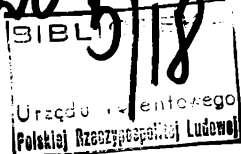


Opublikowano dnia 7 czerwca 1962 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45902

Metallurgical Processes Limited

Nassau, Bahamas

The National Smelting Company Limited

Londyn, Wielka Brytania

Metallurgical Development Company*)

Nassau, Bahamas

Kl. 40 a, 39/50

5/18

Sposób wytwarzania cynku z koncentratów cynkowych, zawierających arsen

Patent trwa od dnia 29 czerwca 1961 r.

Pierwszeństwo: 4 lipca 1960 r. (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania cynku z koncentratów cynkowych, zawierających arsen.

Przy wytapianiu cynku w piecu przedmuchowym produkty gazowe doprowadza się do skraplacza, gdzie stykają się one z krążącym strumieniem roztopionego ołowiu, który rozpuszcza pary cynku. Ogólnie biorąc, ołów wchodzi do skraplacza o temperaturze 450°C i zawiera 2,0% rozpuszczonego cynku, a opuszcza skraplacz o temperaturze 550—580°C i zawiera 2,25% rozpuszczonego cynku. Taki ołów ochładza się do temperatury 450°C przez przepuszczanie go przez

chłodzone wodą koryta lub przez inne odpowiednie urządzenie chłodnicze i kieruje do osadnika, w którym następuje oddzielanie nadmiaru cynku, pozostawiając zawartość cynku w ołowiu wynoszącą 2,0%. Następnie ołów ten wprowadza się do krążenia w skraplaczu.

Koncentraty cynku zawierają często arsen. Część arsenu ulatnia się i rozpuszcza w krążącym w skraplaczu ołowiu. Podczas ochładzania takiego ołowiu na zewnątrz skraplacza, arsen zostaje wydzielony razem z cynkiem. Ołów po ochłodzeniu do temperatury 450°C zawiera zwykle jeszcze 0,0004% As razem z 2% cynku. Taka zawartość arsenu w cynku odpowiada rozpuszczalności produktu arsenku cynku (Zn_3As_2) w ołowiu w temperaturze 450°C.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Leslie Jack Derham.

Odnosnie zawartości cynku w gazach opuszczających piec, zawartość arsenu w tych gazach może wynosić, ogólnie biorąc, 0,2—0,8% i zależy głównie od charakteru krążących materiałów oraz od zawartości arsenu w przerabianych koncentratkach.

Przyjmuje się, że zawartość arsenu w cynku przeprowadzanym przez skraplacz wynosi 0,8% wagowo i gdy krążący roztopiony ołów rozpuszcza 0,25% cynku wagowo, to wówczas zawartość arsenu w ołowiu będzie wynosić do 0,002% wagowo. Gdy ołów wchodząc do skraplacza zawiera 2,0% cynku i 0,0004% arsenu, to gorący ołów opuszczający skraplacz będzie zawierać 2,25% cynku i 0,0024% arsenu.

Obecność arsenu jest niekorzystna, po pierwsze dlatego, że trzeba stosować środki do usunięcia go z cynku w celu uzyskania cynku handlowego. Drugą niedogodnością jest to, że podczas chłodzenia ołowiu pewna ilość arsenu cynku krzepnie na ściankach chłodzonego koryta lub innego urządzenia chłodniczego tworząc ścisłą powłokę, którą należy okresowo usuwać. Dalszą niedogodnością jest to, że jak zostało stwierdzone przez wynalazców, obecność arsenu znacznie zwiększa możliwości utleniania się roztopionego cynku i przez to zwiększenie strat cynku metalicznego, podczas przepływu go przez koryto i osadnik oraz podczas odlewania. Występuje to nawet przy stosowaniu topnika takiego, jak amonowy chlorek cynku w postaci warstwy pokrywającej roztopiony ołów zawierający cynk; oddzielony cynk, podczas doprowadzania go do osadnika oraz w osadniku ulega znacznemu utlenianiu.

Bardzo ważną cechą wynalazku jest zapobieżenie utlenianiu cynku i w wyniku tego tworzeniu się żużli. W nieobecności aluminium tworzy się luźna zgorzelina, gdy ołów z jego powierzchniową warstwą cynku przepływa przez chłodnicę. Obecność nawet małej ilości aluminium powoduje tworzenie się bardzo cienkiej ochronnej błony tlenkowej pod którą oddzielony cynk może przepływać bez dalszego utleniania się.

Wynalazek polega na dodawaniu do krążącego ołowiu aluminium w ilości wystarczającej do utworzenia związku $Al As$ i w następstwie tego prawie całkowitego usunięcia arsenu i dodanego aluminium w postaci związku $Al As$.

W praktyce trudno jest dokładnie określić ilość aluminium równoważną do zawartości arsenu. Dlatego w praktyce wymagana jest ilość aluminium wystarczająca do utworzenia związków ($AlFe$ i $Al As$) aluminium z żelazem i arse-

nem. Ilość aluminium potrzebna do usunięcia małej ilości żelaza jest mała w porównaniu z ilością aluminium potrzebną do usunięcia arsenu. Takie usuwanie żelaza jest korzystne, ponieważ z wielu względów cynk o małej zawartości żelaza jest pożądany.

W panujących warunkach temperatury, aluminium działa jako odtleniacz i czynnik zapobiegający pochłanianiu tlenu przez mieszaninę ołów — cynk.

Arsenek glinowy zostaje w skraplaczu strącony z roztopionego ołowiu. Tworzy on część żużli powstających w skraplaczu i gdy skraplacz jest zaopatrzony w urządzenie do usuwania żużli zawierające pochylony przenośnik ślimakowy, to żużle te usuwa się z powierzchni roztopionego ołowiu, umożliwiając doprowadzanie roztopionego ołowiu z powrotem do skraplacza; żużle te zostają usunięte częściowo za pomocą powyższego urządzenia, a częściowo z ołowiu w pompie na zewnątrz skraplacza.

Aluminium jest tylko bardzo nieznacznie rozpuszczalne w ołowiu, natomiast jest bardzo dobrze rozpuszczalne w roztopionym cynku. Dlatego większa część nadmiaru aluminium zostaje oddzielona razem z cynkiem, podczas chłodzenia ołowiu na zewnątrz skraplacza; tylko nieznaczna ilość aluminium będzie pozostawać w ołowiu powracającym do skraplacza.

Cynk w pewnych przypadkach zastosowania np. przy niektórych rodzajach galwanizacji winien zawierać pewną nieznaczную ilość aluminium. Gdy cynk służy do takiego użytku, to aluminium dodaje się do ołowiu (z którego cynk jest oddzielany w osadniku), przed doprowadzeniem ołowiu do skraplacza, w ilości wystarczającej do strącenia arsenu i do wprowadzenia wymaganej ilości do cynku.

Gdy zawartość aluminium w cynku nie jest wymagana, to może być korzystnie prawie całkowite usunięcie aluminium z cynku za pomocą roztopionego chlorku cynku. Gdy używa się chlorku cynku w postaci ogólnie przyjętej warstwy topnika zapobiegającej utlenianiu, to nadmiar aluminium może być dodany do ołowiu wchodzącego do skraplacza w celu zapewnienia całkowitego usunięcia arsenu; nadmiar dodanego aluminium może być następnie usunięty przez reakcję z topnikiem, np. chlorem cynku pokrywającym powierzchnię roztopionego cynku w osadniku. Gdy ołów po opuszczeniu chłodzącego koryta ma przechodzić razem z oddzielnym roztopionym cynkiem przez warstwę chlorku cynku stanowiącą pokrywę topnika, ułatwia się usuwanie aluminium.

Nieznaczny brak aluminium może być dodany i całkowita ilość aluminium zostanie stracona, lecz pewna ilość arsenu pozostanie nie stracona, podczas przepływu ołowiu przez chłodzące koryta i osadnik oraz podczas odlewania. Na przykład, gdy zawartość arsenu w ołowiu przepływającym przez skraplacz wynosi 0,002% wagowo, a do ołowiu dodaje się 0,0007% aluminium przed wejściem ołowiu do skraplacza; ta ilość aluminium jest wystarczająca do usunięcia $0,0007 \times \frac{75}{27} = 0,00194\%$ arsenu. Pozostaje w ołowiu zawartość 0,00006% arsenu, który przechodzi do roztopionego oddzielonego cynku (0,25%) i tworzy zawartość 0,024% arsenu; ta nieznaczna ilość arsenu może być usunięta z cynku przez obróbkę sodem metalicznym.

Korzystnie jest dodawane aluminium wprowadzać do ołowiu w postaci stopu jego z cynkiem o możliwie niskiej temperaturze topnienia (poniżej 500°C) i zawierającego nie więcej, niż około 20% aluminium. Taki stop może być przygotowany z czystego złomu aluminium i cynku. Można również stosować złom odlewniczy stopu aluminium-cynkowego, zawierającego około 4% aluminium. Na przykład może być użyty stop aluminium-krzemowy o niskiej zawartości krzemu, przy czym zawarty w nim krzem ułatwia usuwanie żelaza. Można stosować mieszaninę złomu aluminium i stopu aluminium-krzemowego ze złomem odlewniczego stopu cynkowo-aluminiowego.

Wynalazek obejmuje wiele odmian nie przekraczających jego zakresu. Na przykład zamiast dodawania aluminium do ołowiu przed doprowadzaniem go do skraplacza, można je dodawać do zbiornika pompy. Wykazuje to podobne korzyści (tj. zapobieganie utlenianiu na powierzchni w korycie chłodniczym i nie zwiększają się narosty arsenku cynku na ściankach koryta), jak i według sposobu opisanego wyżej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cynku z koncentratów cynkowych, zawierających arsen przez topienie koncentratów w piecu przedmuchowym i nagłe ochładzanie produktów gazowych krążącym strumieniem roztopionego ołowiu oraz przez chłodzenie ołowiu tak, aby wydzielić zawarty w nim cynk, znamieny tym, że arsen usuwa się przez dodanie aluminium do krążącego ołowiu w celu utworzenia związku aluminium i arsenu, nierozpuszczalnego w roztopionym ołowiu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że pary żelaza obecne w parach cynku usuwa się przez dodatek nadmiaru aluminium ponad ilość aluminium potrzebną do usunięcia arsenu tak, iż zostaje utworzony związek aluminium i żelaza nierozpuszczalny w roztopionym ołowiu.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że dodaje się aluminium w ilości wystarczającej do całkowitego strącenia arsenu i żelaza obecnego w roztopionym ołowiu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że aluminium dodaje się w ilości przekraczającej ilość potrzebną do strącenia arsenu i żelaza obecnych w roztopionym ołowiu.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że nadmiar dodanego aluminium usuwa się następnie przez reakcję z chlorkiem cynku.

6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że ołów ochładza się w celu oddzielenia cynku przez przeprowadzanie go przez chłodzone koryta i doprowadza do osadnika, którego ścianki są pokryte od wewnątrz warstwą topnika chlorku cynku.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że ołów i oddzielony cynk doprowadzane do osadnika przeprowadza się przez warstwę topnika pokrywającą cynk w osadniku.

8. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że arsen pozostały w ołowiu po obróbce go aluminium usuwa się przez obróbkę sodem metalicznym.

9. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tym, że aluminium dodaje się w postaci stopu cynkowo-aluminiowego, zawierającego mniej niż 20% aluminium i o temperaturze topnienia poniżej 500°C.

10. Sposób według zastrz. 9, znamieny tym, że dodaje się stopu cynkowo-aluminiowego wytworzonego z czystego złomu aluminium i cynku.

11. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że aluminium dodaje się w postaci jednego z następujących stopów lub mieszanin stopu kokilowego ze złomu aluminium i cynku o zawartości około 4% aluminium. stopu krzemowo-aluminiowego o małej zawartości krzemu oraz mieszaniny złomu aluminium-krzemowego, stopu krzemowo-aluminiowego i złomu kokilowego stopu aluminium-cynkowego.

12. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że aluminium dodaje się do krążącego ołowiu przed doprowadzeniem ołowiu do skraplacza.

13. Sposób według zastrz. 1—12, znamienny tym, że aluminium dodaje się do zbiornika pompy wprowadzającej ołów w krążenie.

Metallurgical Processes Limited
The National
Smelting Company Limited
Metallurgical Development
Company

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik
rzecznik patentowy

