieszanki wsadowej oraz dla korekty składu żużla kamień wapienny i krzemionkę, po czym otrzymaną mieszankę kieruje się na taśmę spiekalniczą i zapala w temperaturze około $1250^{\circ}C$ a następnie praży i spieka się metodą podmuchu w temperaturze do $1350^{\circ}C$ lub powyżej tej granicy a uzyskany spiek o granulacji powyżej 20 mm wraz z koksem kieruje się do pieca szybowego gdzie dokonuje się redukcji koksem tlenkowych związków cynku i ołowiu, przy czym z uzyskanych pyłów w czasie spiekania odzyskuje się kadm znanymi sposobami.