



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41898

Kl. 40 a, ~~30/01~~

10/08

The National Smelting Company Limited

Londyn, Wielka Brytania

Sposób wytapiania cynku w piecu szybowym

Patent trwa od dnia 26 kwietnia 1958 r.

Wynalazek dotyczy sposobu topienia w piecu szybowym materiałów zawierających cynk i stanowi ulepszenie sposobu topienia materiałów wsadowych, zawierających tlenek cynku i koksu w piecu szybowym.

Jedną z cech wynalazku jest ulepszenie skuteczności odzyskiwania cynku przy regulowaniu składu chemicznego roztopionych żużli spuszcanych z pieca. Jeden ze składników chemicznych, który został uznany jako odpowiedni do topienia zarówno materiałów zawierających cynk (o bardzo małej zawartości ołowiu lub wcale nie zawierających go), jak też materiałów cynkowo-ołowianych wyróżnia się odpowiednim stosunkiem tlenku żelaza (FeO), wapna i krzemionki (SiO_2), który wynosi w roztopionych żużlach około 1,0:1,5:1,5. Typowe żużle składają się zwykle z około 21% FeO , 32% CaO , 32% SiO_2 i 15% tlenków innych metali, jak cynku (ZnO), aluminium (Al_2O_3), manganu (MnO), magnezu (MgO) itp. We wszystkich rodzajach żużli żelazistych, stosowanych w hutnictwie metali nieżelaznych, wy-

stępuje pewna ilość tlenku żelaza, przy czym według przyjętej praktyki korzystnie jest, aby występował on w żużlach w postaci FeO .

Celem wynalazku jest polepszenie skuteczności odzyskiwania cynku (jak również ołowiu, jeżeli jest obecny w przerabianych materiałach) przez przetapianie w piecu szybowym materiałów zawierających sam cynk, jak również zawierających cynk i ołów. Wynalazek jest oparty na odkryciu, że przez regulowanie stosunków wzajemnych zawartości tlenku żelaza, wapna i krzemionki w zawierających cynk materiałach wsadowych o stosunkowo dużej zawartości żelaza, uzyskuje się znaczne zmniejszenie ilości materiałów wymaganych do tworzenia żużli, zawartych we wsadzie oraz odpowiednie zmniejszenie ciężaru tworzących się żużli, przy jednoczesnej małej zawartości cynku w żużlach. Żużle takie posiadają skład chemiczny, nie stosowany dotychczas przy wytapianiu w piecu szybowym tak cynku, jak i ołowiu.

Wynalazek dotyczy więc sposobu regulowania w pewnym zakresie składu chemicznego żużli spuszczanych z pieca, przy czym takie regulowanie uzyskuje się przez dostosowywanie zawartości we wsadzie pieca tlenków tworzących żużle. Jeżeli żużle te zawierają dużą ilość składników w rodzaju materiałów zwykle stosowanych przy wytopianiu cynku w piecu szybowym, to właściwości takich żużli są określane zasadniczo przez stosunek zawartości ich głównych składników (tj. tlenku żelaza, wapna i krzemionki). Jakkolwiek należy z pewnych względów liczyć się ze zwiększeniem zawartości w żużlach tlenku glinu, to zmiany stosunkowo małych zawartości w nich innych tlenków (MnO , MgO itp.) posiadają zwykle małe znaczenie.

Żużle, wytworzone sposobem według wynalazku, wyróżniają się stosunkowo dużą zawartością tlenku żelaza; zawierają one zwykle 45–62% FeO , 10–16% CaO , 15–22% SiO_2 , 1–15%, a w szczególności 3–7% Al_2O_3 , przy czym zawartość innych tlenków nie posiada większego znaczenia. Jednak ze względów praktycznych zakres składu chemicznego żużli jest lepiej określać nie ze względu na stosunkową zawartość głównych składników, (co będzie omówione później), lecz w celu wyjaśnienia mechanizmu fizyko-chemicznego stanowiącego podstawę sposobu według wynalazku. Można stwierdzić, że cechą charakterystyczną takiego składu chemicznego żużli jest to, że początkowa faza stała, tworząca się podczas chłodzenia roztopionych żużli, zawiera tlenek żelaza, a nie zawiera krzemionki. Ta faza początkowa może zawierać nie stechiometryczny tlenek żelaza (FeO) lub glinian żelaza ($FeAl_2O_4$).

Inną cechą charakterystyczną żużli jest ich stosunkowo wysoka temperatura topnienia. Przy wytopianiu cynku w piecu szybowym jest pożądane wyeliminowanie zawartości cynku z żużli możliwie całkowicie bez redukcji zawartości w nich tlenku żelaza do postaci żelaza metalicznego i bez niekorzystnego zwiększania ilości koksu, używanego w procesie otrzymywania cynku. Stwierdzono przy tym, że uzyskuje się to lepiej, gdy żużle posiadają wysoką temperaturę topnienia, szczególnie jako kryterium przyjmuje się, że temperatura, w której topi się większość, lecz nie wszystkie rodzaje żużli, musi być wysoka. Temperaturę całkowitego topnienia żużli określa się zwykle w ten sposób, że przy chłodzeniu roztopionych żużli, poniżej tej temperatury winna tworzyć się faza stała o składzie chemicznym innym, niż skład żużli

ciekłych. Gdy skład chemiczny wytworzonej stałej fazy żużli nie jest taki sam, jak skład żużli ciekłych, to dalsze chłodzenie żużli przy temperaturze umiarkowanej powoduje tworzenie się znacznej ilości stałych żużli skrzepniętych. O ile żużle zawierają stosunkowo mało tlenku glinu (np. w ilości nie przekraczającej 8–10%), to początkową fazą stałą jest nie stechiometryczny tlenek żelaza, który jest przeważającym elementem ciekłych żużli, wskutek tego temperatura całkowitego roztopienia żużli stanowi odpowiednie kryterium. Przy żużlach o nieco większej zawartości tlenku glinu pierwotną fazą może być glinian żelaza ($FeAl_2O_4$), która zawiera tlenek glinu jako jej główny składnik, jakkolwiek ten tlenek jest mniej ważnym składnikiem żużli.

Ochładzając żużle poniżej temperatury, w której glinian żelaza zaczyna pierwszy wydzielać się, tworząc tylko małą dalszą ilość tej fazy, aż osiągnie się temperaturę, w której zaczyna wydzielać się nie stechiometryczny tlenek żelaza i dalsze chłodzenie powoduje szybko tworzenie się większej ilości nie stechiometrycznego tlenku żelaza. Według wynalazku temperatura, w której zaczyna wydzielać się ten tlenek żelaza stanowi rzeczywiste kryterium do określania najwyższej temperatury skutecznego zetknięcia się żużli z gazami redukcyjnymi w garze pieca. Im wyższa ta temperatura, tym bardziej można wyeliminować zawartość cynku w żużlach.

Zachowanie się żużli w piecu szybowym do wytopiania cynku, przy jednakowych innych warunkach, jest takie, że ilość cynku pozostającego w żużlach jest w znacznym stopniu zależna od temperatury topnienia żużli. Również obecność w żużlach tlenku cynku obniża temperaturę topnienia żużli w porównaniu z temperaturą topnienia żużli, nie zawierających cynku. W tym przypadku rzeczywista temperatura topnienia jest taka, w której rozpoczyna się wydzielanie nie stechiometrycznego tlenku żelaza. Skład chemiczny żużli może być regulowany bezpośrednio tylko pod względem innych składników niż tlenek cynku i takie wstępne określenie składu chemicznego może dotyczyć żużli nie zawierających cynku. Im niższa jest temperatura topnienia żużli nie zawierających cynku, tym więcej tlenku cynku będzie zawarte w wytwarzanych żużlach, a więc tym niższa jest temperatura topnienia wytwarzanych żużli w porównaniu z temperaturą żużli wolnych od zawartości cynku. Wobec powyższego, gdy temperatura topnienia żużli nie zawierających

cynku jest wysoka, np. 1280°C, to wytwarzane żużle zawierają mało cynku, a ich temperatura topnienia nie przekracza 1280°C. Gdy temperatura topnienia żużli nie zawierających cynku obniża się, wówczas temperatura topnienia wytwarzanych żużli zostaje obniżona wskutek zawartego w nich tlenku cynku, a więc temperatura topnienia żużli osiąga wartość, w której obniży się rozpuszczalność tlenku cynku w żużlach. Temperaturę topnienia ustala się taką, aby nastąpiło zwiększenie zdolności żużli polegającej na zatrzymaniu tej dodatkowej ilości tlenku cynku przy zetknięciu się z gazami redukcyjnymi. Zatem gdy temperatura topnienia żużli nie zawierających cynku zostaje obniżona poniżej temperatury krytycznej, zawartość cynku w wytwarzanych żużlach nagle wzrasta do dużej wartości. Ta temperatura krytyczna wynosi około 1200°C. Jedną z cech charakterystycznych wynalazku jest to, że główne składniki tworzące żużle (FeO , CaO , SiO_2), zawarte we wsadzie pieca szybowego, są takie, iż tworzą żużle nie zawierające cynku, posiadają temperaturę topnienia co najmniej 1200°C, lecz przekraczają temperatury 1320°C, a najkorzystniej zawartą w zakresie 1240—1280°C.

Gdy materiały wsadowe do wytapiania cynku w piecu szybowym zawierają tylko małą ilość ołowiu, wówczas ołów ulega całkowicie ulatnieniu się. Gdy zawartość ołowiu jest większa, wówczas pewna ilość metalicznego ołowiu odpycha z dna pieca z żużłami. Przy wysokiej temperaturze, panującej w dolnych strefach pieca, ołów metaliczny reaguje ze składnikami siarkowymi, takimi jak siarczki żelaza, tworząc pary siarczku ołowiu. Gdy materiały wsadowe zawierają tylko niedużo żelaza, to pewna ilość powstających par siarczku ołowiu uchodzi wraz z gazami piecowymi i reaguje z parami cynku, tworząc siarczki cynku. Następuje w wyniku strata cynku i utrudnienie zabiegu skraplania cynku. Żużle według wynalazku, bogate w zawartość tlenku żelaza, wykazują stosunkowo dużą rozpuszczalność siarczku żelaza i przeto wykazują one mniejszą skłonność do tworzenia siarczku w temperaturze żużli, wynoszącej około 1300°C. Pary siarczku ołowiu, które tworzą się przy uchodzeniu par do góry w piecu przy chłodzeniu od wysokiej temperatury topnienia żużli do około 1150°C, reagują z tlenkiem żelaza i tlenkiem węgla, tworząc pary metalicznego ołowiu, dwutlenek węgla i siarczki żelaza, łatwo rozpuszczalny w żużlach, bogatych w zawartość tlenku żelaza.

Jak wspomniano wyżej jest często korzystne włączenie wszystkich, tworzących żużle materiałów do materiałów wsadowych przed ich prażeniem lub spiekaniem. Gdy jako materiał zawierający cynk stosuje się koncentraty siarczki ołowiu i cynku, poddawanych spiekaniu i prażeniu przy dużym dodatku kamienia wapiennego, potrzebnego do tworzenia żużli o dużej zawartości wapna, wówczas jest trudno całkowicie wyeliminować zawartość siarki, ponieważ pozostałości siarkowe są trwale związane w postaci siarczanu wapnia. Stwierdzone, że gdy koncentraty cynkowo-ołowiane są prażone ze stosunkowo małym dodatkiem kamienia wapiennego, potrzebnego do tworzenia żużli według wynalazku, wówczas siarka może być prawie całkowicie wyeliminowana.

W tym przypadku uzyskuje się według wynalazku dodatkowo prócz wymienionych przedtem korzyści jeszcze i te korzyści, że zapobiega się uchodzeniu siarki, wprowadzanej do pieca szybowego przy wytapianiu cynku, w gazach piecowych w postaci siarczku ołowiu. Inną zaletą jest to, że do pieca wprowadza się mniej siarki, niż według dotychczas znanych sposobów.

Zakres składu chemicznego żużli według wynalazku, w których tlenek żelaza stanowi składnik przeważający, może to być wygodnie przedstawiony graficznie w postaci wykresów, uwidocznionych na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia zakres składu chemicznego żużli według wynalazku, zawierających mniej niż 5% Al_2O_3 , fig. 2 — ograniczony zakres składu chemicznego żużli, zawierających 10% Al_2O_3 , a fig. 3 — ograniczony zakres składu żużli zawierających 15% Al_2O_3 .

Pole wieloboczne na tych wykresach przedstawia graficznie zakres, w którym mieści się stosunek wagowy zawartości wapna i krzemionki do zawartości tlenku żelaza w żużlach, wytwarzanych według wynalazku.

Sześć ograniczających linii pola wielobocznego przedstawionych na fig. 1 wskazują limity stosunków wagowych tlenków i odpowiednio skład żużli, w których zawartość glinki nie przekracza 5%. Te sześć linii ograniczających odpowiada następującym sześciu nierównościom:

$$\text{CaO/FeO} > 0,07$$

$$(\text{SiO}_2 - \text{CaO})/\text{FeO} < 0,22$$

$$\text{SiO}_2/\text{FeO} < 0,54$$

$$(\text{CaO} + \text{SiO}_2)/\text{FeO} < 0,90$$

$$\text{CaO/SiO}_2 < 1,25$$

$$\text{SiO}_2/\text{FeO} > 0,18.$$

Stwierdzono, że krzemionka zawarta we wsadzie piecowym wynosi wagowo 0,18—0,54 razy zawartości tlenku żelaza przy zawartości wapna równej co najmniej 0,07-krotnej zawartości tlenku żelaza we wsadzie, lecz nie większej niż 1,25-krotna ilość krzemionki. Wartość stosunku krzemionki do tlenku żelaza nie może przekraczać wartości stosunku wapna do tlenku żelaza przy stosunku większym niż 0,22. Suma ilości wapna i krzemionki nie może być większa niż 0,9-krotna ilość tlenku żelaza.

Żądany skład chemiczny żużli osiąga się przez regulowanie całkowitej zawartości w nich trzech głównych składników (tlenku żelaza, wapna i krzemionki) w materiałach obejmujących popiół koksu. Ich stosunek wagowy znajduje się w podanych granicach lub leży w ograniczonym polu wykresu według fig. 1, określonym liniami stosunków wagowych składowych tlenków.

Stosunek ograniczający CaO/FeO (większy niż 0,07) jest określony przez stwierdzenie, że przy stosunkach większych niż 0,07 dodatek wapna jest korzystny ze względu na podniesienie temperatury topnienia żużli oraz na zwiększenie ich zdolności pochłaniania siarki.

Ograniczający stosunek $(\text{SiO}_2 - \text{CaO})/\text{FeO}$ (mniejszy niż 0,22) jest korzystny, ponieważ zaczynając z dowolnego punktu wzdłuż tej linii ograniczającej zastąpienie CaO przez SiO_2 powoduje nagły spadek temperatury topnienia żużli.

Stosunek SiO_2/FeO (mniejszy niż 0,54) określa limit jaki należy osiągnąć przez dodatek tlenku żelaza i wapna, gdy przetwarzane materiały zawierające cynk są stosunkowo bogate w zawartość krzemionki. Mniejszy stosunek SiO_2/FeO (większy niż 0,18) jest określony przez stwierdzenie, że pewna ilość krzemionki jest potrzebna podczas spiekania materiałów wsadowych, nie zawierających materiałów węglistych w celu polepszenia zabiegów spiekania.

Stosunek $(\text{CaO} + \text{SiO}_2)/\text{FeO}$ (mniejszy niż 0,90) określa limit, który należy osiągnąć przez dodatek tlenku żelaza, gdy przetwarzane materiały zawierające cynk zawierają zbyt dużo wapna i krzemionki w porównaniu z zawartością w nich tlenku żelaza.

Stosunek CaO/SiO_2 (mniejszy niż 1,25) określa w przybliżeniu linia ograniczająca fazy nie stechiometrycznego tlenku żelaza.

W określonym zakresie składu chemicznego żużli jednoczesny jednakowy wzrost stosunków CaO/FeO i SiO_2/FeO powoduje stosunkowo wolny spadek temperatury topnienia żużli i zmniejszenie ich zdolności pochłaniania siarki.

Najlepsze wyniki uzyskuje się przy stosowaniu żużli bogatych w zawartość tlenku żelaza i mających mniejszą zawartość wapna, jednak nie mniejszą, niż zawartość krzemionki. Na przykład uzyskuje się żużle o korzystnym składzie chemicznym przy stosunku CaO/FeO , równym około 0,19, i stosunku SiO_2/FeO , równym około 0,24.

Ogólnie biorąc, winien być zachowany kompromis pomiędzy żądanym składem chemicznym żużli a zapobieżeniem niewłaściwego zwiększania ich ciężaru. W szczególnym przypadku, gdy przerabiane materiały zawierają dużo krzemionki, niska wartość stosunku SiO_2/FeO może być uzyskana tylko przez dodanie bardzo dużej ilości tlenku żelaza.

Gdy tlenek żelaza pochodzi z piritów zawartych w materiałach wsadowych, wytwarzających tlenek żelaza przenikający do żużli, wówczas jest oczywiście szczególnie korzystne, gdy takie piryty zawierają również pewną ilość ołowiu i cynku. Jedną z cech wynalazku jest możliwość używania bogatych w żelazo rud siarczkowych, zawierających stosunkowo mało cynku i ołowiu.

Żużle stosowane według znanych sposobów zawierają zwykle około 3—7% tlenku glinu, natomiast w żużlach wytwarzanych według wynalazku nie zachodzi specjalna potrzeba zwiększenia zawartości tego tlenku ponad 5%, ponieważ wspomniane wyżej linie ograniczające na wykresach oraz wymienione stosunki wagowe tlenków wskazują, że żużle mogą posiadać małą zawartość tlenku glinu. W żużlach o małej zawartości tlenku glinu nie stechiometryczny tlenek żelaza stanowi pierwszą wydzielającą się fazę, a zwiększenie zawartości tego tlenku powoduje obniżenie temperatury całkowitego roztopienia żużli. Ze względu na wpływ zawartości tlenku glinu na temperaturę topnienia, żużle według wynalazku zawierające 5—10% Al_2O_3 są mniej korzystne. W celu zapewnienia dobrego odzyskania cynku z żużli o stosunkowo dużej zawartości tlenku glinu należy przestrzegać następujących stosunków wagowych tlenków:

$$(\text{SiO}_2 - \text{CaO})/\text{FeO} < 0,22 - 0,01 \text{ (X-5) i}$$

$$(\text{SiO}_2 + \text{CaO})/\text{FeO} < 0,90 - 0,02 \text{ (X-5)}$$

gdzie $X = \% \text{Al}_2\text{O}_3$ w żużlach. Takie warunki stosuje się tylko wówczas, gdy X równa się 5—10%. Pole wieloboczne na fig. 2 przedstawia obszar korzystnego składu chemicznego żużli, gdy zawartość w nich tlenku glinu wynosi około 10%. W żużlach o zawartości tlenku glinu w granicach od 5 do 10% obszar korzystnego

składu chemicznego żużli jest przesunięty do wewnątrz od linii ograniczających w stosunku do zwiększenia zawartości w żużlach tlenku glinu z 5 do 10%.

Gdy przy chłodzeniu zawartość tlenku glinu w żużlach wzrasta ponad 10%, to przy wydzielaniu się glinianu żelaza w początkowej stałej fazie oraz nie stechiometrycznego tlenku żelaza jako drugiej stałej fazy, temperatura wydzielania tlenku żelaza, (który jak wyjaśniono wyżej stanowi kryterium do określania najwyższej temperatury, w której następuje wzajemne oddziaływanie żużli i gazów redukcyjnych) nie oddziałując w znacznym stopniu na zwiększenie zawartości tlenku glinu ponad 10%. W następstwie można stwierdzić, że jak długo chodzi o wyeliminowanie zawartości cynku w żużlach zakres ich składu chemicznego, określony polem wielobocznym na wykresach, jest odpowiedni dla zawartości tlenku glinu od 10 do 15%. Jednak przy zwiększaniu zawartości w żużlach tlenku glinu temperatura wydzielania się glinianu żelaza wzrasta, co jest związane z trudnością równomiernego spuszczenia żużli z pieca.

Takie wydzielanie się glinianu żelaza w niewłaściwie wysokiej temperaturze odczuwa się szczególnie w obszarze pola według fig. 2, przedstawiającym małą zawartość wapna i dużą zawartość żelaza w żużlach. W celu zapewnienia dobrego eliminowania zawartości cynku w żużlach i jednocześnie równomiernego spustu żużli korzystnie jest, aby zawartość w żużlach tlenku glinu nie przekraczała znacznie 10%. Jednak gdy zachodzi potrzeba prowadzenia procesu przy większej zawartości tlenku glinu, wówczas można uniknąć konieczności stosowania niewłaściwie wysokiej temperatury całkowitego roztopienia żużli przez zastosowanie dla żużli zawierających 10—15% Al_2O_3 dalszego ograniczania (dodatkowo do określonych przez nierówności, przedstawione graficznie na wykresach):

$$CaO/FeO > 0,07 + 0,05 (Y-10),$$

gdzie $Y = \% Al_2O_3$ w żużlach (fig. 3). Żużli zawierających więcej niż 15% tlenku glinu nie należy używać.

Niżej podane przykłady przedstawiają różne możliwości zastosowania praktycznego wynalazku.

Przykład 1.

100 części koncentratów siarczkowych, zawierających 52,0% cynku, 10% żelaza, 3,0% krzemionki, 0,5% wapna, 0,5% tlenku glinu, 1,0% ołowiu, 32,0% siarki i 1,0% innych metali nie-

lotnych, jak tlenków magnezu i manganu, poddano prażeniu spiekającemu. Następnie przy dodaniu do spieczonego materiału 3,0 części wapna i 55 części koksu załadowano je do pieca szybowego. Koks zawiera 10% popiołu o zawartości 3,6% wapna, 20,0% tlenku żelaza obliczonego jako FeO , 25,5% tlenku glinu i 40,0% krzemionki.

Uzyskano żużle o następującym składzie chemicznym:

	z koncentratów	z wapna	z popiołu koksu	razem
FeO	12,9	—	1,1	14,0
SiO_2	3,0	—	2,2	5,2
CaO	0,5	3,0	0,2	3,7
Al_2O_3	0,5	—	1,4	1,9
inne	1,0	—	0,6	1,6
Razem	17,9	3,0	5,5	26,4

$$SiO_2/FeO = 0,37$$

$$CaO/FeO = 0,26$$

Powyższe żużle zawierają 4,0% tlenku cynku (3,2% Zn), a ich całkowity ciężar wynosi 27,5 części (na 100 części koncentratów), zawierających 0,9 części cynku (przedstawia to 1,7% pierwotnych 52 części cynku, zawartego w koncentratkach). Żużle zawierają 51% FeO , 19% SiO_2 , 13,5% CaO i 7% Al_2O_3 .

Przykład 2.

10 części koncentratów siarczkowych, zawierających 40,0% cynku, 7,0% żelaza, 4,0% krzemionki, 1,0% wapna, 0,5% tlenku glinu, 17,0% ołowiu i 29,0% siarki poddano prażeniu spiekającemu przy dodatku 15 części porytu, zawierającego 46% żelaza oraz 6% części kamienia wapiennego, zawierającego 52% CaO . Materiał prażony z dodatkiem 45 części koksu o 10% zawartości popiołu i składzie chemicznym według przykładu 1, został załadowany do pieca szybowego. Uzyskano żużle o następującym składzie chemicznym:

	z koncentratów	z porytu	z wapna	z popiołu koksu	razem
FeO	9,0	8,9	—	0,9	18,8
SiO_2	4,0	—	—	1,8	5,8
CaO	1,0	—	3,1	0,2	4,3
Al_2O_3	0,5	—	—	1,1	1,6
inne	1,5	—	0,2	0,5	2,2
razem	16,0	8,9	3,3	4,5	32,7

$$SiO_2/FeO = 0,31$$

$$CaO/FeO = 0,23$$

Powyższe żuźle zawierają 3,2% tlenku cynku (2,4% Zn), a ich ciężar całkowity wynosi 33,8 części na 100 części koncentratów. Zawierają one 56% FeO, 17% SiO₂, 12,7% CaO i 5% Al₂O₃.

Przykład 3.

100 części koncentratów siarczkowych, zawierających 28% cynku, 31% ołowiu, 23% siarki, 8% krzemionki, 2% wapna, 1% tlenku glinu i 4% żelaza poddano prażeniu spiekającemu z dodatkiem piritu w ilości, zawierającej 12 części żelaza. Następnie otrzymane materiały prażone z dodatkiem kamienia wapiennego (zawierającego 5 części wapna) i 33 części koksu zawierającego 10% popiołu o składzie chemicznym, jak w przykładzie 1, zostały załadowane do pieca szybowego. Otrzymano następujące żuźle:

	z koncentratów	z wapna	z piritu	z popiołu koksu	razem
FeO	5,1	—	15,4	0,7	21,2
SiO ₂	8,0	—	—	1,3	9,3
CaO	2,0	5,0	—	0,1	7,1
Al ₂ O ₃	1,0	—	—	0,8	1,8
inne	4,0	—	—	0,4	4,4
razem	20,1	15,4	5,0	3,3	43,8

$$\text{SiO}_2/\text{FeO} = 0,44$$

$$\text{CaO}/\text{FeO} = 0,33$$

Powyższe żuźle zawierają 5,0% tlenku cynku (4,0% Zn), a ich całkowity ciężar wynosi 46,1 części na 100 części koncentratów. Składają się one z 48% FeO, 20% SiO₂, 15,4% CaO i 4% Al₂O₃.

Przykład 4.

100 części koncentratu ołowiowo-cynkowego, zawierającego (jak w przykładzie 3) 28% cynku, 31% ołowiu, 23% siarki, 8% krzemu, 2% wapna, 1% tlenku glinu i 4% żelaza z dodatkiem piritu, obejmującego siarczki ołowiu i cynku o zawartości 36% żelaza, 8% cynku, 4% ołowiu i 2% krzemionki zostało poddane prażeniu spiekającemu przy dodatku 80 części piritu. Następnie wyprażony materiał przy dodatku 6 części wapna i 40 części koksu zawierającego 10% popiołu o składzie chemicznym, jak w przykładzie 1, został załadowany do pieca szybowego.

Wytworzone żuźle zawierały:

	z koncentratów	z piritu	z wapna	z popiołu koksu	razem
FeO	5,1	37,1	—	0,8	43,0
SiO ₂	8,0	1,6	—	1,6	11,2
CaO	2,0	—	6,0	0,1	8,1
Al ₂ O ₃	1,0	—	—	1,0	2,0
inne	4,0	—	—	0,5	4,5
razem	20,1	38,7	6,0	4,0	68,8

$$\text{SiO}_2/\text{FeO} = 0,26$$

$$\text{CaO}/\text{FeO} = 0,19$$

Żuźle zawierają 2,5% tlenku cynku (2,0% Zn), a ich całkowity ciężar wynosi 70,6 części. Zawierają one 61% FeO, 16% SiO₂, 11,5% CaO i 3% Al₂O₃.

Koncentraty z przykładu 1 wymagały według znanych sposobów znacznego dodatku wapna i krzemionki. Na przykład do prażonych materiałów, stanowiących 100 części tych koncentratów, należało dodać 20 części wapna i 16 części krzemionki, a ilość wytworzonych żużli wynosiłaby 60 części, zawierających 14 części FeO, 21 części CaO i 21 części SiO₂. Ciężar takich żużli byłby dwukrotnie większy niż żużli według przykładu 1.

Przy użyciu koncentratów podanych w przykładzie 2 należałoby według znanych sposobów do 100 części koncentratów dodać przy prażeniu 26 części kamienia wapiennego, zawierającego 52% CaO oraz 90 części krzemionki. Ze 100 części takich koncentratów można byłoby otrzymać 43,8 części żużli, zawierających 9,9 części FeO, 14,7 części CaO i 14,8 części krzemionki. Ciężar żużli, wytworzonych według wynalazku, jest mniejszy niż ciężar żużli, wytworzonych w znany dotychczasowy sposób. Ponadto przy przerobie takich koncentratów zawierających ołów uzyskuje się lepszą skuteczność skraplania par, niż według sposobów dotychczasowych.

Koncentraty z przykładu 3 mogłyby być roztopione w znany sposób z dodatkiem nieco większej ilości wapna, niż zastosowano w przykładzie 3 i bez dodatku piritu. Ciężar żużli wytworzonych w znany sposób mógłby być mniejszy niż ciężar żużli według przykładu 3, lecz przy stosowaniu wsadu o większej zawartości ołowiu uzyskuje się według znanych sposobów gorszą skuteczność skraplania, niż według przykładu 3.

Przykład 4 ilustruje jak sposób według wynalazku może być stosowany do przeróbki materiałów żelazistych, zawierających cynk i ołów w ilości zbyt małej, aby materiały takie nadawały się do ekonomicznej przeróbki.

Z powyższego widać, że gdy żelazo, jak zwykle, stanowi główny składnik tworzący żużle materiałów zawierających cynk, wynalazek umożliwia wytwarzanie właściwych żużli przy nieznacznym tylko dodatku materiałów tworzących żużle, jak wapno, a zatem wytwarzanie żużli w mniejszej ilości, niż to było możliwe dotychczas. Do materiałów zawierających cynk a ubogich w żelazo, dodaje się według wynalazku żelazo w postaci pirytów, które mogą zawierać cynk lub ołów lub też obydwa te metale. Podczas przeróbki mieszaniny materiałów zawierających cynk i ołów siarczek ołowiu ulatnia się mniej, przeto skuteczność skraplania jest znacznie lepsza, niż według znanych dotychczas sposobów, co jest inną cechą wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytapiania cynku w piecu szybowym z tlenków, zawierających cynk i składających się w większej części z tlenku żelaza, wapna i krzemionki, znamienny tym, że dobiera się zawartość w materiałach wsadowych tlenku żelaza (obliczonego jako FeO), wapna i krzemionki o takim wzajemnym stosunku, aby roztopione żużle, wytworzone podczas topienia i wypływające z pieca, posiadały skład chemiczny, przedstawiony graficznie za pomocą pola wielobocznego na fig. 1.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zawartość tlenku glinu w materiałach wsadowych dobiera się tak, aby wytwarzane żużle zawierały go w ilości nie przekraczającej około 5%.
3. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do materiałów wsadowych o takiej zawartości tlenku glinu, iż żużle zawierają 5—10% Al_2O_3 , znamienny tym, że skład chemiczny żużli, przedstawiony graficznie przez pole wieloboczne na fig. 1, stopniowo przesuwają się do wewnątrz zbliżając się do składu chemicznego, przedstawionego wykresem graficznym na fig. 2.
4. Sposób wytapiania cynku w piecu szybowym z tlenków, zawierających cynk, z odprowadzaniem roztopionych żużli, składających się w większej części z tlenku żelaza, wapna i krzemionki oraz zawierających cynk, odzyskany z gazów piecowych, według zastrz. 1, znamienny tym, że zawartość w materiałach wsadowych krzemionki dobiera się w ilości wagowo, wynoszącej od 0,18 do 0,54-krotnej ilości tlenku żelaza (obliczonego jako FeO), a zawartość wapna co najmniej w ilości, równej 0,07-krotnej ilości tlenku żelaza, lecz nie większej niż 1,25-krotna ilość zawartości krzemionki, przy czym stosunek zawartości w żużlach krzemionki do zawartości tlenku żelaza nie przekracza stosunku wapna do tlenku żelaza więcej niż o 0,22, a łączna ilość wapna i krzemionki nie jest większa niż 0,9-krotna ilość zawartości tlenku żelaza.
5. Sposób wytapiania cynku w piecu szybowym z tlenków, zawierających cynk, ze stałym odprowadzaniem roztopionych żużli, składających się przeważnie z tlenku żelaza, wapna i krzemionki oraz cynku, odzyskanego z gazów piecowych, według zastrz. 1, znamienny tym, że w materiałach wsadowych dobiera się taki stosunek wzajemny tlenku żelaza (obliczonego jako FeO), wapna i krzemionki, aby roztopione żużle, tworzące się podczas przetapiania materiałów i wypływające z pieca, posiadały skład chemiczny, według którego stosunki wagowe tlenku żelaza, wapna i krzemionki były określone następującymi sześcioma nierównościami:

$$\begin{aligned} \text{CaO/FeO} &> 0,07 \\ (\text{SiO}_2 - \text{CaO})/\text{FeO} &< 0,22 \\ \text{SiO}_2/\text{FeO} &< 0,54 \\ (\text{CaO} + \text{SiO}_2)/\text{FeO} &< 0,90 \\ \text{CaO/SiO}_2 &< 1,25 \\ \text{SiO}_2/\text{FeO} &> 0,18 \end{aligned}$$
6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że zawartość tlenku glinu w materiałach wsadowych dobiera się tak, aby żużle zawierały tlenek glinu w ilości do około 5%, lecz nie przekraczającej 5%.
7. Sposób według zastrz. 5, w zastosowaniu do materiałów wsadowych o takim składzie, że tworzące się żużle zawierają około 5 do 10% Al_2O_3 , znamienny tym, że stosuje się takie materiały wsadowe, aby wagowe stosunki wzajemne tlenku żelaza, wapna i krzemionki w żużlach były ograniczone następującymi nierównościami:

$$\begin{aligned} (\text{SiO}_2 - \text{CaO})/\text{FeO} &< 0,22 - 0,01 (X-5) \text{ i} \\ (\text{SiO}_2 + \text{CaO})/\text{FeO} &< 0,90 - 0,02 (X-5), \end{aligned}$$
 gdzie X oznacza zawartość procentową w żużlach tlenku glinu.

8. Sposób według zastrz. 5, w zastosowaniu do materiałów wsadowych o zawartości 10—15% tlenku glinu, znamienny tym, że materiały wsadowe dobiera się tak, aby stosunki wagowe tlenku żelaza wapna i krzemionki w żużlach były ograniczone następującymi nierównościami:

$$(\text{SiO}_2 - \text{CaO})/\text{FeO} < 0,17$$

$$(\text{SiO}_2 + \text{CaO})/\text{FeO} < 0,80 \text{ i}$$

$$\text{CaO}/\text{FeO} > 0,7 + 0,05 (Y-10),$$

gdzie Y oznacza zawartość procentową tlenku glinu w żużlach.

9. Sposób wytapiania cynku w piecu szybowym z tlenków, zawierających cynk, z odprowadzaniem roztopionych żużli, składających się przeważnie z tlenku żelaza, wapna i krzemionki oraz zawierających cynk, odzyskany z gazów piecowych, według zastrz. 1, znamienny tym, że zawarte w materiałach wsadowych składniki tworzące

żuźle dobiera się tak, aby wytworzone żuźle wolne od zawartości cynku posiadały temperaturę topnienia, w granicach od 1200 do 1320°C, w których zawartość tlenku żelaza (obliczonego jako FeO) wynosi 45—62%, wapna 10—16% i krzemionki 15—22%, przy czym roztopione żuźle zawierają 1—15% tlenku glinu, zależnie od jego zawartości w materiałach wsadowych.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że zawartość tlenku glinu w materiałach wsadowych dobiera się tak, aby roztopione żuźle zawierały 3—7% Al_2O_3 , nie zawierały cynku, a ich temperatura topnienia wynosiła 1240—1280°C.

The National Smelting
Company Limited

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik,
rzecznik patentowy

