



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszone: 06.VII.1964 (P 105 102)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 7.XI.1966

Kl. 12 n, 9/02

MKP C 01 g 9/02

UKD 661.847.1

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Adam Leśniak, mgr inż. Stanisław Wolf, inż. Jerzy Przeniosło, mgr inż. Zdzisław Radzikowski, mgr inż. Wincenty Kacprzak

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

Sposób otrzymywania technicznego tlenku cynku

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania technicznego tlenku cynku na drodze redukcji związków cynku, ołowiu i kadmu zawartych w tlenkowych rudach cynkowych i odpadach hutniczych o znacznej zawartości cynku, w piecach obrotowych za pomocą reduktora węglowego stanowiącego opadającą w dół paleniska pozostałość otrzymaną przy spalaniu węgla brunatnego w kotłach parowych (na przykład o paleniskach pyłowych) wyposażonych w żużelniki wodne i następnego utleniania wytworzonych par metali.

Dotychczas w procesie przewalowym otrzymywano techniczny tlenek cynku — stanowiący mieszaninę złożoną przeważnie z tlenku cynku, tlenku ołowiu, tlenku kadmu oraz innych związków jak na przykład: siarczku cynku wchodzących w skład rud cynkowych lub odpadów hutniczych powstałych przy produkcji cynku — w piecu obrotowym z rud cynkowych i odpadów hutniczych zawierających znaczne ilości cynku przez redukcję za pomocą koksiku stanowiącego najdrobniejszą frakcję ziarnową przy produkcji koks kawałkowego. Stosowany dotychczas koksik charakteryzował się stosunkowo małą aktywnością redukcyjną (reaktywnością) w stosunku do związków cynku zawartych w przerabianych materiałach cynkonośnych. Koksik ten zawierał ponad 20% H_2O , około 20% popiołu i około 9% części lotnych a reszta stanowiła węgiel pierwiastkowy, przy czym frakcja ziarn powyżej 6 mm wynosiła 30—60%.

2

Struktura jego była mało porowata przez co ograniczona była powierzchnia na której zachodziła reakcja Boudouarda decydująca o szybkości redukcji przede wszystkim tlenkowych związków cynku. Tego rodzaju właściwości fizyko-chemiczne koksiku powodowały, że proces otrzymywania technicznego tlenku cynku przez redukcję związków cynku w piecach obrotowych przebiegał mało intensywnie i wymagał stosowania koksiku w znacznym nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznie potrzebnych oraz dodatkowego opalania pieca obrotowego pyłem węglowym. Odpady opuszczające piec zawierały znaczne ilości koksiku niespalonego w strefie utleniania pieca obrotowego, który po wyniesieniu na hałdę ulegał spalaniu. Również opalanie pieca pyłem węglowym powodowało nie całkowite spalanie stosowanego w nadmiarze koksiku w strefie utleniania pieca obrotowego, przy czym pył węglowy częściowo był porywany z pieca obrotowego i zanieczyszczał techniczny tlenek cynku.

Celem wynalazku jest usunięcie niedogodności stosowanego sposobu otrzymywania technicznego tlenku cynku w piecach obrotowych, oraz stworzenie warunków dla intensyfikacji wydajności pieców obrotowych a także możliwość podniesienia odzysku cynku z materiałów cynkonośnych przerabianych w procesie przewalowym.

W sposobie według wynalazku cynkowe rudy i odpady hutnicze zawierające w swym składzie związki cynku, ołowiu i kadmu miesza się z reduktorem

węglowym stanowiącym opadającą w dół paleniska pozostałość po spalaniu węgla brunatnego w kotłach parowych (na przykład o paleniskach pyłowych) wyposażonych w żużelniki wodne i poddaje redukcji w procesie przewalowym. Reduktor węglowy używany w sposobie według wynalazku powstaje przez niecałkowite spalanie pod kotłami węgla brunatnego, jednego z najmłodszych, w którym częściowo zachowała się jeszcze struktura drewna. Dzięki temu uzyskany w takich warunkach węgiel posiada wysoką aktywność redukcyjną zbliżoną do aktywności węgla drzewnego. Występuje on w postaci bardzo rozdrobnionej (prawie 85% ziarn wykazuje wielkość w granicach poniżej 6 mm) co stwarza dobre warunki dla redukcji bezpośredniej związków cynku w procesie przewalowym otrzymywania technicznego tlenku cynku. Poza tym poszczególne ziarna tego węgla posiadają strukturę porowatą przez co jego powierzchnia jest rozwinięta i stwarza warunki dla intensyfikacji redukcji związków cynku oraz pozwala na zwiększenie odzysku cynku z przerabianych materiałów cynkonośnych. Nie bez znaczenia jest fakt, że dzięki wysokiej reaktywności węgla ten spala się w strefie utleniania w piecu obrotowym przez co zmniejsza się zużycie pyłu węglowego stosowanego do opalania pieców obrotowych.

W sposobie według wynalazku rudy cynkowe i odpady hutnicze zawierające związki cynku, ołowiu i kadmu miesza się z węglem stanowiącym opadającą w dół paleniska pozostałość po spalaniu węgla brunatnego w ilości od 15–40% w stosunku do materiałów cynkonośnych (rudy i odpadów hutniczych), użytym ewentualnie w mieszaninie ze znanym reduktorem węglowym, na przykład koksikiem.

Korzystnie jest także stosować w sposobie według wynalazku uszlachetniony reduktor węglowy stanowiący opadającą w dół paleniska pozostałość po spalaniu węgla brunatnego w kotłach parowych wyposażonych w wodne żużelniki, wzbogacony w węgiel pierwiastkowy na drodze oddzielenia popiołu znanymi metodami. Wskutek obracania się i nachylenia pieca materiały wsadowe stale przesypują się i przesuwają w przeciwnym kierunku do gazów powstających ze spalania paliwa (najczęściej pyłu węglowego) w drugi, niżej położony koniec pieca. Stałe przesypywanie się syfkiego wsadu ułatwia dokładne zetknięcie się jego składników z węglem — reduktorem. Wsad ogrzewając się ciepłem gorących gazów traci najpierw wilgoć i dwutlenek węgla, a gdy dochodzi do przedniej niżej położonej strefy pieca gdzie temperatura wynosi 950–1350°, zawarte we wsadzie tlenki cynku, kadmu i ołowiu redukują się do Zn, Cd i Pb za pomocą węgla reduktora oraz tlenku węgla, przy czym cynk, kadm w drugiej części również ołów ulegają destylacji. Pary tych metali uchodzą z warstwy materiałów stałych, mieszają się z gazami piecowymi zawierającymi wolny tlen i dwutlenek węgla i pod ich wpływem utleniają się ponownie do ZnO, CdO, PbO.

Gazy piecowe zawierające tlenki cynku, kadmu i ołowiu odprowadzane są na zewnątrz pieca i wychwytywane w urządzeniach odpylających. W pro-

cesie tym istnieje również możliwość odzyskiwania cynku znajdującego się w materiałach odpadowych w postaci siarczku cynku. Przez ewentualne dodanie do wsadu pieca obrotowego wapna palonego CaO, które może być także zawarte w skale płonnej rud cynkowych lub w popiele węgla — oraz dzięki obecności żelaza zredukowanego z jego związków znajdujących się we wsadzie, uzyskuje się z siarczku cynkowego tlenek cynku lub metaliczny cynk w postaci par.

Wyższość sposobu według wynalazku nad znanymi sposobami jest jednoznacznie wykazana w poniżej zamieszczonej tabeli:

15	Nazwa składnika	Waga wilgotnego składnika w kg	Waga suchego składnika w kg	Procentowa zawartość w suchych składnikach		
20				Zn	Pb	C
25	Przykład I					
	Galman (ruda cynku)	1000	850	6,5	1,0	—
	Koksik	200	177	—	—	80,0
	Odpady (żużel)	—	600	1,8	0,1	12,5
30	Przykład II					
	Galman	1000	850	6,5	1,0	—
	Koksik	50	40	—	—	80,0
	Reduktor węglowy według wynalazku	220	132	—	—	60,0
	Odpady	—	586	1,5	0,1	8,0
35	Przykład III					
	Galman	1000	850	6,5	1,0	—
	Koksik	30	24	—	—	80,0
	Reduktor węglowy (uszlachetniony) według wynalazku	175	140	—	—	68,0
	Odpady	—	578	1,4	0,1	6,5
	40					

Wyższa aktywność redukcyjna udowodniona jest zmniejszającą się zawartością cynku w odpadach (żużlu) z 1,80% wagowych przy koksiku do 1,5 i 1,4% wagowych przy dodatku do namiaru reduktora węglowego stanowiącego opadającą w dół paleniska pozostałość po spalaniu węgla brunatnego w kotłach parowych wyposażonych w wodne żużelniki. Na uwagę zasługuje również fakt, że lepsze wydajności cynku uzyskuje się przy mniejszych zawartościach węgla pierwiastkowego we wsadzie przy zastosowaniu tego reduktora węglowego. Dowodzi to także niezbitcie, że węgiel pierwiastkowy zawarty w tym reduktorze węglowym odznacza się większą aktywnością redukcyjną niż na przykład koksik. Poza tym o wysokiej reaktywności tego reduktora węglowego świadczy spadek zawartości węgla pierwiastkowego w odpadach z 12,5% wagowych przy stosowaniu koksiku do 8,0 i 6,5% wagowych, przy stosowaniu reduktora węglowego według wynalazku.

Należy zaznaczyć, że zastosowanie w procesie przewalowym uszlachetnionego reduktora węglowe-

go stanowiącego opadającą w dół paleniska pozostałość po spaleniu węgla brunatnego w kotłach parowych wyposażonych w wodne żużelniki, w którym znacznie zmniejszono zawartość popiołu daje nawet w mieszaninie z koksikiem najkorzystniejszy efekt techniczny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania technicznego tlenku cynku na drodze redukcji węglem materiałów cynkono-

śnych w piecu obrotowym i następnego utleniania par metali, **znamienny tym**, że redukcję przeprowadza się za pomocą węgla stanowiącego opadającą w dół paleniska pozostałość po spalaniu węgla brunatnego w kotłach parowych wyposażonych w wodne żużelniki, użytego w ilości 15—40% w stosunku do materiałów cynkonośnych, ewentualnie w mieszaninie ze znanymi reduktorami węglowymi, w temperaturze 950—1350°C a wytworzone pary metalu utlenia się w atmosferze gazów przepływających przez piec obrotowy zawierających tlen i dwutlenek węgla.