

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61258

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 14.VII.1966 (P 115 604)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 10.XII.1970

Kl. 40 a, 19/10

MKP C 22 b, 19/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

UKD 660.531 2/4

Współtwórcy wynalazku: Wilibald Pająk, Jan Cebula, Józef Bigaj, Tadeusz Najmrocki, Adam Tylec, Andrzej Cebo

Właściciel patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy „Bolesław” Przedsiębiorstwo Państwowe, Bukowno k/Olkusza (Polska)

Sposób otrzymywania koncentratu cynkowego z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych, o wysokiej zawartości krzemionki w procesie prętałowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania koncentratu cynkowego z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych o zawartości krzemionki powyżej 20% wagowych i module zasadowości ($\text{CaO} + \text{MgO}$): SiO_2 od 0,2 do 1,0 w procesie prętałowym z dodatkiem reduktora stałego.

Znany sposób otrzymywania koncentratu cynkowego z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych, prowadzi się przeważnie w piecach prętałowych (obrotowych). Wsad cynkonośny stanowi zwykle mieszaninę rudy galmanowej, szlamów z elektrolizy, wypałów z pieców destylacyjnych o muflach poziomych i pionowych, żużla z pieców Dörschla i innych tlenkowych odpadów cynkowo-ołowiowych powstających w procesach otrzymywania cynku metalicznego. Wsad cynkonośny zawiera średnio od 6 do 10% wag. cynku, od 0,5 do 2,0% wagowych ołowiu i kilka procent wagowych siarki. Ziarnistość wsadu wynosi do 20 mm.

Wsad cynkonośny miesza się z węglem reduktorem stanowiącym przeważnie najdrobniejszą frakcję ziarnową powstającą przy produkcji koksu kawałkowego w ilości od 25 do 50% wagowych w stosunku do wagi suchej materiałów cynkonośnych.

Ruda galmanowa posiada przeważnie skład chemiczny: 7,30% wagowych Zn, 0,80% wagowych Pb, 7,47% wagowych Fe, 23,40% wagowych CaO, 12,08% wagowych MgO, 6,60% wagowych SiO_2 , 1,34% wagowych Al_2O_3 , 3,48% wagowych siarki oraz 33% wagowych strat prażenia. Tak przygotowany wsad

2

kieruje się w sposób ciągły do pieca prętałowego. Wsad przesuwają się wzdłuż pieca dzięki jego pochyleniu i ruchowi obrotowemu. Gazy przepływają przez piec dzięki działaniu ssącego wentylatorów umieszczonych za piecem. Ruch gazu i wsadu odbywa się w przeciwnym kierunku. Wsad przesuwając się wzdłuż rozgrzanego pieca ogrzewa się i stopniowo podwyższa swoją temperaturę.

Z punktu widzenia procesów fizyko-chemicznych odbywających się wewnątrz pieca rozróżnia się cztery robocze strefy w których kolejno odbywa się suszenie wsadu, rozkład węglanów, zasadnicza reakcja redukcji i utlenienie metali oraz dopalanie i wydalenie żużla na zewnątrz. Po osiągnięciu przez wsad temperatury około 1000°C następuje początek redukcji tlenku cynku zawartego we wsadzie do cynku metalicznego, który natychmiast odparowuje, żeby ponownie się utlenić do stałego tlenku po zetknięciu się z gazami przepływającymi przez piec w których zawarty jest tlen i dwutlenek węgla. Temperaturę w strefie redukcji w piecu prętałowym utrzymuje się przeważnie w temperaturze od 1100 do 1200°C to jest poniżej temperatury topności, która jest różna w zależności od zasadowości skały płonnej.

Dla składu chemicznego rudy galmanowej podanego powyżej temperatura redukcji nie powinna przekraczać 1200°C.

Mieszanka wsadowa nie ulega zatem w piecu prętałowym nadtopieniu a proces prętałowy

proceedzi się przy tak zwanych „sypkich odpadach”. Przy przewale wyżej podanej mieszanki wsadowej otrzymuje się średnio od 65 do 70% wagowych odpadów piecowych w odniesieniu do masy suchej materiałowej cynkonośnych co daje straty w cynku w odpadach w wysokości do 14% wagowych lub nawet powyżej tej granicy w stosunku do ilości cynku zawartego w materiałach cynkonośnych.

Efektem procesów redukcji, destylacji i utlenienia cynku, ołowiu i kadmu jest otrzymanie w formie pylistej tlenków cynku, ołowiu i kadmu, które w przeciwnym kierunku do przemieszczania się materiałów wsadowych wraz z gazami uchodzą z przestrzeni pieca przewalowego. Tlenki cynku, ołowiu i kadmu po wyjściu z pieca, osadzają się we wstępnych odpylnikach, chłodnicach i odpylnikach ostatecznych, które stanowią filtry tkaninowe lub elektrofiltry.

W odpylnikach ostatecznych otrzymuje się koncentrat cynkowy zwany surowym tlenkiem cynku, który zawiera od 40 do 55% wagowych Zn i od 7 do 9% wagowych Pb. Podstawowym źródłem ciepła dla pieca przewalowego jest paliwo stale wprowadzane do pieca wraz z surowcami cynkonośnymi jako węgiel — reduktor oraz ciepło powstające przy procesie utleniania cynku, kadmu i ołowiu. Dla wyrównania strat ciepłych piec przewalowy od strony odbioru odpadów (żużla) opalany jest pyłem węglowym za pomocą palnika.

Niedogodnością tych sposobów są przede wszystkim znaczne straty cynku i ołowiu w odpadach piecowych. Powodem tego jest prowadzenie procesu redukcji w temperaturze poniżej temperatury mięknięcia mieszanki wsadowej z obawy przed szybkim tworzeniem się narostów z tego powodu wewnątrz pieca, które ograniczają jego zdolność produkcyjną.

Próby otrzymywania koncentratu cynkowego z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych o wyższej zawartości krzemionki (powyżej 20% wagowych) według postępowania technologicznego stosowanego dla wsadów zasadowych o module zasadowości przeważnie wynoszącym powyżej 2 ze znacznym dodatkiem węgla reduktora prowadziły do znacznych strat cynku w odpadach piecowych, które zawierały 3% wagowe Zn.

Znany sposób otrzymywania koncentratu cynkowego w procesie przewalowym z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych z wysoką zawartością krzemionki (powyżej 20% wagowych) za pomocą węgla reduktora używanego w ilości do 50% wagowych w stosunku do materiałów cynkonośnych lub powyżej tej granicy prowadzi się w temperaturze poniżej punktu mięknięcia i topliwości materiałów cynkonośnych. Temperatura mięknięcia dla rud cynkowo-ołowiowych z wysoką zawartością krzemionki (powyżej 20% wagowych) wynosi w granicach od 930 do 1000°C, a natomiast temperatura topliwości mieści się w granicach od 980 do 1130°C.

Niedogodnością tego sposobu jest głównie znaczne zużycie reduktora (koksiku) oraz niskie odpędzenie cynku i ołowiu. Niskie odpędzenie cynku uzasadnia się faktem, że redukcja krzemianów cynku jest bardzo trudna. W temperaturze 1000°C redukcja ta przebiega osiem razy dłużej w porównaniu np. z żelazianami cynku.

Poza tym z uzyskanego pylistego koncentratu cynkowego w procesie jego spiekania w piecu obrotowym są znaczne trudności w usunięciu z niego ołowiu i chloru, co utrudnia dobry przerób uzyskanego spieku na drodze pirometalurgicznej lub hydrometalurgicznej.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności przy przerobie w procesie przewalowym utlenionych rud cynkowo-ołowiowych o wysokiej zawartości krzemionki. Aby osiągnąć ten cel wytyczono sobie zadanie opracowania sposobu otrzymywania koncentratu cynkowego w procesie przewalowym z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych o wysokiej zawartości krzemionki, któryby zwłaszcza umożliwiał skuteczny odzysk cynku i ołowiu z tych rud.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że redukcję tlenkowych związków metali zawartych w rudzie cynkowo-ołowiowej o module zasadowości $(\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{SiO}_2$ utrzymanym w granicach od 0,2 do 1,0 prowadzi się za pomocą reduktora węglowego o zawartości minimum 70% wagowych C, użytego w ilości do 20% wagowych w stosunku do masy suchej materiału cynkonośnego w temperaturze od 20°C powyżej punktu mięknięcia do 150°C powyżej punktu topliwości skały piennej rudy cynkowo-ołowiowej.

Sposób otrzymywania koncentratu cynkowego z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych o wysokiej zawartości krzemionki według wynalazku umożliwia wysoki odzysk cynku wynoszący do 95% wagowych w stosunku do zawartego cynku we wsadzie przy pomocy reduktora węglowego stosowanego w niewielkiej ilości w porównaniu ze znanymi sposobami odzysku cynku z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych.

Sposób ten także eliminuje w znacznym stopniu porywanie cząstek wsadu przez gazy spalinowe przez co uzyskiwany koncentrat posiada wysoką zawartość cynku i z powodzeniem nadaje się do procesu spiekania. Dzięki rozluźnieniu wiązania krzemionki z tlenkiem cynku w temperaturze zwłaszcza powyżej temperatury topliwości zachodzi stosunkowo szybko redukcja uwolnionego od krzemionki tlenku cynku a następnie odparowania zredukowanego cynku, przez co powstaje możliwość znacznego przewалу w piecu obrotowym w czasie przerobu rud cynkowo-ołowiowych zawierających znaczne ilości krzemionki. Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie jego przykładów wykonania.

Przykład I. Utlenioną rudę cynkowo-ołowiową zawierającą w procentach wagowych 13,5% Zn a w tym utlenionego cynku 12,28% Zn, 1,44% Pb, 0,057% Cd, 6,33% Fe, 21,60% SiO_2 , 14,4% CaO, 7,2% MgO, 3,56% Al_2O_3 , 0,44% K, 0,40% Na, 0,20% Cl, 0,27% S, 0,003% Ag i 23,92% strat prażenia miesza się z węglem reduktorem stanowiącym najdrobniejszą frakcję ziarnową powstającą przy produkcji koksu kawałkowego w ilości 20% wagowych w stosunku do masy rudy.

Moduł zasadowości przerabianej rudy cynkowo-ołowiowej $(\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{SiO}_2 = 1,0$ a jej ziarni-

stość nie przekracza 10 mm. Koksik stosowany do redukcji posiada ziarna także poniżej 10 mm, a wilgotność całkowitą od 15—18% wagowych, popiołu od 17—19% wagowych, części lotnych do 4% wagowych i siarki całkowitej do 1,2% wagowych. W koksiku zawartość węgla pierwiastkowego winna wynosić co najmniej 70% wagowych w stosunku do suchej masy tego reduktora.

Zmieszany uprzednio wsad ładuje się w sposób ciągły do wyżej położonego końca pieca przewałowego, to jest przez głowicę pieca od strony wsadu za pomocą rynny wsadowej przy czym piec ma długość 40 metrów i średnicę wewnętrzną 2,5 metra. Wsad przesuwa się wzdłuż pieca dzięki jego pochyleniu w stosunku do poziomu i ruchowi obrotowemu.

W strefie suszenia wsadu następuje najpierw odparowanie wody niezwiązanej już w temperaturze 100°C a w temperaturze około 300°C i powyżej odwodnienia wody związanej (krystalicznej) z minerałami na przykład z limonitem i getytem. W strefie rozkładu węglanów już w temperaturze około 450°C następuje dysocjacja termiczna smitsonitu i ceruzytu, a w temperaturze od 600 do 950°C kolejna dysocjacja monheimitu kalaminu i dolomitu.

Po przejściu wsadu wzdłuż pieca na odległość 20 metrów do strefy redukcji i utlenienia metali jego temperatura podnosi się powyżej 950°C do temperatury w granicach od 1020 do 1230°C, przy czym temperatura najniższa jest wyższą o 20°C od temperatury mięknięcia rudy a temperatura najwyższa jest wyższa o 150°C od temperatury topliwości rudy. W strefie odcynkowania wsad ulega stopieniu.

Pomimo tego przebiega w sposób widoczny z niego odparowanie cynku, przy czym reduktor węglowy nie wpływa na powierzchnię stopionego wsadu. Po przejściu strefy odcynkowania w miarę przesuwania się wsadu do wylotu pieca poddawany przerobowi materiał przechodzi w stan ciastowaty i opuszcza piec od strony głowicy odpadów w postaci krzepnących granulek o ziarnistości do 120 mm.

Odpady piecowe zawierają w procentach wagowych: 0,55% Zn, 0,18% Pb, 8,06% Fe, 39,78% SiO₂, oraz 10,81% C i inne związki. Przy średnio uzyskiwanych odpadach w ilości 70% wagowych w stosunku do masy suchej rudy straty cynku w odpadach wynoszą około 4% wagowych w stosunku do ilości cynku zawartego w rudzie.

W efekcie procesów redukcji, odparowania cynku, ołowiu i kadmu i ich utlenienia powstają tlenki tych metali, które przepływają w odwrotnym kierunku do przepływającego w piecu przewałowym wsadu. Zadaniem przepływających gazów przez piec przewałowy jest także ogrzewanie wsadu za pomocą pyłu węglowego lub innego paliwa spalanego w palniku usytuowanym od strony głowicy odpadów pieca przewałowego. To ogrzewanie stanowi uzupełnienie podstawowego źródła ciepła, jakie stanowi węgiel reduktor wprowadzony wspólnie z rudą cynkowo-ołowiową oraz reakcja egzotermiczna utleniania metali.

Wypływające gazy spalinowe z pieca przewałowego zawierają głównie pyły tlenków metali odpę-

dzonych z rudy cynkowo-ołowiowej, przy czym temperatura tych spalin na wylocie utrzymuje się w granicach od 500 do 560°C. Gazy spalinowe wydobywające się z pieca przewałowego poddaje się odpylaniu. Koncentrat cynkowy nadający się do dalszej przeróbki w procesie spiekania uzyskuje się w zależności od układu nitki odpylającej w odpylnikach końcowych i pośrednich, do których zaliczyć można częściowo także chłodnice gazów.

Pyły z odpylaczy wstępnych zawraca się do wsadu cynkonośnego i poddaje ponownie przerobowi. Koncentrat cynkowy zawiera w procentach wagowych: 63,39% Zn; 7,74% Pb; 0,22% Cd; 1,83% Cl; 0,70% CaO; 0,50% MgO; 0,49% SiO₂; 0,89% Fe; 0,87% Al₂O₃; 1,38% S; i 0,91% C.

Analiza gazów na wylocie pieca przewałowego wykazuje następujący skład w procentach objętościowych: od 18 do 20% CO₂, od 0,5 do 4,0% O₂ i do 0,3% CO.

Uzyskany koncentrat cynkowy kieruje się z kolei po odpowiednim przygotowaniu do pieca obrotowego gdzie poddaje się spiekaniu z jednoczesnym odpędzeniem ołowiu i kadmu. Spieczony koncentrat cynkowy kieruje się dopiero do dalszej przeróbki w celu odzysku cynku na drodze piro lub hydroelektrometalurgicznej.

Przykład II. Utlenioną rudę cynkowo-ołowiową zawierającą w procentach wagowych: 9,79% Zn a w tym utlenionego 8,82% Zn; 2,30% Pb; 0,040% Cd; 5,72% Fe; 35,12% SiO₂; 8,99% CaO; 5,17% MgO; 5,38% Al₂O₃; 0,68% K; 0,54% Na; 0,24% Cd; 0,48% S; 0,0003% Ag i 16,82% strat prażenia miesza się z węglem reduktorem jak w przykładzie I. Moduł zasadności przerabianej rudy cynkowo-ołowiowej (CaO + MgO) : SiO₂ = 0,4 a jej ziarnistość nie przekracza 10 mm. Wsad ładuje się do pieca przewałowego. W strefie suszenia wsadu i w strefie rozkładu węglanów procesy przebiegają jak w przykładzie I.

Po przejściu wsadu na odległość 20 metrów poddaje się redukcji tlenkowe związki cynku w temperaturze od 950 do 1140°C, przy czym temperatura najniższa jest wyższa o 20°C od temperatury mięknięcia rudy a temperatura najwyższa jest wyższa od temperatury topliwości rudy o 150°C.

W strefie odcynkowania wsad ulega stopieniu. Pomimo tego, dzięki stykaniu się w całej masie z reduktorem w sposób widoczny następuje redukcja i odparowanie cynku oraz innych metali, które następnie utleniają się.

Po przejściu strefy odcynkowania w miarę przesuwania się wsadu do wylotu pieca wsad przechodzi w stan ciastowaty i opuszcza piec w postaci krzepnących granulek o ziarnistości do 150 mm. Odpady piecowe zawierają w procentach wagowych: 0,21% Zn; 0,088% Pb; 15,55% CaO; 8,48% MgO; 43,96% SiO₂; 7,10% Fe; 7,75% Al₂O₃; 1,10% S i 10,97% C. Przy średnio uzyskiwanych odpadach w ilości 70% wagowych w stosunku do masy suchej rudy straty cynku w odpadach wynoszą około 3% wagowych w stosunku do ilości cynku zawartego w rudzie.

W przeciwnym kierunku do przewału wsadu w piecu obrotowym przepływają gazy spalinowe które przemieszczają się od palnika ponad wsadem do głowicy pieca od strony wsadu. Gazy spalinowe porywają tlenki metali, które są z kolei wychwytywane w urządzeniach odpylających.

Skład uzyskanego koncentratu cynkowego i gazów spalinowych jest prawie identyczny jak w przykładzie I.

W sposobie otrzymywania koncentratu cynkowego z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych o wysokiej zawartości krzemionki w procesie przewałowym przewiduje się dalsze odmiany, ulepszenia i uzupełnienia. Przykładowo do wsadu można kierować szlamy z elektrolizy cynku, żużle z pieców Dörschla lub inne odpady hutnicze ale z zachowaniem modułu zasadowości skały płonnej wszystkich materiałów cynkonośnych w granicach od 0,2 do 1,0.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania koncentratu cynkowego z utlenionych rud cynkowo-ołowiowych o wysokiej zawartości krzemionki w procesie przewałowym przez redukcję za pomocą węgla reduktora oraz następnie złożony z utlenienia par metali, które z kolei są wychwytywane w urządzeniach odpylających, **znamienny tym**, że redukcję tlenkowych związków metali zawartych w rudzie cynkowo-ołowiowej o module zasadowości $(CaO + MgO) : SiO_2$ utrzymanym w granicach od 0,2 do 1,0 prowadzi się za pomocą reduktora węglowego o zawartości minimum 70% wagowych C, użytego w ilości do 20% wagowych w stosunku do masy suchej materiału cynkonośnego w temperaturze od 20°C powyżej punktu mięknienia do 150°C powyżej punktu topliwości skały płonnej rudy cynkowo-ołowiowej.