



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 18a, 1/02

Zgłoszono: 30.IV.1969 (P 134 521)

Pierwszeństwo:

MKP C21b 1/02

Opublikowano: 20.XII.1973

Współtwórcy wynalazku: Alojzy Jagła, Stefan Zieliński, Alicja Holewik
Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe "Silesia" Przedsiębiorstwo Państwowe,
Katowice-Wełnowiec (Polska)

Sposób prażenia koncentratów siarczkowych rud żelaza

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prażenia koncentratów siarczkowych rud żelaza, zwłaszcza metodą fluidyzacji.

Znany sposób prażenia koncentratów siarczkowych rud metali, w tym także żelaza, polega na tym, że koncentrat siarczkowej rudy żelaza miesza się z ilością około 1% wagi w tym lub powyżej tej granicy szlamów zawierających siarczan żelazowy. Szlamy powstają przez odzysk pyłów z gazów prażalniczych w instalacjach odpylających gazy prażalnicze metodą mokrą, na przykład przed fabryką kwasu siarkowego albo w czasie przerobu gazów prażalniczych na kwas siarkowy metodą nitrozową.

Nadmiar zawierający szlamy nadaje się lejem zasypowym do warstwy gęstej pieca fluidyzacyjnego, w której utrzymuje się temperaturę w granicach około 980°C, przy czym w celu szybszego obniżenia wzrastającej temperatury w warstwie fluidalnej do koncentratu siarczkowej rudy żelaza, kierowanej do pieca fluidyzacyjnego dodaje się porcjami szlamy, zawierające głównie siarczan żelazowy.

W warstwie fluidalnej siarczki metali utleniają się wydzielając znaczne ilości ciepła, a głównie siarczan żelazowy rozkłada się już w temperaturze ok. 560°C na tlenek żelaza i trójtlenek siarki, przy czym trójtlenek siarki rozkłada się z kolei na dwutlenek siarki i tlen. Tlen powstały w postaci atomowej z rozkładu siarczanu żelazowego jest bardzo aktywny i przyspiesza proces utlenienia siarczków metali z tym, że nie powoduje podwyższenia temperatury w warstwie fluidalnej, ponieważ reakcja rozkładu siarczanu żelazowego jest silnie endotermiczna.

Rozkład na przykład siarczanu cynku zachodzi w temperaturze około 850°C. Siarczan żelaza oraz cynku może

2

również w temperaturze wysokiej, w warstwie fluidalnej, wstąpić w reakcję z siarczkiem żelaza lub cynku i w efekcie otrzymuje się tlenek żelaza lub cynku i dwutlenek siarki.

Niedogodnością tego sposobu przy prażeniu koncentratów rud siarczkowych żelaza jest głównie fakt, że koncentrat siarczkowej rudy żelaza mieszany ze szlamem zawierającym siarczan żelaza nie powoduje skutecznego zmniejszenia temperatury w całej warstwie fluidalnej. Nie osiąga się tego także, gdy kieruje się szlamy porcjami, zawierające głównie siarczan żelaza, do pieca fluidyzacyjnego. W efekcie miejscowego podwyższenia temperatury w warstwie fluidalnej tworzą się spleki, które utrudniają proces prażenia i powodują konieczność zatrzymania pieca fluidyzacyjnego.

Znany inny sposób prażenia koncentratów siarczkowych rud żelaza metodą fluidyzacji polega na tym, że lejem zasypowym do pieca fluidyzacyjnego do warstwy fluidalnej kieruje się mieszaną wsadową zawierającą dodatek w ilości 10% wagowych wypałów pirytowych i poddaje się prażeniu w temperaturze do 950°C. W piecu fluidyzacyjnym wypały pirytowe nie biorą w zasadzie udziału w procesie prażenia tylko odbierają ciepło z warstwy gęstej, obniżając tym samym temperaturę tej warstwy.

Niedogodnością tego sposobu jest częste spiekanie się w całej masie warstwy fluidalnej, która osiada na trzonie pieca fluidyzacyjnego. Usuwanie spieczonych warstw jest pracochłonne i powoduje postoje pieca fluidyzacyjnego. Ta niedogodność jest powodowana faktem ograniczonej szybkości dyfuzji tlenu przez warstwę tlenków żelaza do siarczku żelazowego oraz tym samym możliwością tworzenia się fajalitu w przypadku zawartości SiO₂ z uwagi na znaczną zawartość

tlenku żelazowego w prażonym materiale. W spieczonym bowiem materiale zawartość siarczku żelazowego i tlenku żelazowego jest co najmniej kilkakrotnie większa, niż w sypkich wypałkach piritowych. Proces spiekania następuje intensywnie już w temperaturze 850° C, chociaż temperatura topienia siarczku żelazowego FeS wynosi 1170° C. Skutecznie spiekaniu nie przeciwdziała dodawanie do mieszanki wsadowej około 15% wagowych gliny, ponad 5% wagowych tlenku magnezowego lub żużla kotłowego w ilości ponad 10% wagowych oraz prażenie nawet metodą wielowarstwowej fluidyzacji.

Celem wynalazku jest usunięcie wyżej wymienionych wad i niedogodności w procesie prażenia koncentratów siarczko-
wych rud żelaza, zwłaszcza piritów i markazytów.

Aby osiągnąć ten cel, wytyczono sobie zadanie opracowania sposobu prażenia koncentratów siarczko-
wych rud żelaza, umożliwiającego eliminację spiekania się wytwarzającej się prażonki oraz poprawę odzysku siarki.

Cel ten został osiągnięty dzięki temu, że szlamy zawierające siarczany żelaza, wytrącone w fabryce kwasu siarkowego przerabiane na kwas siarkowy gazy prażalnicze, pochodzące z prażenia koncentratów rud siarczko-
wych żelaza, oraz najkorzystniej jeszcze nie ochłodzone pyły, odzyskane z gazów prażalniczych, wydobywających się z pieca fluidyzacyjnego w czasie prażenia koncentratów rud siarczko-
wych żelaza w stosunku wagowym szlamów do pyłów równym jak 1 : 1-50 najkorzystniej wspólnie miesza się albo grudkuje znany sposóbem za pomocą roztworu odpadowego z fabryki kwasu siarkowego.

Następnie uzyskana mieszanka lub granulki szlamów i pyłów w ilości co najmniej 2% wagowych w stosunku do całego wsadu oddzielnie lub po zmieszaniu z koncentratem siarczko-
wej rudy żelaza kieruje się do pieca fluidyzacyjnego i praży się w temperaturze najdogodniej od 850 do 950° C. W całej mieszance wsadowej kierowanej do gęstej warstwy pieca fluidyzacyjnego utrzymuje się do 10% wagowych wilgoci.

Sposób prażenia koncentratów siarczko-
wych rud żelaza, zwłaszcza piritów i markazytów nieoczekiwanie dość skutecznie eliminuje spiekanie warstwy fluidalnej i umożliwia jednocześnie znaczną poprawę odzysku siarki, z koncentratów siarczko-
wych rud żelaza, dzięki skuteczniejszemu odpędzeniu siarki z koncentratów rud i ze szlamów zawierających siarczany żelaza, które wytrącają się w fabrykach kwasu siarkowego przerabianych na kwas siarkowy gazy prażalnicze, pochodzące z prażenia koncentratów rud siarczko-
wych żelaza.

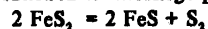
Powoduje to możliwość uzyskania wypałów piritowych o zawartości siarki nawet poniżej 0,5% wagowych siarki zwłaszcza w przypadku, gdy materiał wsadowy nie zawiera w swoim składzie wapnia. Ten efekt osiąga się przez rozkład siarczanów metali w całej masie warstwy fluidalnej, który powoduje zwiększenie porowatości poszczególnych ziarn prażonego materiału.

Sposób prażenia siarczko-
wych koncentratów rud żelaza według wynalazku polega na tym, że dwie części wagowe szlamu zawierającego siarczany żelaza wytrącone w fabryce kwasu siarkowego przerabianych na kwas siarkowy gazy prażalnicze, pochodzące z prażenia koncentratów rud siarczko-
wych żelaza oraz cztery części wagowe pyłów odzyskiwanych z gazów prażalniczych wydobywających się z pieca fluidyzacyjnego w czasie prażenia koncentratów siarczko-
wych rud żelaza namiaru miesza się i następnie poddaje się granulacji w granulatach talerzowych lub bębnowych.

Proces granulacji prowadzi się w sposób ciągły dodając roztworu zraszającego w ilości do 10% wagowych w stosunku

do całego zgranulowanego materiału. Roztwór zraszający stanowi najkorzystniej roztwór odpadowy z fabryki kwasu siarkowego. W wyniku obrotu granulatora poszczególne drobne ziarna pyłów i szlamów ulegają zlepianiu na większe zespoły. Przez wprowadzenie do pyłów szlamów, zawierających rozpuszczalne w wodzie siarczany metali czy też siarczany metali zawarte w samych pyłach oraz dodawanie z roztworem zraszającym stanowią materiał wiążący poszczególne ziarna pyłów. Proces grudkowania prowadzi się aż do osiągnięcia granulek do 10 mm, po czym uzyskany granulat suszy się w temperaturze od 150 do 180° C i z kolei przesiewa się, a większe ziarna rozdrabnia się. Następnie uzyskane granulki w ilości co najmniej 2% wagowych miesza się z koncentratem siarczko-
wej rudy żelaza przy jednoczesnym utrzymaniu wilgoci do 10% wagowych H₂O w całej mieszance wsadowej i z kolei kieruje się mieszankę wsadową, zawierającą średnio około 40% wagowych siarki lejem zasypowym do pieca fluidyzacyjnego do warstwy fluidalnej, gęstej, w której materiał zostaje zawieszony, ponieważ przez warstwę przepływa od dołu dyszami do góry strumień powietrza lub powietrza wzbogaconego w tlen. W warstwie fluidalnej utrzymuje się temperaturę około 900° C.

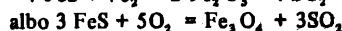
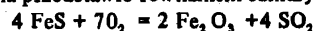
Proces prażenia siarczko-
wych żelaza składa się z kilku reakcji. W warunkach panujących w piecu fluidalnym zachodzi reakcja pośrednia rozkładu termicznego pirytu:



Para siarki wydzielająca się podczas prażenia spala się na dwutlenek siarki zgodnie z równaniem: $2\text{S} + 2\text{O}_2 = 2\text{SO}_2$

Powyższe reakcje zachodzą praktycznie w temperaturze do 685° C.

Po wydzieleniu się siarki materiał staje się częściowo porowaty, co ułatwia dalsze wyprażenie. Prażenie siarczku żelazowego można przedstawić równaniem sumarycznym:



Jako produkty prażenia siarczko-
wych żelaza uzyskuje się zapyłony gaz prażalniczy zawierający dwutlenek siarki w ilości do 10% wagowych SO₂ lub powyżej tej granicy oraz pewne ilości trójtlenku siarki i wypałów piritowe, w których skład wchodzi tlenek żelazowy i żelazowo-żelazawy. Tlenek żelazowy tworzy się wówczas, gdy temperatura przekroczy 800° C i utrzymuje się atmosferę silnie utleniającą. Tlenek żelazowo-żelazawy tworzy się natomiast w temperaturze powyżej 800° C w obecności SO₂ oraz stosunkowo dużej zawartości nie wyprażonego siarczku żelaza.

W warstwie fluidalnej utrzymuje się jednak temperaturę do 900° C przez dysocjację siarczanów żelaza, miedzi i cynku. Rozkład siarczanu żelaza na przykład FeSO₄ następuje już w temperaturze 560° C na FeO i SO₃, przy czym w warstwie fluidalnej następuje dalsze utlenienie tlenku żelaza i rozkład SO₃ na SO₂ i tlen w postaci atomowej. Przez wytworzenie tlenu w postaci atomowej proces utleniania siarczko-
wych żelaza przyspiesza się znacznie, nie powodując jednocześnie podwyższenia temperatury w warstwie fluidalnej, ponieważ rozkład siarczanów stanowi reakcję endotermiczną.

Węglany metali w procesie prażenia dysocjują na dwutlenek węgla i tlenki metali, które następnie tworzą odpowiednie siarczany w przypadku obniżenia temperatury warstwy fluidalnej.

Zapyłone gazy prażalnicze usuwa się z pieca fluidyzacyjnego otworami odciągowymi, a wypałów piritowe, prażonkę, odbiera się przez próg pieca fluidyzacyjnego i kieruje się do dalszej przeróbki bądź to do aglomeracji w celu ich przerobu na surówkę w wielkim piecu, bądź do innych celów metalurgicznych albo do znanych procesów chemicznych.

Ilość pyłu w gazach prażalniczych waha się w szerokich granicach w stosunku do wypazków, prażonki, uzyskiwanych z progu pieca fluidyzacyjnego i zależy głównie od granulacji koncentratu siarczkowej rudy żelaza poddawanemu prażeniu.

Ilość pyłu w gazach prażalniczych wynosi do 50% wagowych lub powyżej tej granicy w stosunku do całego wsadu poddawanego prażeniu. Gazy prażalnicze najkorzystniej po wyjściu z pieca fluidyzacyjnego kieruje się do kotła utylizacyjnego, gdzie następuje wytrącenie z nich części pyłów oraz obniżenie temperatury samych gazów prażalniczych. Układ cyrkulacyjny kotła utylizacyjnego połączony jest przeważnie z kesonami wodnymi w kształcie litery "U", zainstalowanymi w warstwie fluidalnej. W miarę obniżenia się temperatury gazów tlenki żelaza i innych metali zawarte w pyłach tworzą siarczany żelaza i innych metali. Po wyjściu z kotła utylizacyjnego gazy prażalnicze kieruje się z kolei do elektrofiltra i następnie do fabryki kwasu siarkowego. Odzyskane pyły z gazów prażalniczych oraz uzyskane szlamy w fabryce kwasu siarkowego zwraca się wraz z koncentratem siarczkowej rudy żelaza do pieca fluidyzacyjnego.

W ramach wynalazku możliwe są również odmiany stosowanych sposobów prażenia koncentratów siarczkowych rud żelaza. Przykładowo do wsadu kierowanego do warstwy fluidalnej dodaje się siarczan wapna lub inne siarczany oraz piryt węglowy zawierający około 10% wagowych węgla. Zmienia się wówczas temperaturę prażenia, utrzymując ją w granicach około 1200°C w warstwie fluidalnej. Do pieca fluidyzacyjnego kieruje się oddzielnie porcjami materiały wsadowe, zawierające siarczany metali. Proces prażenia materiałów wsadowych można prowadzić metodą wielowarstwowej fluidyzacji i kierować do poszczególnych warstw różne ilości materiałów, zawierających siarczany metalu lub

nadawać zawierowanie w warstwie rzadkiej lub gęstej pieca fluidyzacyjnego.

Sposób prażenia koncentratów siarczkowych rud żelaza według wynalazku może być zastosowany do prażenia siarczków innych metali oraz keku uzyskiwanego przy rafinacji koncentratu rudy siarki. Sposób prażenia według wynalazku można także zastosować przy prażeniu siarczków metali w innych piecach prażalniczych.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób prażenia koncentratów siarczkowych rud żelaza, w którym uzyskane szlamy zawierające siarczany żelaza miesza się z koncentratem siarczkowej rudy żelaza, a powstałą mieszkankę nadaje się do warstwy gęstej pieca fluidyzacyjnego i praży w atmosferze utleniającej znamienny tym, że szlamy zawierające siarczany żelaza, pochodzące z prażenia koncentratów rud siarczkowych żelaza, oraz najkorzystniej jeszcze nieochłodzone pyły, odzyskane z gazów prażalniczych wydobywających się z pieca fluidyzacyjnego w czasie prażenia koncentratów rud siarczkowych żelaza w stosunku wagowym szlamów do pyłów równym jak 1 : 1 ÷ 50, najkorzystniej wspólnie miesza się albo grudkuje się znanym sposobem za pomocą roztworu odpadowego kwasu siarkowego, po czym uzyskaną mieszkankę lub granulki najkorzystniej miesza się z koncentratem siarczkowej rudy żelaza, przy czym dodatek do koncentratów szlamów i pyłów wynosi co najmniej 2% wagowych w stosunku do całej masy wsadu, przy jednoczesnym utrzymaniu w mieszkance wsadowej do 10% wagowych H_2O , po czym całą mieszkankę wsadową kieruje się do pieca fluidyzacyjnego i praży się w temperaturze najdogodniej od 850 do 950°C.