

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51434

Patent dodatkowy
do patentu nr 44 983

Zgłoszono: 21.VI.1965 (P 109 645)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. VI. 1966

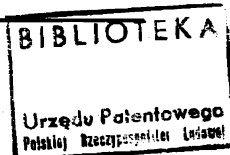
Kl. 40 a, 19/30

MKP C 22 b 19/30

UKD 669.531

Współtwórcy wynalazku: inż. Zbigniew Ochmański, mgr inż. Jakub Sozański, mgr inż. Stefan Zieliński

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice-Wielowiec (Polska)



Sposób otrzymywania cynku czystego z cynków odpadowych oraz z wtórnych stopów cynkowych i ich odpadów w postaci metalicznej

1

Przedmiotem patentu głównego nr 44983 jest sposób przerobu stopów cynkowo-aluminiowo-miedziowych, innych stopów cynkowo-aluminiowych i ich odpadów oraz cynków odpadowych zawierających Al lub Cu albo Sn metodą redestylacji sposobem ciągłym w piecu do rektyfikacji cynku, w którym do ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej zaopatrzonej w urządzenie nadawcze wyposażone w co najmniej jeden przelew i zamknięcie syfonowe oraz przeponowe ogrzewanie gardzieli i kotliny dostarczany jest z pieca do stapiania płynny metal po uprzednim świeżeniu go powietrzem lub po obniżeniu w nim zawartości aluminium przez dodawanie do płynnego metalu o temperaturze co najmniej 500°C żelaza w postaci opilek lub cynku twardego z tym, że wytworzone zgazy metaliczne wygrzewane są w gorącej części pieca do stapiania w temperaturze 600°C w celu usunięcia z nich płynnego cynku.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania cynku czystego (99,99% Zn) z cynków odpadowych powstałych przez stapianie na przykład ze złomowanych blach cynkowych oraz z wtórnych stopów cynkowych zawierających Al albo Cu lub Sn i ich odpadów w postaci metalicznej metodą redestylacji sposobem ciągłym w piecu rektyfikacyjnym z pionową karborundową retortą, w którym metalowy wsad wraz z metalem zawracanym z pieca rafinacyjnego stapia się w piecu do stapiania w temperaturze około 650°C pod war-

2

stwą ochronną ale posiadającą także charakter utleniający w stosunku do niektórych składników wsadu, przy jednoczesnym zachowaniu optymalnej zawartości Pb i Sn powodującej rzadko — płynność metalu nadawanego do ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej, w której w usytuowanym w komorze ogniowej wyparniku w temperaturze od 1100 do 1150°C prowadzi się odparowanie cynku i kadmu.

Dotychczas ze spaczekowanego lub stopionego w blokach na przykład złomu ze zużytych blach cynkowych oraz złomu przeważnie ze stopów cynkowych typu Zn-Al, Zn-Cu-Al i innych stopów cynkowych oraz ich odpadów jest odzyskiwany cynk i kadm przez destylację znajdującego się we wsadzie w postaci metalicznej cynku i kadmu. Do realizacji procesu destylacji stosuje się niewielkie piece z retortami w kształcie butelki, z których pary cynku przechodzą do nadstawek. Piec ten ogrzewany był najczęściej zwykłym paleniskiem węglowym bez odzyskiwania ciepła gazów odlotowych. Najczęściej jednak do otrzymywania cynku z metalicznych materiałów zawierających cynk na drodze destylacji stosowany jest piec destylacyjny przechylny o sześciu retortach, który służy do wytwarzania bieli cynkowej, przez spalanie wydobywających się z pieca par cynku. Do produkcji cynku ze złomu i stopów cynku oraz cynku twardego stosuje się także piec z retortami umieszczonymi dookoła komina. Jeżeli we wsadzie kierowa-

nym do retorty pieca znajduje się kadm, to wtedy pierwszą partię destylatu zbiera się oddzielnie i przerabia w celu odzysku kadmu. Cynk oddestylowany w piecu zaopatrzonym w retorty lub ceramiczne butelki w najkorzystniejszym przypadku zawiera 99,9% Zn.

Sposób powyżej podany oraz stosowane do jego realizacji urządzenia posiadają przede wszystkim tę wadę, że w czasie przerobu cynków odpadowych i wtórnych stopów cynkowych oraz ich metalicznych odpadów powstają znaczne straty cynku i duże straty kadmu. Otrzymany natomiast cynk posiada stosunkowo niską czystość nawet w przypadku prowadzenia procesu destylacji w niskich temperaturach. Poza tym stosowane urządzenia są mało wydajne i powodują stosunkowo duże zużycie paliwa na jednostkę produkcji oddestylowanego cynku.

Sposób przerobu stopów cynkowo-aluminiowo-miedziowych, innych stopów cynkowo-aluminiowych i ich odpadów oraz cynków odpadowych według patentu polskiego nr 44983 usuwa wiele wad w dotychczas stosowanym sposobie otrzymywania cynku z cynków odpadowych i wtórnych stopów cynkowych. Polega on na tym, że wsad złożony z cynków odpadowych lub wtórnych stopów cynkowych stapia się w piecu do stapiania w temperaturze co najmniej 500°C. Z uwagi na to, że mniejsza zawartość Al we wsadzie ułatwia proces przerobu w piecach rektyfikacyjnych, przeprowadzano w piecu do stapiania operacje świeżenia kąpieli za pomocą powietrza obniżającą zawartość Al.

Aluminium usuwa się także z wsadu przez wprowadzanie żelaza do metalowej kąpieli w postaci opiłków lub cynku twardego. Wtedy aluminium wiąże się w fazy międzymetaliczne typu Al_n-Fe_m i wypływa na powierzchnię płynnego metalu. Poza tym w celu zmniejszenia w zgarach cynku metalicznego gromadzi się utworzone zgazy w gorących częściach pieca do stapiania, w których panuje temperatura około 600°C, po czym zgazy posypuje się salmiakiem i kieruje płomień wybitnie utleniający. Następnie płynny metal kieruje się poprzez urządzenie nadawcze do typowej ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej, w której w odparniku cały kadm i część cynku w temperaturze około 1250°C odparowuje a wszystkie metale o wyższym punkcie wrzenia od cynku kieruje się ku dołowi kolumny w tym również Al, Cu i Fe. Po odparowaniu kadmu i części cynku zwiększa się koncentracja tych metali i powstaje przez to możliwość tworzenia się w metalu spływającym do kotliny ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej faz międzymetalicznych. Kolumnę rektyfikacyjną z tego powodu dodatkowo przegrzewa się przez zastosowanie przeponowego ogrzewania gardzieli i kotliny.

Płynny metal spływający do pieca rafinacyjnego po poddaniu go procesowi rafinacji metodą segregacji zawraca się do pieca do stapiania. Stopu otrzymywanego w piecu rafinacyjnym zawierającego w swoim składzie metale o wyższym punkcie wrzenia od cynku w ilości powyżej 50% wagowych nie dodaje się do wsadu pieca do stapiania, ponieważ jego ilość już w wysokości 20% wagowych we wsadzie powoduje zamarzanie płynnego metalu w ołowiowej kolumnie rektyfikacyjnej.

Wadą sposobu przerobu cynków odpadowych i wtórnych stopów cynkowych według patentu nr 44983 jest przede wszystkim świeżenie powietrzem kąpieli w piecu do stapiania, ponieważ operacja ta w temperaturze do 600°C daje stosunkowo małe usunięcie z kąpieli Al przy jednoczesnym znacznym utlenieniu cynku metalicznego. Wprowadzenie żelaza do kąpieli pieca do stapiania przynosi wprowadzić dodatni skutek, gdy chodzi o odzysk cynku z cynku twardego, ale tworzenie się związków międzymetalicznych typu Al_n-Fe_m przebiega powoli i z tego powodu zawartość Al w kąpieli nie ulega wyraźnemu obniżeniu. Także przegrzewanie w temperaturze 600°C zgarów potraktowanych salmiakiem przy zachowaniu atmosfery utleniającej było mało skuteczne, ponieważ utleniał się zawarty w nich cynk metaliczny powodując tworzenie się dużej ilości utlenionych zgarów w piecu do stapiania.

Prowadzenie odparowania w ołowiowej kolumnie rektyfikacyjnej w temperaturze około 1250°C z obawy przed zamarznięciem kolumny powoduje widoczne zwiększenie Al w cynku czystym. Przy tym należy zaznaczyć, że przy kilkuprocentowej zawartości Al w cynku nadawanym do ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej oraz przy znacznej zawartości rozpuszczonego w nim żelaza na skutek dodawania go w postaci opiłków, karborundowe skrzynki ulegały znacznej korozji przez co skracala się żywotność eksploatacji ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej. Jednak zasadniczą wadą sposobu przerobu według patentu nr 44983 była stosunkowo duża zawartość cynku w metalu nie nadawanym już do przerobu w piecu rektyfikacyjnym.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności istniejących w czasie przerobu metodą redestylacji sposobem ciągłym w piecach rektyfikacyjnych cynków odpadowych oraz wtórnych stopów cynkowych i ich odpadów w postaci metalicznej.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że cynki odpadowe i ich odpady metaliczne lub wtórne stopy cynkowe i ich odpady metaliczne stapia się w temperaturze około 650°C w piecu do stapiania. Do tego wsadu podstawowego dodaje się metal zawrotowy z pieca rafinacyjnego. Proces stapiania prowadzi się pod warstwą ochronną, którą stanowią utlenione metale, przy czym okresowo dodaje się do metalowej kąpieli NH_4Cl i $NaOH$ albo Na_2CO_3 lub tylko NaH_2Cl . Stapiany wsad metalowy poza tym powinien być tak preparowany, aby utrzymać w nim odpowiedni stosunek zawartości Pb i Sn powodujący rzadkopłynność płynnego metalu. Nadawany płynny wsad powstały przez stopienie cynków odpadowych i ich metalicznych odpadów odparowuje się w odparniku w temperaturze od 1100 do 1150°C a płynny metal ze stopów cynkowych w temperaturze około 1200°C.

Sposób według wynalazku polega na tym, że przeważnie cynki odpadowe w płytach lub wtórne stopy cynkowe nie nadające się do dalszego użytku jako stopy cynkowe stapia się w piecu do

stapiania w temperaturze 650°C lub nieco powyżej albo poniżej tej granicy pod warstwą ochronną. Warstwę ochronną stanowią głównie tlenki aluminium albo tlenki cynku z tym, że okresowo ale co najmniej trzy razy na dobę po lub przed ściągnięciem zgarów z płynnej kąpieli nakłada się na płynny metal NH_4Cl i NaOH albo Na_2CO_3 lub niekiedy tylko NH_4Cl . Skład żużla ochronnego jest następujący: 5 części składowych NH_4Cl i 1 część NaOH albo Na_2CO_3 . NH_4Cl i NaOH lub Na_2CO_3 dodaje po ściągnięciu warstwy ochronnej zgarów z płynnej kąpieli przeważnie wtedy, kiedy w piecu do stapiania przygotowuje się wsad złożony głównie z wtórnych stopów cynkowych posiadających znaczną zawartość Al.

Do wsadu podstawowego dodaje się także w ilości od 15 do 25% wagowych lub nawet powyżej tej granicy metalu, otrzymywanego w piecu rafinacyjnym usytuowanym obok ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej na dolnym poziomie roboczym pieca rektyfikacyjnego. W przypadku przerobu wtórnych stopów cynkowych metal otrzymywany w piecu rafinacyjnym w postępowaniu segregacyjnym z nieodparowanego wsadu nadawanego do ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej kieruje się jeszcze do dalszego przerobu w przypadku, gdy ilość cynku zawartego w nim wynosi co najmniej 30% Zn. Jednak aby można było w szczególności taki metal stopić w temperaturze 650°C pod warstwą ochronną przy jednoczesnym powstawaniu stosunkowo niewielkiej ilości zgarów wsad po stopieniu powinien zawierać od 1 do 1,5% wagowych ołowiu oraz od 0,1 do 1,5% cyny z tym, że najkorzystniej jest, aby w przypadku zwiększenia zawartości ołowiu proporcjonalnie wzrastała zawartość cyny w stapianym wsadzie.

Tak przygotowany wsad nadaje się poprzez skrzynkę nadawczą do ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej. W odparniku tej kolumny w przypadku gdy przerabiane są cynki odpadowe utrzymuje się temperaturę od 1100 do 1150°C a gdy natomiast przerabiane są wtórne stopy cynkowe wtedy utrzymuje się temperaturę około 1200°C lub nieco poniżej albo powyżej tej granicy. W odparniku w skrzynkach karborundowych o kształcie litery „W” następuje oddestylowanie cynku i kadmu, przy czym pary cynku i kadmu oczyszczane są z mgieł ołowiowych w deflegmatorze, który nie jest ogrzewany tylko przeważnie przynajmniej częściowo chłodzony.

Po przeprowadzeniu szeregu prób nieoczekiwanie okazało się, że gdy stosuje się płynny wsad o właściwej rzadkopląsności ustalonej w piecu do stapiania to w odparniku ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej następuje większe odparowanie w temperaturze od 1100 do 1150°C lub w temperaturze około 1200°C przy przerobie wtórnych stopów cynkowych, nawet ma to miejsce w przypadku stosowania klasycznego wsadu złożonego z cynku hutniczego otrzymywanego na piecach destylacyjnych o mufkach leżących lub cynku z obrotowych pieców, otrzymywanego na przykład przez stapianie metalicznego pyłu cynkowego. Należy jednocześnie zaznaczyć, że przy intensywnym odparowaniu w przypadku przerobu cynków odpa-

dowych i wtórnych stopów cynkowych w temperaturze około 1200°C następuje także nieoczekiwane znaczne obniżenie zawartości ołowiu w parach wydobywających się z ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej.

Większy stopień odparowania w odparniku można jedynie wytłumaczyć tym, że przy utrzymaniu właściwej rzadkopląsności wsadu nadawanego do ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej, posiadającego w swoim składzie Al lub Cu lub inne metale jak Mg lub Sb istnieje lepsze przewodnictwo przerabianego wsadu i tym samym więcej ciepła jest absorbowane przez płynny wsad z komory ogniowej ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej. W odparniku ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej przeważnie odparowuje około trzy czwarte nadawanego płynnego wsadu lub powyżej tej granicy przy czym w metalu spływającym do kotliny i gardzieli kolumny następuje prawie czterokrotne lub powyżej tej granicy wzbogacenie zanieczyszczeń wyżej wrzących od cynku. Jednak nie następuje zamarzanie kotliny i gardzieli pomimo znacznej zawartości Al, Cu, Sb z uwagi na znaczne natężenie przepływającego wsadu przez tę część ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej.

Spływający cynk z kotliny do pieca rafinacyjnego poddaje się w postępowaniu segregacyjnym rafinacji. W czasie tego procesu otrzymuje się ołów cynkowy ze znaczną ilością Sn, cynk twardy z zawartością Al, Cu oraz Sb oraz na powierzchni metal złożony głównie w przypadku przerabiania wtórnych stopów cynkowych i ich odpadów metalicznych z Al, Cu, Sn, Sb i innych oraz cynku.

Jeżeli metal ten zawiera w procentach wagowych średnio od 30 do 50% Al, od 12 do 16% Cu, od 3 do 7% Sn, od 0,5 do 2% Sb a Zn poniżej 30% to wtedy nie jest kierowany jako składnik wsadu do pieca do stapiania stanowiącego część składową pieca rektyfikacyjnego, tylko jest przerabiany znanymi metodami metalurgicznymi w celu dalszego odzysku cynku lub Cu, Sn a nawet Al. Należy jednak zaznaczyć, że wtedy otrzymany cynk posiada wiele zanieczyszczeń i z tego powodu kierowany jest do pieca rektyfikacyjnego w celu jego rafinacji do czystości 99,99% Zn.

Wydobywające się pary cynku i kadmu z ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej przepływają do karborundowego kondensatora skąd po skondensowaniu w postaci płynnego cynku spływają do kadmowej kolumny rektyfikacyjnej. W kadmowej kolumnie rektyfikacyjnej następuje (redestylacja) sposobem ciągłym rozdziału cynku i kadmu, przy czym cynk o czystości co najmniej 99,99% Zn spływa w dół kolumny do zbiornika cynku czystego a głównie pary kadmu i część par cynku wędruje w górę kolumny, gdzie cynk skrapla się na półkach deflegmatora i w kondensatorze a pary kadmu oraz nieznaczna część par cynku przechodzi przez korytko ceramiczne do ceramicznego kondensatora połączonego z kondensatorem — odpylnikiem i amortyzatorem ciśnień.

Zastosowanie sposobu według wynalazku powoduje zmniejszenie powstawania zgarów w szczególności w piecu do stapiania metalu wsadowego oraz zmniejszenie zawartości cynku metalicznego

w zgarach. Poza tym korzystne stosunkowo duże odparowanie cynku w odparniku ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej powoduje zmniejszenie ilości zawracanego metalu z pieca rafinacyjnego. Dzięki temu w efekcie uzyskuje się większy odzysk cynku z przerabianego wsadu (o około 2% wagowych więcej niż według sposobu opisanego w patencie głównym Zn) przy jednoczesnym zmniejszeniu strat nieuchwytnych w czasie całego procesu rafinacji. Należy jednak zaznaczyć, że zmniejszenie strat nieuchwytnych cynku możliwe jest przy zadowalającym stanie technicznym pieca rektyfikacyjnego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania cynku czystego z cynków odpadowych oraz z wtórnych stopów cynkowych i ich odpadów w postaci metalicznej według patentu nr 44983 przez rektyfikację w piecu rektyfikacyjnym, w którym z doprowadzonego z pieca do stapiania płynnego wsadu jego część przeprowadza się w stan pary w ołowiowej kolumnie rektyfikacyjnej a następnie częściowo skrapla w deflegmatorze uwalniając się w ten sposób od zanieczyszczeń o wyższej temperaturze wrzenia niż temperatura wrzenia cynku, po czym tak oczyszczone pary cynku i kadmu skrapla się w karborundowym kondensatorze a z kolei płynny cynk oczyszcza się z kadmu w kadmowej kolumnie rektyfikacyjnej, z której do zbiornika cynku czystego spływa cynk o zawartości co najmniej 99,99% Zn, **znamienny tym**, że wsad

- złożony z cynków odpadowych lub z wtórnych stopów cynkowych ich odpadów w postaci metalicznej wraz z metalem zawracanym z pieca rafinacyjnego usytuowanego przy ołowiowej kolumnie rektyfikacyjnej stapia się w temperaturze 650°C lub powyżej albo poniżej tej temperatury pod warstwą ochronną utworzoną głównie z tlenków cynku lub aluminium oraz NH_4Cl i NaOH albo Na_2CO_3 , przy czym stapiany wsad zawierający średnio od 1 do 1,5% wagowych ołowiu oraz od 0,1 do 1,5% wagowych cyny lub nieco poniżej albo znacznie powyżej tych ilości, kieruje się poprzez skrzynkę nadawczą do ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej, w której odparniku odparowuje cynk i kadm w temperaturze od 1100 do 1150°C w lub w temperaturze 1200°C lub nieco poniżej albo powyżej tej temperatury, gdy przerabiane są wtórne stopy cynkowe.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że co najmniej trzy razy na 24 godziny po lub przed ściągnięciem zgarów z płynnej kąpieli dodaje się NH_4Cl i NaOH albo Na_2CO_3 , przy czym na pięć części składowych NH_4Cl stosuje się jedną część NaOH albo Na_2CO_3 .
 3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do wsadu podstawowego dodaje się od 15 do 25% wagowych metalu otrzymanego z pieca rafinacyjnego.
 4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, **znamienny tym**, że do dalszego przerobu zawraca się metal z pieca rafinacyjnego, jeżeli zawartość w nim cynku wynosi co najmniej 30% wagowych Zn.