

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# OPIS PATENTOWY

**50869**

Patent dodatko-  
wy do patentu: \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 23. VII. 1964 (P. 105 280)

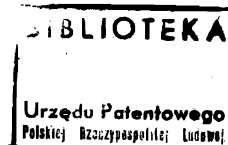
Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 28. IV. 1966

Kl. 40 a, 19/28

MKP C 22 b 19/28

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zygmunt Sojecki, mgr inż. Stefan Zieliński

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

## Sposób wytwarzania cynku metalicznego w płytach ze zgarów cynkowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cynku metalicznego w płytach w znanych krótkich piecach obrotowych na przykład typu „Thede” ze zgarów cynkowych powstałych przeważnie w płomiennych piecach do stapiania cynku blokowego, w płomiennych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego.

Wynalazek dotyczy także obróbki zgarów cynkowych przed stapianiem ich w piecach obrotowych. Obróbka powyższa polega na suszeniu zgarów w atmosferze suchego powietrza w celu przynajmniej częściowego odparowania z nich wody higroskopijnej związanej przede wszystkim z chlorem cynku. Metoda obróbki zgarów cynkowych polega także na mechanicznej przeróbce zgarów w ten sposób, że zgary przepuszcza się przez walce w celu zgniecenia ich w postać blaszek metalicznego cynku. Następnie zgary cynkowe poddane operacji walcowania przesiewa się na przykład w sitach bębnowych w celu oddzielenia metalicznych blaszek od drobnoziarnistego tlenku cynku.

Dotychczas ze zgarów cynkowych powstałych przeważnie w płomiennych piecach do stapiania cynku blokowego, w płomiennych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego był produkowany cynk metaliczny w płytach przeważnie w piecach destylacyjnych o muflach leżących. Zgodnie z tym sposobem zgary cynkowe były mieszane z węglem —

2

reduktorem. Zgary cynkowe stanowiły często także dodatek do wsadu cynkonośnego, złożonego z aglomeratów tlenku cynku, spiekane go tlenku cynku lub speletyzowanego tlenku cynku.

5

Nadmiar cynkonośny zawierający zgary cynkowe ładowany był do ceramicznych mufl pieców destylacyjnych, gdzie przy odpowiedniej temperaturze tlenkowe związki cynku były redukowane tlenkiem węgla lub bezpośrednio węglem. Cynk otrzymywany w muflach, w postaci par wraz z gazami poredukcyjnymi przepływał do ceramicznych nadstawek, gdzie z powodu obniżenia temperatury poniżej temperatury wrzenia cynku pary tego metalu skraplały się, tworząc płynny metal i częściowo kondensatorowe zgary cynkowe. Nieskroplona pozostałość par cynku wraz z gazami poredukcyjnymi przepływała do metalowych balonów, gdzie cynk był wytrącany w postaci surowego pyłu cynkowego a gazy poredukcyjne spalały się w postaci płomyków.

10

15

20

25

30

Z palącymi się gazami poredukcyjnymi uchodziły także niewytrącone pary cynku, które stanowiły bezpowrotną stratę, ponieważ skolektorowane gazy po spalaniu gazów poredukcyjnych nad balonami, nazywane gazami kominkowymi, nie były przeważnie odpylane. Płynny cynk po zdjęciu metalowych balonów z ceramicznych nadstawek jest ściągany wraz z kondensatorowymi zgarami cyn-

kowymi do niewielkich kielni (wózków odlewniczych).

W przypadku przeróbki zgarów cynkowych w piecach destylacyjnych o muflach leżących wyposażonych w kondensatory ścianowe, pary cynku kondensują w postaci płynnego metalu i częściowo kondensatorowych zgarów cynkowych. W czasie takiego procesu kondensacji nie otrzymuje się surowego pyłu cynkowego, chociaż gazy porędkcyjne są odpylane, ale odzysk surowego pyłu cynkowego jest bardzo mały.

Wadą tych sposobów otrzymywania cynku metalicznego w płytach ze zgarów cynkowych jest to, że przeważnie zgary cynkowe powstałe w płomien-nych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego i w płomien-nych piecach do stapiania cynku blokowego zawierają pewne ilości chlorku cynku i chlorku amonu. Chlorek cynku w procesie redukcji tlen-kowych związków cynku w piecach destylacyjnych o muflach leżących przeważnie przechodzi do surowego pyłu cynkowego i częściowo do kondensatorowych zgarów cynkowych.

Chlorek amonu powoduje tworzenie chlorku cynku po zetknięciu się przede wszystkim z parami cynku. Zawartość chlorku cynku w kondensatorowych zgarach cynkowych powoduje, że otrzymywanie cynku metalicznego w płytach w piecach obrotowych (Thede) jest utrudniona i ogólnie z tego powodu wydajność tych agregatów znacznie się obniża. W pyłe cynkowy zawierającym chlorki cynku po dłuższym jego stykaniu z wilgocią zawartą w atmosferze spada znacznie ilość cynku metalicznego, tak że surowy pył cynkowy może się okazać nieprzydatny po przesianiu (przesiewany pył cynkowy) nawet do cementacji kadmu i miedzi z roztworem siarczynu cynku. Pył cynkowy zawierający chlorki cynku w czasie jego stapiania w krótkich piecach obrotowych (Thede) powoduje także obniżenie wydajności tych agregatów. Niekorzystne zjawisko utleniania surowego pyłu cynkowego oraz kondensatorowych zgarów cynkowych zawierających chlorek cynku jest spowodowany tym, że związek ten ( $ZnCl_2$ ) jest bardzo higroskopijny, co z kolei powoduje utlenianie cynku zgodnie z reakcją:  $Zn + H_2O = ZnO + H_2$ , w takim stopniu, że może spowodować zapalenie składowanego surowego pyłu cynkowego oraz nawet niekiedy wybuch szczególnie surowego pyłu cynkowego.

Należy zaznaczyć, że sposób otrzymywania cynku metalicznego w płytach ze zgarów cynkowych w piecach destylacyjnych o muflach leżących przez redukcję tlenkowych związków cynku połączony był ze znacznymi nieuchwytnymi stratami cynku, przy jednoczesnym teoretycznie nieuzasadnionym znacznym zużyciu węgla — reduktora.

Celem wynalazku jest usunięcie niedogodności stosowanych sposobów otrzymywania cynku metalicznego ze zgarów cynkowych oraz bezpośrednie stapianie cynku metalicznego, zawartego w zgarach cynkowych.

Zadanie wytyczone w celu zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie

z wynalazkiem w ten sposób, że zgary cynkowe powstałe przeważnie w płomien-nych piecach do stapiania cynku blokowego w płomien-nych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego, zawierające 60% do 70% wagowych cynku metalicznego ładuje się do bębnow pieców „Thede”. Cynk metaliczny zawarty w zgarach cynkowych w temperaturze do 600°C stapia się na płynny metal w czasie ruchu obrotowego bębna pieca „Thede”. Po pewnym czasie bęben zatrzymuje się i wypuszcza z niego cynk do pieca odstojowego lub rafinacyjnego.

W piecach tych w temperaturze od 430—450°C dokonuje się rafinacji likwacyjnej w celu oddzielenia cynku od ołowiu oraz żelaza. W bębnie pieca „Thede” po wypuszczeniu płynnego metalu pozostają popioły cynkowe, które usuwane są z bębna. Popioły cynkowe zawierają przede wszystkim tlenek cynku, częściowo także cynk metaliczny oraz chlorek cynku i po zmieszaniu z węglem — reduktorem poddaje się je oddzielnie procesowi redukcji w piecach destylacyjnych o muflach leżących.

Otrzymane w procesie redukcji popiołów cynkowych kondensatorowe zgary cynkowe w nadtawkach i surowy pył cynkowy w metalowych balonach, obok cynku hutniczego kierowane są do stapiania w piecu obrotowym lub zawracane są do namiaru złożonego z popiołów cynkowych, powstałych w procesie stapiania zgarów cynkowych według wynalazku. Kondensatorowe zgary cynkowe i surowy pył cynkowy zawracany jest do namiaru pieców destylacyjnych aż do chwili, kiedy zawartość chloru w nich nie przekroczy 3% wagowych. Gdy ilość chloru w zgarach cynkowych jest powyżej tej granicy, wtedy kondensatorowe zgary cynkowe i surowy pył cynkowy poddaje się odchlorowaniu za pomocą wapna palonego. Proces odchlorowania prowadzony jest w odpowiedniej temperaturze z tym, że można dla przyspieszenia procesu odchlorowania oddziaływać na zgary cynkowe parą wodną, która powoduje szybsze uzyskanie odpowiedniej temperatury, w której chlorek cynku rozkłada się, a chlor wiąże się wapniem. Proces odchlorowania można także przeprowadzić przez rozpuszczenie chlorku cynku w wodzie, następnie osuszenie odchlorowanych kondensatorowych zgarów cynkowych i surowego pyłu cynkowego. W przypadku przekroczenia 3% wagowych chloru w popiołach cynkowych uzyskanych w procesie stapiania w piecach „Thede” zgarów cynkowych powstałych przeważnie w płomien-nych piecach do stapiania cynku blokowego o płomien-nych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego poddaje się je odchlorowaniu.

Wytyczone zadanie może być także rozwiązane w ten sposób, że przed załadowaniem zgarów cynkowych do bębna pieca „Thede” suszy się je w atmosferze suchego powietrza w celu odparowania z nich wody niezwiązanej oraz przynajmniej częściowe odparowanie z nich wody higroskopijnej, związanej przede wszystkim z chlorkiem cynku.

Wytyczone zadanie może być także rozwiązane

w ten sposób, że zgary cynkowe przepuszcza się przez walce w celu zgnięcia w postaci blaszek cynku metalicznego. Po tej operacji zgary cynkowe poddaje się przesiewaniu na przykład w sitach bębnowych, gdzie następuje oddzielenie blaszek cynku metalicznego od droбноziarnistego tlenku cynku. Blaszkę metalicznego cynku stanowią wsad do pieców obrotowych „Thede”, a droбноziarnisty tlenek cynku zawierający znaczne ilości chlorku cynku i pewne ilości chlorku amonu poddaje się ewentualnie po odchlorowaniu redukcji w piecach destylacyjnych o muflach leżących.

Popioły cynkowe uzyskane w bębnach pieców „Thede” w czasie śtapiania zgarów cynkowych oraz droбноziarnisty tlenek cynku w procesie przesiewania poddanych walcowaniu zgarów cynkowych przed ich procesem redukcji w piecach destylacyjnych o muflach leżących poddawane są speletyzowaniu, w celu poprawy przewodności wsadu w czasie procesu redukcji.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie jego przykładów wykonania.

Przykład I. Zgary cynkowe powstałe przeważnie w płomiennych piecach do śtapiania cynku blokowego, w płomiennych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego, zawierające 60%, do 70% wagowych cynku metalicznego ładuje się do bębna pieca obrotowego przez otwór w jego dennicy.

Po napełnieniu bębna zamyka się otwór w jego dennicy i uszczelnia masę hutniczą. Załadowany bęben wprowadza się w ruch obrotowy i wsad poddaje przeponowemu ogrzewaniu do temperatury 600°C. W czasie ruchu obrotowego poszczególne metaliczne ziarna zawarte w zgarach cynkowych najpierw ścierają otoczkę tlenkową o karborundową wymurówkę bębna a następnie śtapiają się, tworząc większe granulki, które z kolei tworzą płynny metal.

Po określonym czasie, przeważnie od 6 do 8 godzin bęben zatrzymuje się i przebija otwór spustowy w dennicy bębna po uprzednim założeniu rynny spustowej, łączącej bęben pieca obrotowego z piecem odstojowym lub rafinacyjnym. Temperaturę w piecach odstojowych lub rafinacyjnych utrzymuje się stale w granicach od 430 do 450°C. W takiej temperaturze cynk otrzymany w bębnie pieca obrotowego rafinuje się metodą likwacji i tworzy trzy warstwy: ołowiu cynkowego, warstwę pośrednią cynku twardego i warstwę cynku rafinowanego. Po wypuszczeniu płynnego metalu w bębnie pozostają popioły cynkowe, które są wyciągane z bębna pieca obrotowego po wyjęciu z jego dennicy kształtki szamotowej.

Popioły cynkowe, jeżeli zawierają poniżej 3% wagowych chloru, poddawane są speletyzowaniu i następnie po zmieszaniu z węglem — reduktorem ładuje się je do muflы pieców destylacyjnych, gdzie tlenek cynku redukuje się w temperaturze do około 1150°C. Produktami tej redukcji jest cynk hutniczy w płytach, kondensatorowe zgary cynkowe i surowy pył cynkowy. Jeżeli kondensatorowe zgary cynkowe i surowy pył cynkowy zawierają poniżej 3% wagowych chloru, a korzystniej jest, aby

zawartość chloru nie przekraczała 2% wagowych, kierowane są do śtapiania w bębnach pieców obrotowych.

Jeżeli natomiast ilość chloru w popiołach cynkowych, kondensatorowych zgarach cynkowych i surowym pył cynkowym przekracza 3% wagowych, każdy ten materiał cynkonośny poddaje się oddzielnie odchlorowaniu za pomocą wapna palonego lub sposobem mokrym przez rozpuszczanie chlorku cynku i chlorku amonu w wodzie. Odchlorowane kondensatorowe zgary cynkowe i surowy pył cynkowy oraz po speletyzowaniu popioły cynkowe stanowią wsad dla oddzielnych pieców destylacyjnych, gdzie poddawane są redukcji tlenkowe odpady cynku (popioły cynkowe) powstałe w procesie śtapiania zgarów cynkowych w krótkich piecach obrotowych.

Przykład II. Zgary cynkowe powstałe przeważnie w płomiennych piecach do śtapiania cynku blokowego, w płomiennych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego, zawierające 60% do 70% cynku metalicznego, suszy się w atmosferze suchego powietrza, w celu odparowania z nich wody nierozwiązanej oraz przynajmniej częściowego odparowania z nich wody higroskopijnej związanej przede wszystkim z chlorkiem cynku. Proces suszenia prowadzi się w takiej temperaturze, aby cynk metaliczny nie ulegał utlenieniu. Temperatura ta nie powinna przekroczyć 200°C. Podsuszone zgary cynkowe poddaje się następnie obróbce, tak jak w przykładzie I.

Przykład III. Zgary cynkowe powstałe przeważnie w płomiennych piecach do śtapiania cynku blokowego, w płomiennych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego przepuszcza się przez walce. Cynk metaliczny zawarty w zgarach cynkowych ulega splaszczaniu, tworząc placki w kształcie blaszek. Następnie po tej operacji zgary cynkowe kieruje się na sita bębnowe, na których blaszki cynku metalicznego tworzą nadziarno, a droбноziarnisty tlenek cynku podziarno. Blaszkę cynku metalicznego kierowane są do bębna pieca obrotowego, gdzie poddawane są stopieniu w temperaturze do 600°C, a otrzymany płynny metal poddaje się rafinacji likwacyjnej. Droбноziarnisty tlenek cynku, uzyskany w procesie przesiewania jako podziarno — jeżeli zawiera powyżej 3% wagowych chloru — poddawany jest odchlorowaniu za pomocą wapna palonego lub sposobem mokrym przez rozpuszczenie chlorku cynku i amonu w wodzie. Po tej operacji obróbki materiał ten poddaje się speletyzowaniu.

Droбноziarnisty tlenek cynku zawierający poniżej 3% wagowych chloru, a korzystniej jeżeli zawartość chloru nie przekracza 2% wagowych, bezpośrednio poddaje się speletyzowaniu po procesie przesiewania. Zgranulowany w operacji peletyzacji tlenek cynku po zmieszaniu z węglem — reduktorem, kieruje się na piece destylacyjne o muflach leżących, gdzie poddaje się go redukcji w temperaturze do 1130°C. Także popiół cynko-

wy uzyskany w czasie stapiania blaszek cynku metalicznego poddany obróbce odchlorowania i peletyzacji kierowany jest na piece destylacyjne.

Z kondensatorowych zgarów cynkowych i surowego pyłu cynkowego, uzyskanych na piecach destylacyjnych otrzymuje się cynk w płytach jak w przykładzie I.

Dzięki zastosowaniu jednego z przykładów wykonania wynalazku przy otrzymywaniu cynku metalicznego ze zgarów cynkowych, zmniejszyły się straty nieuchwytnie cynku oraz zużycie energii cieplnej.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cynku metalicznego w płytach ze zgarów cynkowych, powstałych przeważnie, w płomiennych piecach do stapiania cynku blokowego, w płomiennych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego, w krótkich piecach obrotowych na przykład typu „Thede” wyposażonych w piece odstojowe lub rafinacyjne, **znamienny tym**, że zgary cynkowe zawierające 60% do 70% wagowych cynku metalicznego ładuje się do bębna pieca obrotowego i poddaje stapianiu w temperaturze do 600°C w czasie ruchu obrotowego bębna, przy czym płynny metal z bębna pieca obrotowego kieruje się do pieca odstojowego lub rafinacyjnego, gdzie poddaje się go rafinacji likwacyjnej w temperaturze od 430—450°C, a popioły cynkowe zawierające przede wszystkim tlenek cynku po zmieszaniu z węglem-reduktorem poddaje się w piecach destylacyjnych o muflach leżących redukcji w temperaturze do około 1150°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensatorowe zgary cynkowe i surowy pył cynkowy otrzymany obok cynku hutniczego w piecach destylacyjnych w procesie redukcji popiołów cynkowych uzyskanych w procesie stapiania zgarów cynkowych w piecu obrotowym stanowią wsad dla pieca obrotowego, lub są zwracane do namiaru, złożonego z popiołów cynkowych, powstałych w procesie stapiania zgarów cynkowych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że kondensatorowe zgary cynkowe, surowy pył cynkowy uzyskany z redukcji popiołów cynkowych, powstałych przy stapianiu zgarów cynkowych oraz popioły cynkowe uzyskane ze stapiania zgarów cynkowych w bębnach pieców obrotowych zawierające powyżej 3% wagowych chloru poddawane są odchlorowaniu za

pomocą wapna palonego lub przez rozpuszczanie chlorku cynku i amonu w wodzie, a następnie po osuszeniu odchlorowanych materiałów cynkonośnych, mieszanie z węglem-reduktorem i poddawanie redukcji w piecach destylacyjnych o muflach leżących.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zgary cynkowe powstałe przeważnie w płomiennych piecach do stapiania cynku blokowego, w płomiennych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego suszy się w atmosferze suchego powietrza i następnie poddaje stapianiu w bębnach pieców obrotowych.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zgary cynkowe powstałe przeważnie w płomiennych piecach do stapiania cynku blokowego, w płomiennych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego przepuszcza się przez walce, z kolei przewalcowane zgary cynkowe poddaje się operacji przesiewania, na przykład w sitach bębnowych, gdzie następuje oddzielenie blaszek cynku metalicznego od drobnoziarnistego tlenku cynku, z tym że metaliczne blaszki cynku ładuje się do bębnow pieców obrotowych i tam stapia w temperaturze do 600°C, a drobnoziarnisty tlenek cynku poddaje się redukcji po zmieszaniu z węglem-reduktorem w piecach destylacyjnych o muflach leżących w temperaturze do 1130°C.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 5, **znamienna tym**, że drobnoziarnisty tlenek cynku zawierający powyżej 3% wagowych chloru poddaje się odchlorowaniu a następnie dopiero procesowi redukcji po zmieszaniu z węglem-reduktorem.

7. Sposób według zastrz. 1, 3, 4, 5 i 6, **znamienny tym**, że odchlorowane lub nieodchlorowane popioły cynkowe uzyskane w bębnach pieców obrotowych w procesie stapiania zgarów cynkowych, powstałych przeważnie w płomiennych piecach do stapiania cynku blokowego, w płomiennych piecach rafinacyjnych oraz w piecach do przetapiania katod cynku elektrolitycznego oraz drobnoziarnisty tlenek cynku, uzyskany w procesie przesiewania poddanych walcowaniu zgarów cynkowych, poddawane są speletyzowaniu w celu poprawy przewodności wsadu w czasie procesu redukcji w piecach destylacyjnych o muflach leżących.

