

2

E. SŁUŻBOWY

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66972

Patent dodatkowy
do patentu 52310

Kl. 40a,5/06

Zgłoszono: 17.III.1969 (P 132 393)

Pierwszeństwo: _____

MKP C22b 5/06

Opublikowano: 5.IV.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Antoni Śliwa, Stefan Zieliński, Ryszard
Jurowski

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Pań-
stwowe, Katowice-Wielowiec (Polska)

Sposób wzbogacania rud i odpadów cynkowo-ołowiowych na drodze przeróbki hutniczej

1

Przedmiotem patentu głównego jest sposób otrzymywania 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 utlenienia wytworzonych par metali.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wzbogacania rud i odpadów cynkowo-ołowiowych na drodze przeróbki hutniczej w procesie przewalowym w którym redukcje tlenkowych związków cynku, ołowiu i kadmu prowadzi się za pomocą reduktora węglowego zawierającego w swoim składzie materiał węglowodnorodny powstający z mieszanki 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 technicznego tlenku cynku według patentu głównego 52310 polega na tym, że 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

2

węgla brunatnego w kotłach parowych (na przykład o paleniskach pyłowych) wyposażonych w żużelniki wodne i poddaje redukcji w procesie przewalowym.

5 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 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 rozwinęta i stwarza warunki dla intensyfikacji 10 redukcji związków cynku oraz pozwala na zwiększenie odzysku cynku z przerabianych materiałów cynkonośnych. Nie bez znaczenia jest fakt, że dzięki wysokiej reaktywności węgiel ten spala się w strefie utleniania w piecu obrotowym przez co zmniejsza się zużycie pyłu węglowego stosowanego do opalania pieców obrotowych.

25 W sposobie według wynalazku będącym przedmiotem patentu głównego rudy cynkowe i odpady hutnicze zawierające związki cynku, ołowiu i kadmu miesza się z węglem stanowiącym opadającą 30

w dół paleniska pozostałość po spalaniu węgla brunatnego w ilości od 15—40% w stosunku do materiałów cynkonośnych (rud i odpadów hutniczych), użytym ewentualnie w mieszaninie ze znanym reduktorem węglowym, na przykład koksi-

Korzystnie jest także stosować w sposobie według wynalazku patentu głównego 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, niższy położony koniec pieca. Stałe przesypywanie się sypkiego 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 niższej 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 procesie 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.

Niedogodnością sposobu otrzymywania tlenku cynku według patentu głównego jest zwłaszcza fakt, że reduktor węglowy stanowiący opadającą w dół paleniska pozostałość przy spalaniu węgla brunatnego w kotłach parowych (na przykład o paleniskach pyłowych) wyposażonych w żużelniki wodne pomimo znacznej aktywności reakcyjnej i korzystnych własności popiołu tego reduktora posiada zawartość wilgoci od 25 do 45% wagowych H₂O oraz popiołu od 25 do 40% wagowych.

Tak znaczna zawartość wilgoci powoduje wydłużenie w piecu obrotowym strefy odpędzenia wilgoci i rozkładu węglanów oraz tym samym w efekcie tego konieczne jest znaczne podwyższenie zużycia ciepła potrzebnego do utrzymania temperatury w procesie przewalowym. Poza tym przez wydłużenie strefy odpędzenia wilgoci i rozkładu węglanów zmniejsza się przepustowość produkcyjna pieca przewalowego a przede wszystkim zmniejsza

się strefa właściwej reakcji redukcji związków cynku w warstwie wsadu.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności sposobu wzbogacenia rud cynkowo-ołowiowych i utlenionych odpadów cynkowo-ołowiowych oraz także przygotowanie wsadu do pieca przewalowego, aby powstała możliwość wydłużenia strefy redukcji związków cynku w warstwie wsadu.

Zadanie wytyczone w celu zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że wzbogacenie rud i odpadów cynkowo-ołowiowych w procesie przewalowym prowadzi się przez redukcję najkorzystniej za pomocą mieszaniny reduktorów węglowych zawierających w swoim składzie do 50% wagowych materiału węglopochodnego, powstającego z mieszanki miału koksowego (koksiku), rzeczno 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.

W skład mieszaniny reduktorów wchodzi znane reduktory węglowe jak na przykład koksik stanowiący najdrobniejsze frakcje ziarnowe przy produkcji koks kawałkowego lub reduktor węglowy stanowiący 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.

Zastosowanie sposobu wzbogacania rud i odpadów cynkowo-ołowiowych na drodze przeróbki hutniczej według wynalazku nieoczekiwanie powoduje zwiększenie strefy redukcji w rurowym piecu obrotowym, pomimo tego, że aktywność redukcyjna w niższych temperaturach 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 powstający z mieszanki miału koksowego (koksiku), rzeczno piasku i drzewnych trocin używanej jako zasypki w czasie wypalania i grafityzacji zwłaszcza wyrobów węglowych posiada niską zawartość wilgoci ale przede wszystkim dzięki lepszemu przewodnictwu cieplnemu wsadu, który zawiera znaczne ilości krzemku węgla (karborundu) i węgiel w postaci zgrafityzowanej oraz wysokiej porowatości wsadu nawet w temperaturach powyżej 1300°C. Poza tym osiąga się mniejsze zużycie paliwa do opalania pieca obrotowego oraz poprawę odzysku metali w procesie przewalowym, przy jednoczesnym zmniejszeniu ich zawartości w żużlu.

Sposób wzbogacania rud i odpadów cynkowo-ołowiowych na drodze przeróbki hutniczej według wynalazku polega na tym, że wsad cynkonośny złożony z rozdrobnionej rudy galmanowej i odpadów hutniczych zawierających związki cynku, ołowiu i kadmu miesza się z węglem — reduktorem w ilości od 15 do 40% wagowych w stosunku do materiałów cynkonośnych.

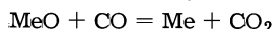
Węgiel reduktor składa się w ilości 30% wagowych z koksika stanowiącego najdrobniejszą frak-

oję ziarnową przy produkcji koksu kawałkowego, 30% 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 węglpochodny, powstający z mieszanki mialu koksowego (koksiku), rzeczno-
 5 piasku, drzewnych trocin używanej jako zasypki w czasie wypalania i grafityzacji wyrobów węglowych, przy czym do zawracanej ponownie do wykorzystania zasypki dodaje się głównie materiały wę-
 10 glowe.

Materiał węglpochodny 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 SiO₂, około 2% wagowych Al₂O₃ + TiO₂ i około 1% wagowy CaO. Ten ma-
 15 teriał węglpochodny zawiera nawet po składowaniu na wolnej przestrzeni do 1% wagowych wilgoci. Skład ziarnowy natomiast przedstawia się: frakcja powyżej 8 mm — 16% wagowych, frakcja od 8 do 1 mm — 70% wagowych i frakcje poni-
 20 żej 1 mm — 14% wagowych.

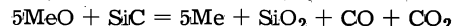
Mieszanekę wsadową z ewentualnym dodatkiem wapna z mieszalnika kieruje się do rurowego pieca obrotowego w wyższym jego końcu. Wskutek obra-
 25 cania się i nachylenia pieca materiały wsadowe stale przesympują się i w przeciwnym kierunku do gazów powstających ze spalania paliwa (najczęściej pyłu węglowego) w drugi, niżej położony koniec pieca. Stałe przesympywanie się mialkiego wsadu ułatwia dokładne zetknięcie się jego składników cynkono-
 30 śnych z węglem — reduktorem.

Wsad ogrzewając się ciepłem gorących gazów traci najpierw wilgoć i dwutlenek węgla przez roz-
 35 kład węglanów cynku i wapnia. Już w tej strefie następuje szybsze nagrzewanie wsadu z uwagi na wyższe przewodnictwo SiC i grafitu, zawartych w materiale węglpochodnym, powstającym z mie-
 40 szanki mialu koksowego (koksiku), rzeczno-
 45 piasku i drzewnych trocin, używanej jako zasypki w czasie wypalania i grafityzacji wyrobów wę-
 50 glowych. Gdy wsad dojdzie do niżej położonej strefy pieca obrotowego jego temperatura podnosi się średnio od 950 — do 1200°C i zawarte we wsadzie tlenki cynku, kadmu i ołowiu redukują się do Zn, Cd i Pb za pośrednictwem węgla zawartego w wę-
 55 glu — reduktora i tlenku węgla, po czym cynk, kadm a w dużej części również ołów ulegają destylacji. Redukcja dokonuje się według ogólnych reakcji: $MeO + C = Me + CO$



Przebieg reakcji redukcji jest intensywny, ponie-
 60 waż wsad cynkonośny jest porowaty nawet przy mniejszych zawartościach węgla — reduktora z uwagi na to, że materiał węglpochodny zawiera węgiel krzemu i grafit. Te dwa składniki węgla —
 65 reduktora pomimo stosunkowo małej aktywności redukcyjnej przyczyniają się do lepszego przewodnictwa cieplnego wsadu i wchodzą w proces re-
 dukcji cynku, ołowiu i kadmu pod koniec strefy redukcji w temperaturze 1300°C.

Przebieg redukcji za pomocą węgla krzemu do-
 konuje się według reakcji ogólnej:



Wynika z powyższej reakcji, że w ostatniej fazie
 5 redukcji w procesie przewalowym intensywność redukcji tlenków cynku, ołowiu i kadmu nie po-
 winna maleć pomimo zmniejszenia się tych zwią-
 10zków we wsadzie i występowania w postaci żelazia-
 15nów, krzemianów lub innych związków komplek-
 sowych.

Pary cynku, kadmu i ołowiu po opuszczeniu
 warstwy materiałów stałych mieszają się z ga-
 20zami piecowymi zawierającymi wolny tlen i dwutle-
 nek węgla i pod ich wpływem utleniają się ponow-
 nie na ZnO, CdO, PbO, po czym unoszone są mecha-
 25nicznie z pieca przez gazy spalinowe. Pyły z ga-
 zów spalinowych odzyskuje się w odpylniku komo-
 rowym a następnie po uprzednim ochłodzeniu spal-
 30lin w filtrach elektrycznych lub workowych. Pył
 gruby wybierany z komory odpylającej kierowany
 jest ponownie do procesu przewalowego a pył osa-
 dzony w filtrach tak zwany surowy tlenek cynku
 35jest bogatym koncentratem cynkowo-ołowiowym,
 który przeważnie poddaje się dalszej przeróbce
 hutniczej w celu oddzielenia od niego tlenków oło-
 wiu i kadmu. Proces ten dokonuje się w rurowym
 40piecu obrotowym i otrzymuje się spiekany tlenek
 cynku.

W ramach wynalazku przewiduje się dalsze od-
 45miany, ulepszenia i uzupełnienia. Przykładowo
 można stosować niższe lub wyższe temperatury
 redukcji lub tylko jako węgiel — reduktor ma-
 50teriał węglpochodny, powstający z mieszanki mia-
 55łu koksowego (koksiku) rzeczno-
 60piasku i drzewnych trocin, używanej jako zasypki w czasie wy-
 palania i grafityzacji, zwłaszcza wyrobów wę-
 glowych, przy czym do zawracanej ponownie do wy-
 korzystania zasypki dodaje się głównie materiały
 65węglowe.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wzbogacenia rud i odpadów cynkowo-oł-
 70wiowych na drodze przeróbki hutniczej przez re-
 dukcję za pomocą węgla stanowiącego opadającą
 w dół paleniska pozostałość po spalaniu węgla bru-
 natnego w kotłach parowych wyposażonych w wo-
 75dne żużelniki użytego w ilości od 15 do 40% wa-
 gowych w stosunku do materiałów cynkonośnych,
 ewentualnie w mieszaninie ze znanymi reduktorami
 węglowymi w temperaturze od 950 do 1350°
 80a wytworzone pary metalu utleniają się w atmosf-
 85rze gazów przepływających przez piec obrotowy za-
 wierających tlen i dwutlenek węgla, **znamienny**
 90**tym**, że redukcję materiałów cynkonośnych w pro-
 cesie przewalowym prowadzi się najkorzystniej za
 pomocą mieszaniny reduktorów węglowych zawie-
 95rających w swoim składzie do 50% wagowych ma-
 100teriału węglpochodnego, powstającego z mieszanki
 105mialu koksowego (koksiku), piasku rzeczno-
 110go i drzewnych trocin, używanej jako zasypki w cza-
 sie wypalania i grafityzacji zwłaszcza wyrobów
 115węglowych, przy czym do zawracanej ponownie do
 wykorzystania zasypki dodaje się głównie materiały
 120węglowe.