

Patent dodatkowy
do patentu 50260

Zgłoszono: 03.X.1969 (P 136 147)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.XII.1973

Kl. 40a,5/10

MKP C22b 5/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: Antoni Śliwa, Stefan Zieliński, Henryk Skarka, Robert Godula**Właściciel patentu:** Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice-Wieluń (Polska)**Sposób otrzymywania cynku metalicznego z materiałów cynkonośnych przez redukcję tlenkowych związków cynku**

1

Przedmiotem patentu głównego jest sposób otrzymywania cynku metalicznego przez redukcję tlenkowych związków cynku w piecach destylacyjnych o muflach poziomych za pomocą węgla — reduktora stanowiącego wzbogaconą lub niewzbogaconą w węgiel pierwiastkowy opadającą w dół paleniska pozostałość po spalaniu węgla brunatnego w kotłach parowych na przykład o paleniskach pyłowych wyposażonych w żużelniki wodne albo za pomocą tego reduktora węglowego wspólnie ze znanymi reduktorami węglowymi.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania cynku metalicznego z materiałów cynkonośnych w piecach destylacyjnych o muflach poziomych przez redukcję tlenkowych związków cynku za pomocą reduktora węglowego zawierającego w swoim składzie materiał węglowodórny powstający z mieszanek miału koksowego — koksiku, rzecznego piasku i drzewnych trocin, używanej jako zasypki w czasie wypalania i grafityzacji zwłaszcza wyrobów węglowych, przy czym do zawracanej ponownie do wykorzystania zasypki dodaje się głównie materiały węglowe.

Sposób otrzymywania cynku metalicznego z materiałów cynkonośnych według patentu głównego nr 50260 polega na tym, że materiały cynkonośne zawierające tlenkowe związki cynku miesza się z węglem — reduktorem stanowiącym wzbogaconą lub nie wzbogaconą w węgiel pierwiastkowy opadającą w dół paleniska pozostałość po spalaniu węgla brunatnego w kotłach parowych wyposażonych w żużelniki wodne w ilości od 20

2

do 45% wagowych, użytym ewentualnie w mieszaninie ze znanym reduktorem węglowym.

Reduktor węglowy stosowany w sposobie według wynalazku powstaje przez niecałkowite spalanie pod kotłami parowymi na przykład o paleniskach pyłowych — węgla brunatnego, 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 milimetrów, poza tym poszczególne ziarna tego węgla posiadają strukturę porowatą przez co jego powierzchnia jest rozwinięta i stwarza warunki dla intensyfikacji redukcji tlenkowych związków cynku oraz pozwala na zwiększenie odzysku cynku z przerobionych materiałów cynkonośnych.

Namiar złożony z węgla — reduktora według wynalazku oraz materiałów cynkonośnych wprowadza się do mufl pieców destylacyjnych, poddaje się procesowi redukcji w temperaturze od 940 do 1180°C. Otrzymane pary cynku skrapla się w znanych kondensatorach w zależności od konstrukcji pieca destylacyjnego.

Sposób otrzymywania cynku metalicznego z materiałów cynkonośnych według patentu głównego pomimo, że umożliwia większy odzysk cynku z tlenkowych związków cynku posiada tę niedogodność, że reduktor węglowy zwłaszcza stanowiący nie wzbogaconą w węgiel pierwiastkowy opadający w dół paleniska pozostałość przy

spalaniu węgla brunatnego w kotłach parowych na przykład o paleniskach pyłowych wyposażonych w żużelniki wodne pomimo znacznej aktywności reakcyjnej posiada zawartość wilgoci od 25—45% wagowych H_2O oraz popiołu od 25—40% wagowych. Tak znaczna zwłaszcza zawartość wilgoci powoduje przedłużenie w retortach pieca destylacyjnego okresu odpędzania wilgoci oraz tym samym w efekcie tego zwiększenie zużycia paliwa opałowego na jednostkę produkcji. Poza tym przez wydłużenie czasokresu odpędzania wilgoci w muflach łączących pieców destylacyjnych zmniejsza się ich wydajność.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności sposobu otrzymywania cynku metalicznego z materiałów cynkonośnych przez redukcję tlenkowych związków cynku. Aby osiągnąć ten cel wytyczono sobie zadanie skrócenia okresu podgrzewania wsadu cynkonośnego w retortach pieca destylacyjnego.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że do redukcji tlenkowych związków cynku w piecach destylacyjnych o muflach poziomych jako węgiel reduktor stosuje się mieszaninę znanych węgli — reduktorów w ilości najkorzystniej 30% wagowych w stosunku do całego węglowego reduktora z materiału węglopochodnego powstającego z mieszanki miazu koksowego — koksiku, rzecznego piasku — krzemionki i drzewnych trocin, używanej jako zasypki w czasie wypalania i grafityzacji zwłaszcza wyrobów węglowych, przy czym do zwracanej ponownie do wykorzystania zasypki dodaje się głównie materiały węglowe i prowadzi się redukcję w temperaturze do 1250°C lub powyżej tej granicy.

Zastosowanie sposobu otrzymywania cynku metalicznego z materiałów cynkonośnych przez redukcję tlenkowych związków cynku według wynalazku nieoczekiwanie powoduje poprawę odzysku cynku z materiałów cynkonośnych i zwiększenie zawartości cynku w pyłach cynkowych oraz zgarach kondensatorowych, pomimo tego, że aktywność redukcyjna materiału węglopochodnego zastosowanego w sposobie według wynalazku jest niższa w porównaniu z innymi znanymi reduktorami węglowymi. Taki efekt osiąga się nie tylko dzięki temu, że materiał węglopochodny zastosowany w sposobie według wynalazku posiada niską zawartość wilgoci, ale przede wszystkim dzięki lepszemu przewodnictwu cieplnemu wsadu, który zawiera znaczne ilości węgla krzem — karborundu i węgiel w postaci zgrafityzowanej oraz wysokiej porowatości wsadu nawet w temperaturze 1250°C. W praktyce powoduje to także intensywniejszą redukcję tlenkowych związków cynku w końcowym okresie procesu destylacji cynku co daje w efekcie zmniejszenie utleniania pyłu cynkowego i zgarów kondensatorowych.

Sposób otrzymywania cynku metalicznego z materiałów cynkonośnych przez redukcję tlenkowych związków cynku według wynalazku polega na tym, że materiały cynkonośne złożone głównie z tlenku spiekanego i spieczonej blendy cynkowej miesza z węglem — reduktorem w ilości od 20 do 45% wagowych w stosunku do materiałów cynkonośnych.

Węgiel reduktor składa się w ilości 25% wagowych z koksiku stanowiącego najdrobniejszą frakcję ziarnową przy produkcji koks kawałkowego z węgla kamiennego,

30% wagowych miazu węgla kamiennego, 20% wagowych z 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 najkorzystniej wzbogaconą w węgiel pierwiastkowy a resztę stanowi materiał węglopochodny, powstający z mieszanki miazu koksowego — koksiku, rzecznego piasku, drzewnych trocin używanej jako zasypki w czasie wypalania i grafityzacji wyrobów węglowych, przy czym do zwracanej ponownie do wykorzystania zasypki dodaje się głównie materiały węglowe.

Materiał węglopochodny używany jako składnik węgla reduktora — w sposobie według wynalazku posiada w postaci suchej około 40% wagowych C, około 54% wagowych SiC + C w postaci grafitu, około 3% wagowych SiO_2 , około 2% wagowych $Al_2O_3 + TiO_2$ i około 1% wagowych CaO. Ten materiał węglopochodny zawiera nawet po składowaniu na wolnej przestrzeni do 1% wagowych wilgoci. Skład ziarnowy natomiast przedstawia się następująco: frakcja powyżej 8 mm około 16% wagowych, frakcja od 8 do 1 mm — około 70% wagowych i frakcja poniżej 1 mm — około 14% wagowych. Tak przygotowany namiar wprowadza się do retort pieców destylacyjnych i poddaje się procesowi redukcji w temperaturze do 1250°C. Wsad ogrzewając się w retortach pieców destylacyjnych traci najpierw wilgoć. Już w tej fazie procesu następuje szybsze nagrzewanie wsadu z uwagi na wyższe przewodnictwo SiC i grafitu, zawartych w materiale węglopochodnym, powstającym z mieszanki miazu koksowego — koksiku, rzecznego piasku i drzewnych trocin, używanej jako zasypki w czasie wypalania i grafityzacji wyrobów węglowych. Gdy wsad uzyska temperaturę około 940°C, wtedy tlenkowe związki cynku i kadmu redukują się do Zn i Cd za pośrednictwem węgla zawartego w węglu — reduktorze i tlenku węgla.

Przebieg reakcji redukcji jest początkowo intensywny, ponieważ wsad cynkonośny zawiera znaczne ilości węgla — reduktora i jest porowaty, z uwagi na to, że zawiera węgiel krzem i grafity. Te dwa składniki węgla reduktora, pomimo stosunkowo małej aktywności redukcyjnej przyczyniają się do lepszego przewodnictwa cieplnego wsadu i wchodzi w proces redukcji cynku i kadmu pod koniec procesu destylacji cynku w temperaturze 1250°C. Przebieg redukcji za pomocą węgla krzem dokonuje się według reakcji ogólnej:



Wynika z powyższej reakcji, że w ostatniej fazie redukcji w procesie destylacji cynku intensywność redukcji tlenków cynku nie powinna maleć z uwagi na tworzenie się tlenku węgla pomimo zmniejszenia związków cynku we wsadzie cynkonośnym.

Otrzymane pary cynku i kadmu w procesie destylacji cynku skrapla się w znanych kondensatorach w zależności od konstrukcji pieca destylacyjnego. W ramach wynalazku przewiduje się odmiany, ulepszenia i uzupełnienia. Przykładowo można stosować wyższe temperatury redukcji, lub tylko jako reduktor węglowy materiał węglopochodny, powstający z mieszanki miazu koksowego — koksiku, rzecznego piasku i drzewnych trocin, używanej jako zasypki w czasie wypalania i grafityzacji zwłaszcza wyrobów węglowych, przy czym do zwraca-

nej ponownie do wykorzystania zasypki dodaje się głównie materiały węglowe.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania cynku metalicznego z materiałów cynkonośnych przez redukcję tlenkowych związków cynku w piecach destylacyjnych o muflach poziomych według patentu nr 50260 za pomocą węgla — reduktora stanowiącego mieszaninę węgla — reduktorów zawierających niewzbogaconą lub wzbogaconą w węgiel pierwiastkowy pozostałość opadającą w dół paleniska po spalaniu węgla brunatnego w paleniskach kotłów paro-

wych wyposażonych w żużelniki wodne, **znamienny tym**, że jako węgiel — reduktor stosuje się mieszaninę znanych węgla — reduktorów i w ilości najkorzystniej 30% wagowych w stosunku do całego węglowego — reduktora materiału węgl pochodnego powstającego z mieszanki miału koksowego — koksiku, rzecznego piasku — krzemionki i drzewnych trocin, używanej jako zasypki w czasie wypalania i grafityzacji zwłaszcza wyrobów węglowych, przy czym do zawracanej ponownie do wykorzystania zasypki dodaje się głównie materiały węglowe i prowadzi się redukcję w temperaturze do 1250°C lub powyżej tej granicy.