

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60 092

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.VII.1966 (P 115 570)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.V.1970

Kl. 40 a, 19/08

MKP C 22 b 19/08

UKD 669.531.4

Współtwórcy wynalazku: doc. dr inż. Henryk Fik, prof. dr inż. Aleksander Krupkowski, mgr inż. Karol Rzyman, mgr inż. Zdzisław Radzikowski

Właściciel patentu: Biuro Projektów Przemysłu Metali Nieżelaznych „Bi-promet”, Katowice (Polska)

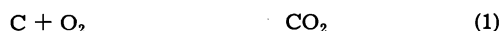
Sposób redukcji rud cynkowo-ołowiowych w piecu szybowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób redukcji rud cynkowo-ołowiowych w piecu szybowym znanej konstrukcji do równoczesnej produkcji cynku i ołowiu.

W istniejących piecach szybowych do równoczesnej produkcji cynku i ołowiu zasada procesu polega na tym, że piec zasypuje się od góry spiekami cynkowo-ołowiowym, koksem podgrzanym do 800°C i wapnem palonym. Od spodu szybu pieca wdmuchuje się dyszami powietrze podgrzane do 500—800°C. W miejscu spieku można również stosować brykiety lub granulki, w skład których wchodzi tlenki cynku i ołowiu, a koks i wapno może być dodawane do brykietów względnie granulek lub odrębnie.

Powietrze spawa w rejonie dysz koks według reakcji:

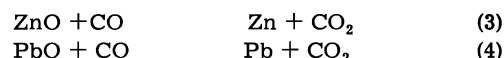


Wytworzony CO_2 reaguje z C niespalonego koks:



Tlenek węgla wchodzi w reakcję z niektórymi tlenkami metali, redukując je. Główne reakcje redukcji rud cynkowo-ołowiowych zachodzących w piecu szybowym są następujące:

2



Otrzymany w ten sposób ołów sływa wraz z żużlem do kotliny pieca, natomiast pary cynku uchodzą wraz z gazami redukcyjnymi ku górze, a stamtąd do kondensatora, w którym się je skrapla. W górnych rejonach szybu pieca istnieje niebezpieczeństwo, że reakcja (3) może przechodzić w odwrotnym kierunku to znaczy, że pary cynku mogą być częściowo lub całkowicie utlenione dwutlenkiem węgla, o ile temperatura gazów piecowych spadnie poniżej temperatury reoksydacji par cynku. W warunkach fizyko-chemicznych panujących w piecu szybowym reoksydacja zachodzi w temperaturze 950—1100°C, przy czym jest ona zależna od składu gazów piecowych.

Z analizy fizyko-chemicznej wynika, że gazy piecowe, w momencie wyjścia ze wsadu składającego się ze spieku cynkowo-ołowiowego względnie brykietów lub granulek, do przestrzeni piecowej znajdującej się ponad warstwą wsadu posiada już temperaturę, w której zachodzi wtórne utlenianie par cynku.

Na przykład dla gazu znajdującego się w przestrzeni piecowej ponad warstwą wsadu o składzie: $Zn = 5,9\%$, $CO = 18,3\%$, $CO_2 = 11,3\%$, $N_2 = 64,5\%$ proces wtórnego utleniania par cynku rozpoczyna się już w temperaturze 1067°C a rzeczywista temperatura gazu opuszczająca wsad wynosi około

950°C, stąd jednoznaczny wniosek, że gazy piecowe osiągają temperaturę wtórnego utleniania par cynku jeszcze w warstwie wsadu pieca szybowego, a więc poniżej górnego poziomu wsadu.

W dyszach pieca szybowego, którymi wprowadza się podgrzane powietrze do pieca, gazy piecowe osiągają temperaturę około 1400°C, natomiast w kierunku ku górze, temperatura gazów stopniowo opada na skutek reakcji endotermicznych jak również oddawania ciepła do wsadu i otoczenia.

W chwili wylotu gazów piecowych ze wsadu do przestrzeni ponad wsadem ich temperatura opada do około 940°C. Temperatura ta jest temperaturą przybliżoną, gdyż w momencie załadowania świeżego wsadu będzie ona niższa, natomiast bezpośrednio przed nowym załadunkiem będzie się podwyższała.

Gaz redukcyjny schładzając się osiąga w pewnym momencie temperaturę reoksydacji par cynku i przy dalszym schładzaniu postępuje nieustannie w warstwie wsadu proces utleniania.

Na podstawie obliczeń fizyko-chemicznych stwierdzono, że gdyby proces reoksydacji par cynku przebiegał w warunkach równowagi, wówczas utleniłoby się około 65% par Zn przy czym wtedy tlenek Zn wraca częściowo do wsadu, działającego jako filtr, a częściowo uchodzi wraz z pozostałymi gazami do kondensatora, w którym na skutek gwałtownego schłodzenia gazu następuje skroplenie par cynku.

Na skutek przechodzenia części ZnO do kondensatora, efekt kondensacji zmniejsza się, gdyż tlenek okłuduje część płynnego metalu, tworząc zgary, zawierające zarówno cynk metaliczny, jak i ołów. Z tego powodu istnieje konieczność uzupełnienia ołowiu, spełniającego rolę medium, kondensującego pary cynku w kondensatorze.

Należy nadmienić, że w piecu szybowym istnieją korzystne warunki do wytworzenia się równowagi tak, iż ilość utlenionych par cynku będzie zbliżona do ilości teoretycznie obliczonych. Zakładając zatem, że w praktyce ilość utlenionych par metalu w warstwie wsadu wyniesie około 50% skład gazu przed zajęciem reoksydacji będzie następujący: Zn gazowy = 7,5—9,0%, CO = 15,8—18,3%, CO₂ = 13,8—14,3%, Zn = reszta. Z powyższego wynika, że efekt pracy pieca szybowego jest w poważnym stopniu pomniejszony wskutek zjawiska reoksydacji par cynku.

Wadę powyższą usuwa sposób według wynalazku, polegający na wdmuchiowaniu zimnego lub zagrzanego powietrza lub powietrza wzbogaconego w tlen względnie tlenu do warstwy wsadu na takim poziomie, w którym gazy mają temperaturę jeszcze nieznacznie wyższą od temperatury wtórnego utleniania par cynku. Poziom, na którym należy wdmuchiwać powietrze względnie powietrze wzbogacone lub tlen zależy od fizycznych i chemicznych własności wsadu, lecz ostatecznie zależy przede wszystkim od składu gazów piecowych i ich temperatury. Zatem poziom wdmuchiwania powietrza lub powietrza wzbogaconego względnie tlenu można łatwo określić następującymi sposobami:

a) należy na kilku poziomach pobrać analizę gazu piecowego i pomierzyć temperaturę, pamiętając o tym, że istnieje następująca zależność stałej równowagi:

$$K_p = \frac{P_{Zn}^2 \cdot P_{CO_2}}{P_{CO}} \text{ od temperatury.}$$

temp. / °C /	925	/ 1025	/ 1075	/ 1125
K _p	0,60.10 ⁻²	0,23.10 ⁻¹	0,43.10 ⁻²	0,74.10 ⁻¹

O ile zmierzona zostanie temperatura gazów piecowych na niskim poziomie pieca i zanalizowany zostanie skład gazów piecowych na tymże poziomie to okaże się, że obliczona wartość

$$K = \frac{P_{Zn}^2 \cdot P_{CO_2}}{P_{CO}} \text{ będzie mniejsza niż stała równo-}$$

wagi K_p odpowiadająca danej temperaturze. Im wyżej tym różnica pomiędzy K i K_p będzie się zmniejszać, aż osiągnięty zostanie poziom, na którym analiza gazów będzie taka, iż obliczona według niej wartość K będzie się równała wartości K_p dla temperatury panującej na tym poziomie, to będzie poziom odpowiadający stanowi równowagi.

Począwszy od tego poziomu ku górze będzie miała miejsce reoksydacja par cynku. Zatem poziom dodatkowy winien zostać zlokalizowany 0,1 do 0,5 metra poniżej poziomu początku reoksydacji par cynku. Dodatkowy dmuch można wprowadzić na jednym lub kilku poziomach, jednakże z tym zastrzeżeniem, aby poziom najniższy przypadał 0,1 do 0,5 m poniżej poziomu początku reoksydacji par cynku.

b) Metodą izotopów znaczonych można określić poziom, w którym ma miejsce początek reoksydacji par cynku,

c) Z dużą dokładnością można również poziom dodatkowego dmuchu określić tylko na podstawie pomiaru temperatury gazów piecowych, mianowicie winien on mieć miejsce na poziomie, na którym temperatura gazów wynosi 1030—1060°C.

W wyniku tego spala się część CO, zawartego w gazach redukcyjnych i część koksu, tak, iż temperatura gazu nie opadnie poniżej temperatury reoksydacji a zatem w warstwie wsadu nie nastąpi utlenienie par cynku.

Na poziomie dodatkowego dmuchu temperatura może się lokalnie tak silnie podnieść, że istnieje niebezpieczeństwo nadtopienia spieku z tendencją do zawisania. W takim wypadku należy ograniczyć dodatkowy dmuch do bezpiecznej ilości.

W normalnych warunkach ilość dodatkowego dmuchu waha się w granicach 2—15% od ilości dmuchu podawanego przez dysze piecowe, gdy zatem stwierdzone zostaną trudności ruchowe wynikające ze zbyt silnego podniesienia się temperatury spieku, to redukuje się dodatkowy dmuch lub też rozdziela się go na kilka poziomów, z tym, że najniższy poziom dmuchu dodatkowego winien zostać określony na podstawie (a), (b) lub (c).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób redukcji rud cynkowych w piecu szynowym polegający na wprowadzeniu powietrza lub powietrza wzbogaconego w tlen względnie

tlenu do pieca **znamienny tym**, że powietrze lub tlen wprowadza się na poziomie pieca, w którym gaz redukcyjny posiada temperaturę **wyższą** od temperatury reoksydacji par cynku.