

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
20.06.84

⑤① Int. Cl.³: **C 22 B 1/24, C 22 B 19/02**

②① Anmeldenummer: **81201243.3**

②② Anmeldetag: **02.11.81**

④④ **Verfahren zur Herstellung eines brikettierten Einsatzmaterials für Zink-Schachtöfen.**

③⑩ Priorität: **22.01.81 DE 3101886**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.08.82 Patentblatt 82/31

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.06.84 Patentblatt 84/25

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 034 791
DE - A - 2 335 669
DE - B - 1 041 256
DE - B - 1 247 667
GB - A - 1 181 874
US - A - 3 523 786
US - A - 3 946 098

⑦③ Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT AG,**
Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)

⑦② Erfinder: **Hankel, Dirk, Dr. Dipl.-Chem., Wiesenstrasse 3,**
D-6052 Mühlheim 3 (DE)

⑦④ Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr., Reuterweg 14,**
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

EP 0 056 880 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines brikettierten Einsatzmaterials für Zink-Schachtföfen, wobei Zinkoxid enthaltendes Röstgut aus einer Wirbelschichtröstung einer Heissbrikettierung unterworfen wird.

Für die Zinkgewinnung im Schachtofen müssen die sulfidischen Erzkonzentrate vorher abgeröstet und stückig gemacht werden. Die Sinterröstung auf einem Wanderrost ist relativ aufwendig, führt zu einem Abgas mit relativ niedrigem SO_2 -Gehalt und verursacht Probleme im Hinblick auf die Verschmutzung der Umwelt. Die Röstung in der Wirbelschicht vermeidet zwar diese Probleme weitgehend, jedoch muss das abgeröstete feinkörnige Material in einem separaten Verfahrensschritt in stückige Form gebracht werden.

Aus der GB-PS 1 302 864 ist es bekannt, das Röstgut aus einer Wirbelschichtröstung ohne Zusatz von kohlenstoffhaltigen Bindemitteln bei Temperaturen von mindestens 500°C und einem Druck von 0,157 bis $3,15 \text{ t/cm}^2$ zu brikettieren. Die Reduzierbarkeit ist gegenüber Sinter jedoch wesentlich schlechter.

Aus der DE-AS 2 360 346 ist es bekannt, Briketts unter Einbindung von Koksgrus herzustellen. Dazu muss aber das Zinkoxid und gegebenenfalls Bleioxid sehr feinkörnig sein, wie es z.B. als Wälz-Oxid anfällt. Weiterhin muss dieses pulverförmige Material zunächst zu Pellets mit einem Durchmesser von 2 bis 10 mm geformt werden, ehe die Brikettierung der auf 500 bis 800°C erwärmten Pellets erfolgt. Der Pelletievorgang bedeutet einen zusätzlichen Arbeitsgang, ausserdem müssen die Pellets vor der Brikettierung getrocknet werden, da sonst die Briketts platzen und Feuchtigkeit im Zinkschachtofen unerwünscht ist (Reoxidation des Zn-Dampfes).

Aus V. Tafel «Lehrbuch der Metallhüttenkunde» 1953, Band II, Seiten 518/19 ist es bekannt, für das Zinkgewinnungsverfahren der stehenden Muffel das Röstgut mit backender Kohle unter Zusatz eines Bindemittels zu brikettieren und die Briketts vor dem Einsatz in die Muffeln zu verkoken. Weiterhin ist es bekannt, Erze oder oxidische Stoffe unter Zusatz von backenden Kohlen oder bituminösen Bindemitteln zu brikettieren, wobei diese durch Erhitzung in den plastischen Bereich gebracht werden (DE-AS 1 252 623, DE-OS 2 335 669, DE-PS 718 967, US-PS 3 212 877). Bei diesen Verfahren muss eine separate Verkokung erfolgen und es besteht die Gefahr von Rissebildung und Zerplatzen der Briketts durch ausgeriebene flüchtige Bestandteile.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit möglichst geringem Aufwand aus dem Röstgut von Wirbelschichtröstungen Briketts herzustellen, die gute Eigenschaften für die Verarbeitung im Zinkschachtofen besitzen.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäss dadurch, dass in dem Röstgut ein metallischer Bleigehalt und/oder Bleioxidgehalt von mindestens 3%, gerechnet als Blei, eingestellt wird, dem Röstgut nichtbackende Kohle mit ge-

ringem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zugemischt wird, das Verhältnis von Pb zu C in Gew.-% auf mindestens 1 eingestellt wird, und die Mischung bei einer Presstemperatur von 250 bis 470°C unter einem Pressdruck von 4 bis 20 t/cm Walzenbreite, dynamisch gemessen, brikettiert wird.

Das Röstgut fällt als Bett-Austrag, Zyklon-Austrag und eventuell Austrag aus weiteren Entstaubungsanlagen in einem weiten Kornbereich von etwa 0 bis 5 mm an. Der weitaus grösste Teil liegt in einer Korngrösse unter 2 mm vor. Es ist sehr wichtig, dass die einzelnen Austräge sehr gut miteinander vermischt werden. Das zugemischte metallische Blei und/oder oxidische Blei stammt im allgemeinen aus dem Betrieb des Zink-Schachtofens selbst, wie z.B. Trass aus dem Pumpensumpf des Kondensers, Staub aus der Raumentstaubung und Filterschlamm aus der Gaswäsche. Die das metallische Blei und/oder oxidische Blei enthaltenden Stoffe werden ebenfalls in einer Korngrösse von etwa 0 bis 5 mm eingesetzt. Der Zusatz an metallischem Blei und/oder Bleioxid kann bis zu etwa 15 Gew.-%, gerechnet als Blei, betragen. Die nichtbackenden Kohlen können einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen bis zu etwa 6 Gew.-% haben, wie Koksgrus und Anthrazite. Temperaturen im oberen Bereich der Presstemperatur ergeben höhere Festigkeiten der Briketts. Dies trifft ebenfalls für höhere Pressdrücke zu. Die Pressdrücke werden dynamisch gemessen, d.h. während des Betriebes der Presse.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, dass der Bleigehalt 3 bis 12% beträgt, der Kohlenstoffgehalt 2 bis 6% beträgt und das Verhältnis von Pb zu C auf 1,5 bis 2 eingestellt wird. Diese Bereiche ergeben Briketts mit besonders guten Eigenschaften.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde eine Zinkblende mit folgender Zusammensetzung und Körnung in einer halbtechnischen Wirbelschichtanlage geröstet:

47,7% Zn
1,75% Pb
11,5% Fe
31,8% S

98,4% $<2,000 \text{ mm}$
88,4% $<0,045 \text{ mm}$

Das Röstgut (Mischung aus Betaustrag + Zyklonausträgen) hatte folgende Kornzusammensetzung:

98,2% $<2,000 \text{ mm}$
39,1% $<0,045 \text{ mm}$
5,0% $<0,016 \text{ mm}$

Das Röstgut wurde jeweils mit Brikettier-Rückgut (2 bis 8 mm) und gegebenenfalls mit bleihaltigen

Rückläufen aus dem Zinkschachtofen (40% Zn, 30% Pb, 100% <3 mm) bzw. Rückläufen plus Koksgrus (2,9% flüchtige Bestandteile, 100%

<0,5 mm) heiss gemischt und, in einer Hitze, auf einer halbtechnischen Doppelwalzenpresse (Durchmesser 500 mm, 44 m breit) brikettiert.

Versuch-Nr.	3	4	5	6
Ø Brikettiertemp. (°C)	300	300	350	390
Ø Brikettierdruck (t/cm)	16	17	17,5	18,5
% Röstgut	82,7	73,2	74,0	68,8
% Rückgut	17,3	10,7	9,5	8,9
% Rückläufer	–	16,1	13,0	15,8
% Koks	–	–	3,5	6,5
chem. Zusammensetzung der Briketts				
% Zn	56,7	54,2	53,8	51,5
% Pb	2,3	6,7	5,6	7,5
% C	0,02	0,59	2,9	4,85
% S	1,64	0,7	1,7	1,7
% Pb	–	–	1,93	1,55
% C	–	–	–	–
Leistung (Brikett/h)	9747	8400	10 407	10 407
Brikettdichte (g/cm³)*	4,08 ± 0,08	4,22 ± 0,10	3,69 ± 0,12	3,73 ± 0,12
Druckfestigkeit, kalt (N/Br.)*	1472 ± 243	2950 ± 223	1211 ± 157	774 ± 117
Falltest, kalt (2 m):				
ganz n. 1. Sturz (%)	51	92	75	60
ganz n. 2. Sturz (%)	28	88	50	32
ganz n. 3. Sturz (%)	18	85	28	20

* Der Vertrauensbereich (Messfehler) beträgt 2 Sigma.

Beispiel 2

Es wurden zwei Brikettierversuche mit dem

Röstgut ohne Zuschläge, jedoch bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen durchgeführt.

	Vers. Nr. 1	Vers. Nr. 2
Temperatur im Warmhaltebehälter	590 °C	400 °C
Brikett-Temperatur	320 °C	235 °C
Hydraulik-Druck	200 bar	170 bar
Zn	57,6–58%	56,6%
Pb	2,2–2,3%	2,0%
C	0,02–0,03%	0,03%
ges. S (Bett)	1,0–1,5%	1,3%

Bei Versuch Nr. 1 waren die Brikettierbedingungen also deutlich günstiger. Dies macht sich bei

den Brikettqualitäten und der Brikettierleistung bemerkbar:

	Vers. Nr. 1	Vers. Nr. 2
Brikettgewicht (g)*	39,9 ± 1,3	35,6 ± 0,8
Brikettdichte (g/cm³)*	4,39 ± 0,11	3,75 ± 0,15
Anfangsporosität (%)	0	12,2
Kaltfestigkeit (N/Br.)*	2729 ± 197	1339 ± 243
Fallfestigkeit (2 m)		
nach 1. Sturz (%)	57	52
nach 2. Sturz (%)	30	25
nach 3. Sturz (%)	25	12
Brikettierleistung (t/h)	0,39	0,28

Beispiel 3

Es wurden je 10 Briketts aus den Versuchen Nr. 4 und 5 getestet:

Versuch Nr.	4	5
% Röstgut	73,2	74,0
% Rückgut	10,7	9,5
% Rückläufer	16,1	13,0
% Koks	0	3,5
% Zn	54,2	53,8
% Pb	6,7	5,6
% C	0,6	2,9
Reduktionszeit [h]	2	0,5
Relative Gewichtsabnahme:		
min. (%)	31,9	31,0
max. (%)	84,0	62,1
Kaltfestigkeit nach der Reduktion:		
max. (N/Br.)	4168	6669
min. (N/Br.)	177	3825

Die Festigkeit nach teilweiser Reduktion ist in der Figur dargestellt.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, dass die Pellets eine gute Anfangsreduzierbarkeit und damit eine gute Gesamtreduzierbarkeit in relativ kurzer Zeit aufweisen, eine gute und ausreichende mechanische Festigkeit besitzen, ohne grossen Aufwand hergestellt werden können, und die Brikettierung ohne nachträgliche Aufheizung des Austragsmaterials der Wirbelschicht erfolgen kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines brikettierten Einsatzmaterials für Zink-Schachthöfen, wobei Zinkoxid enthaltendes Röstgut aus einer Wirbelschichtroistung einer Heissbrikettierung unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Röstgut ein metallischer Bleigehalt und/oder Bleioxidgehalt von mindestens 3%, gerechnet als Blei, eingestellt wird, dem Röstgut nicht-backende Kohle mit geringem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zugemischt wird, das Verhältnis von Pb zu C in Gew.-% auf mindestens 1 eingestellt wird, und die Mischung bei einer Press-temperatur von 250 bis 470°C unter einem Druck von 4 bis 20 t/cm Walzenbreite, dynamisch gemessen, brikettiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Bleigehalt 3 bis 12% beträgt, der Kohlenstoffgehalt 2 bis 6% beträgt und das Verhältnis von Pb zu C auf 1,5 bis 2 eingestellt wird.

Claims

1. A process of producing briquettes to be charged to zinc-producing shaft furnaces, in which process calcine which has been obtained by roasting in a fluidized bed and contains zinc oxide is subjected to hot briquetting, characterized in that the calcine is provided with a content of metallic lead and/or lead oxide corresponding to at least 3% lead, non-caking coal having a low content of volatile constituents is admixed to the calcine, a Pb:C weight ratio of at least 1 is adjusted, and the mixture is briquetted at a compacting temperature of 250 to 470°C and under an applied pressure amounting to 4 to 20 metric tons per centimeter of the width of the rolls when said pressure is dynamically measured.

2. A process according to claim 1, characterized in that the mixture to be briquetted has a lead content of 3 to 12% by weight, a carbon content of 2 to 6% by weight and a Pb:C weight ratio of 1.5 to 2.

Revendications

1. Procédé de préparation de briquettes destinées à être chargées dans un four à zinc à cuve, du produit grillé contenant de l'oxyde de zinc et provenant d'un grillage en lit fluidisé étant soumis à un briquetage à chaud, caractérisé en ce qu'il consiste à donner au produit grillé une teneur en plomb métallique et/ou une teneur en oxyde de plomb d'au moins 3% exprimée en plomb, à ajouter au produit grillé du charbon non collant ayant une faible teneur en constituants volatils, à régler le rapport de Pb à C en % en poids à au moins 1, et à briqueter le mélange à une température de compression de 250 à 470°C, sous une pression de compression mesurée dynamiquement de 4 à 20 t/cm de largeur de cylindre.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en plomb est comprise entre 3 et 12%, la teneur en carbone est comprise entre 2 et 6%, et le rapport de Pb à C est réglé entre 1,5 et 2.

