

Способи одержання цинку

У даний час для одержання цинку використовують пірометалургійний (дистиляційний) і гідрометалургійний (електролітичний) способи (рис.7.1). Пірометалургійним способом, що існує здавна, обпалений концентрат спікають, а потім відновлюють вугіллям або коксом при 1200-1300°C за реакцією:

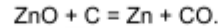


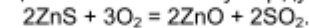
Рис.7.1. Схеми пірометалургійного (а) та гідрометалургійного (б) способів одержання цинку.

Пари цинку, що при цьому утворюються, конденсують, плавлять і розливають у виливниці.

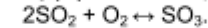
Найбільш розповсюдженим способом одержання цинку є електролітичний, за яким спочатку обпалені концентрати обробляють сірчаною кислотою. Одержаний при цьому сульфатний розчин очищають від домішок (шляхом осадження їх цинковим пилом) і піддають електролізу у ваннах, що викладені всередині свинцем або вініпластом. Цинк осідає на алюмінієвих катодах, із яких його щодоби видаляють і плавлять у різних печах.

1. Випалювання цинкових концентратів

Основною реакцією випалювання сульфиду цинку є:



Паралельно, за рахунок каталітичної дії металів, оксид сірки SO_2 частково окислюється до SO_3 (сірчаного ангідриду):

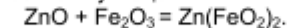


Сірчаний ангідрид зв'язує ZnO в сульфат:



При випалюванні концентрату велика кількість сульфату цинку, що утворюється, є небажаною. Це обумовлено тим, що сульфат відновлюється до сульфіду та залишається в дистиляторі або у шлаці. Присутність у концентраті невеликої кількості сульфату дозволяє зменшити витрати H_2SO_4 на його переробку. Після випалювання цинкові концентрати переробляють за допомогою пірометалургії або гідрометалургії.

Оксид цинку може взаємодіяти з Fe_2O_3 й утворювати ферит цинку, який легко відновлюється вуглецем:



Температура випалювання ZnS складає 550-600°C. Домішки інших сульфідів при випалюванні окислюються до Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , CdO , Sb_2O_3 , As_2O_3 (Sb_2O_3 , As_2O_3 – частково відганяються), свинець утворює сіль PbSO_4 . Кислотні оксиди SO_3 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , Fe_2O_3 , SiO_2 реагують з основними FeO , CuO , PbO , ZnO , CaO , MgO й утворюють сульфати, арсенати, антимоніти, ферити, силікати.

Майже всі цинкові концентрати випалюють у киплячому шарі. Після випалювання концентрат безперервно надходить у жолоб для розвантаження. Час випалювання концентрату в киплячому шарі за температури 900-950°C складає біля 10-12 год.

При пірометалургійному способі після випалювання цинкового концентрату одержують агломерат у вигляді пористих шматків. Процес випалювання ведуть так, щоб концентрат спочатку втрачав

сірку в результаті її окислення, а потім спікався. Спікають концентрат цинку за температури 1300-1400°C. Пористість і різні розміри шматків забезпечують агломерату необхідну газопроникність для подальшого вуглецево-термічного відновлення цинку з нього.

2. Пірометалургійний спосіб одержання цинку

Пірометалургійне виробництво цинку здійснюють у горизонтальних і вертикальних ретортах, які нагрівають в електричних печах. Для дистиляції суміші випалений цинковий концентрат у суміші з подрібненим антрацитом або коксом завантажують у реторти, які футеровані шамотною цеглою. Реторти встановлюють у печах горизонтально (рис. 2). Процес відновлення цинку відбувається за температури 1400°C за реакцією:

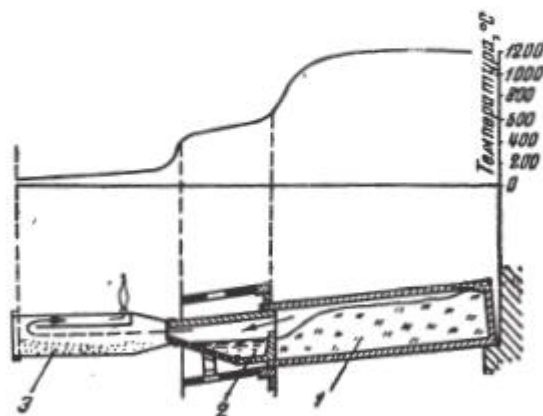
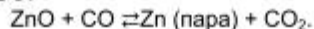


Рис. 2. Схема дистиляції цинку в горизонтальній реторті: 1 – реторта; 2 – конденсатор; 3 – алонж (пиллоприймач).

Така реакція можлива тільки в місцях контакту вуглецю з оксидом цинку. Тому процес відновлення цинку твердим вуглецем використовується обмежено. Основним процесом відновлення оксидів цинку є дистиляція за допомогою CO:



При такій взаємодії цинк відразу випаровується й переходить у газову фазу. Утворений при цьому діоксид вуглецю CO₂ інтенсифікує реакцію газифікації твердого вуглецю з виділенням CO:



До реторти кріпиться конденсатор із вогнетривів, у якому конденсується цинк. Після закінчення процесу конденсатор відокремлюють. Із реторти вивантажують спечений при дистиляції залишок (раймовку), який містить (6,0-12,0)% цинку. Пірометалургійний спосіб виробництва цинку простий, але не дуже ефективний, тому що одержаний метал забруднюється свинцем і кадмієм. Так, за температур (1200-1250°C) такі елементи, як кадмій, ртуть, свинець, сурма (рис. 3) можуть повністю або частково випаровуватися з концентрату і конденсуватися разом із цинком.

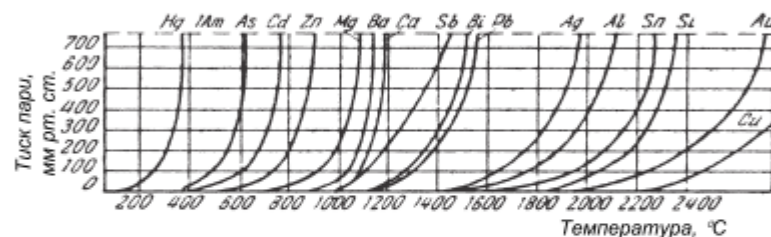


Рис. 3. Залежність тиску пари металів від температури.

Застосування вертикальних реторт дозволило збільшити об'єми виробництва та механізувати процес одержання цинку. Вертикальні реторти футерують карбідом кремнію (SiC, t_m = 2700°C), який зберігає міцність до 2000°C, а також є хімічно нейтральним і в 3-4 рази більш теплопровідним, ніж шамот. Вертикальна реторта (рис. 4) представляє собою прямокутну шахту, яка футерована карборундовими плитами або цеглою. Для заправки шихти над ретортою встановлюють камеру з вогнетривів.

Шихту в реторту завантажують зверху, а з нижньої її частини безперервно відбирають раймовку. Шихту готують із випаленого цинкового концентрату, антрациту, коксу та кам'яновугільної смоли. Після перемішування з шихти виготовляють брикети, які нагрівають до температури 750-900°C. Кам'яне вугілля та смола коксуються і змінюють брикети та надають їм необхідну пористість. Дистиляція у вертикальних ретортах за хімічними реакціями не відрізняється від процесів, що відбуваються в горизонтальних агрегатах.

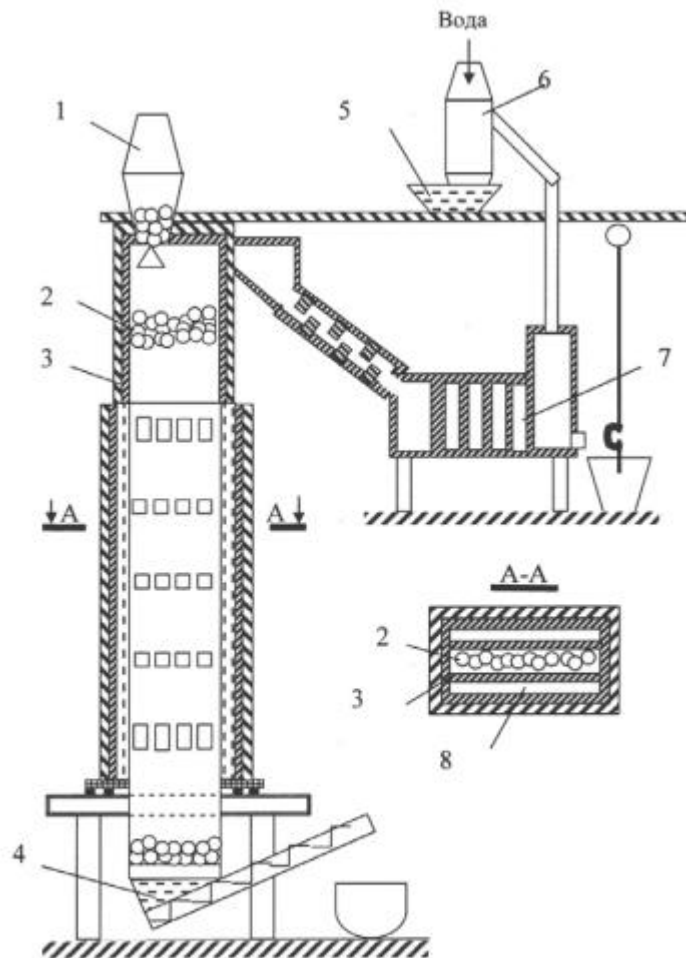


Рис. 4. Схема процесу дистиляції цинку у вертикальній реторті:
 1 – завантажувальний пристрій; 2 – шихта; 3 – реторта;
 4 – пристрій для видалення раймовки; 5 – відстійник; 6 – скруббер;
 7 – конденсатор; 8 – камера спалювання газу.

Конденсатор із вогнетривкої цегли всередині має перегородки, які збільшують шлях руху газів. Гази з конденсатора спрямовуються в скруббер, у якому відбувається їх очищення від пилу. Скруббер конструктивно виконано у вигляді високої башти з решітками в середині.

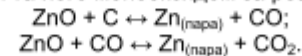
Термін експлуатації реторт складає 3-5 років, продуктивність – (4-7) т цинку за добу (~ 90 кг з одного м² теплопровідної стінки). У горизонтальних ретортах одержують не більше 15 кг із одного м² за добу.

Електротермічним способом цинк одержують у високих (12-14 м) шахтних печах, які футеровані вогнетривкою цеглою. Шихта для виробництва цинку складається з випаленого концентрату й коксу. Струм до шихти підводиться за допомогою графітових електродів, що встановлено на відстані 8-10 м один від одного по висоті печі. При проходженні струму крізь кокс між його частками виникають багаточисельні електричні дуги, що нагрівають шихту до 1200°C. Раймовку, яка містить 15-16% цинку, вивантажують із печі безперервно. Пара цинку конденсується або згорає, перетворюється в оксид, який є кінцевим продуктом дистиляції. Раймовка, крім цинку, містить свинець, мідь, благородні метали, і проходить додаткову переробку.

За другим способом дистиляцію проводять в електропечах шляхом розплавлення шихти. Випалений концентрат цинку плавлять разом із вугіллям і флюсами за температури 1300-1350°C. При цьому одержують рідкий шлак, у який занурені графітові електроди. За високої температури в шихті, ще до початку плавлення, відновлюються Cu, Pb, а також Fe. У залізі розчиняються вуглець і мідь. У результаті цього на поду печі утворюється шар рідкого чавуну, що містить мідь.

Загальний вміст цинку в пічних газах складає біля 95%. Однак тільки 4/5 від його кількості одержують у вигляді металу, останній переходить у пил і оксиди.

Процес дистиляції цинку в шахтних печах (рис. 5) дозволяє сумісно переробляти цинкові та свинцеві концентрати. У нижній частині шахтної печі температура перевищує 1000°C, при якій цинк інтенсивно відновлюється вуглецем та його монооксидом за реакціями:



Пара металу піднімається разом із газами по шахті в печі й знову окислюється до оксиду, який осідає на шматках шихти. При цьому друга реакція швидко протікає в зворотному напрямку.

В Англії створено технологію одержування цинку, за якою шихту та кокс перед завантаженням у піч підігрівають до 800°C, а повітряне дуття – до 600°C. Плавку проводять із підвищеним вмістом у шихті коксу. У результаті цього в газі переходить до 90% цинку, і він не окислюється.

Цинк, який одержано дистиляцією, містить різні домішки: (1-3)% Pb; (0,03-0,5)% Cd; (0,05-0,30)% Fe; (0,05-0,10)% Cu; (0,0003-0,05)% As. Для видалення вказаних домішок проводять рафінування цинку.

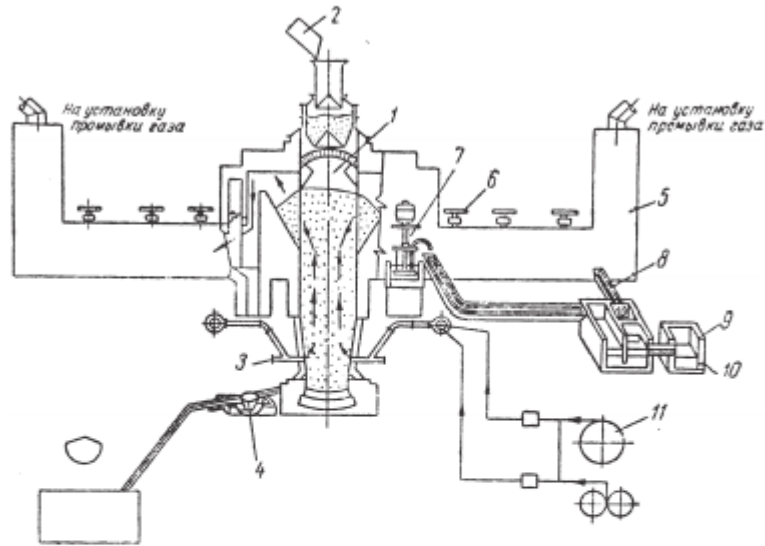


Рис. 5. Схема процесу дистиляції цинку в шахтній печі:

- 1 – шахтна піч із герметичним завантажувальним пристроєм;
- 2 – пристрій для завантаження гарячого агломерату та коксу; 3 – фурми;
- 4 – пристрій для випускання чорного свинцю; 5 – конденсатори для цинку;
- 6 – реторти, у яких розбризкують свинець; 7 – помпа для перекачування сплаву з конденсаторів до розділювальної ванни; 8 – жолоб для повернення свинцю до конденсатора; 9 – приймач рідкого цинку;
- 10 – лійка для випуску цинку; 11 – повітрянагрівач.

Найпростішою технологією його рафінування є ліквідація, яка заснована на зниженні розчинності домішок при охолодженні металу до 430-450°C. За допомогою ліквідації очищують цинк від свинцю та заліза.

На практиці рафінування цинку ліквідацією проводять при 430-440°C (при вмісті свинцю в цинку ~ 1%). Залізо з цинком утворює ряд інтерметалідів ($FeZn_3$ і $FeZn_7$) і твердих розчинів, які при охолодженні кристалізуються. У процесі кристалізації утворюються губчаста маса

залістистого цинку (гартцинку). Після охолодження протягом 24-36 годин у ванні з рідкого чорного цинку шляхом ліквідації утворюється три шари: нижній – рідкий сплав свинцю з (5-6)% Zn; середній шар твердого залістистого цинку ($FeZn_7$); верхній шар рідкого рафінованого цинку (марок Ц2 і Ц3), який містить до 1,2% Pb і 0,03-0,04% Fe.

Процес ліквідації проводять у відбивних печах ємністю 150 т із відновлювальною атмосферою, щоб не окислити цинк. Чорновий цинк періодично завантажують у ванну й зливають з неї рафінований цинк із верхнього шару. По мірі накопичення залістистий цинк видаляють із печі шумівкою. Свинець із нижніх шарів ванни зливають через трубу, що занурюють у розплав. У процесі ліквідаційної плавки 90% цинку переходить у частково рафінований метал, 1,5% – у цинковистий свинець, 5% – у залістистий цинк, 2,0% – у дроби, 1,5% втрачається за рахунок окислення (угар). Свинець, що містить цинк, направляють на заводи для рафінування його від домішок. Дроби та залістистий цинк (4-5% Fe і 94% Zn) повертають у шихту для дистиляційних печей.

Відомий також ректифікаційний спосіб рафінування цинку, який дозволяє одержати метал чистотою 99,996%. Шляхом ректифікації розділяють метали, що містять чорновий цинк, за температурами їхнього кипіння (Zn – 906°C; Cd – 767°C; Pb – 1745°C; Cu – 2543°C; Fe – 2870°C). Ректифікацією легко відокремити цинк від міді та заліза, а від кадмію і свинцю – значно важче.

Рафінують цинк також у ректифікаційних колонах, які збирають із 40-50 тарілок. Кожна тарілка (рис. 6) є плоскою посудиною з отвором, крізь який пари металів при нагріванні піднімаються вгору по колоні. Рідка фаза при цьому надходить донизу на тарілку, що знаходиться нижче.

У верхній, більш холодній частині колони пара частково конденсується, утворюючи рідкий конденсат, який називають флегмою. Флегма стікає донизу по ректифікаційним тарілкам і взаємодіє з паром, що піднімається вгору. Температура рідини завжди менша, ніж температура пари. Тому при контакті з рідиною пара частково конденсується. При цьому виділяється теплота конденсації, за рахунок якої випаровується кількість рідини. У результаті цього пара збагачується компонентами з низькою температурою кипіння, а рідина – з високою.

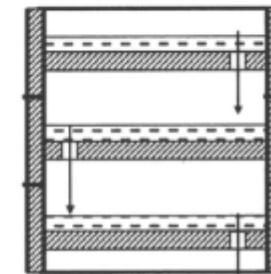
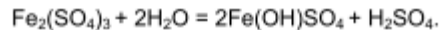


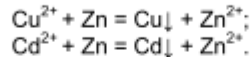
Рис. 6. Схема розташування тарілок у ректифікаційній колоні.



Разом із залізом із розчину видаляються As, Sb і частково кремнієва кислота H_2SiO_3 .

Присутність домішок Cu, Co, Fe, As і Sb навіть у невеликій кількості в розчині сульфату цинку (електроліті) суттєво знижує вихід цинку. Ці елементи завжди присутні в цинкових концентратах, і тому при вилуговуванні вони переходять у розчин у різній кількості.

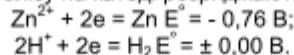
Нейтральний розчин ZnSO_4 перед електролізом постійно чистять від Cu та Cd, а від кобальту й хлору – періодично. Очищення розчину від міді та кадмію побудовано на реакціях цементації за допомогою цинку:



Для прискорення процесу очищення розчину використовують цинк у вигляді пилу, який одержують його розпиленням або конденсацією пари. Частина пилу розчиняється в результаті відновлення цинком водневих іонів, а частина його залишається у вигляді металу. Це обумовлено тим, що на поверхні частинок цинку утворюються осади міді та кадмію, які сповільнюють повне розчинення пилу. Тому витрати цинкового пилу перевищують розрахункову кількість за стехіометричним співвідношенням.

Очищення розчинів від Cu і Cd проводять у чанах об'ємом 35-45 м³, у яких встановлено лопатні мішалки. Чан заповнюють нейтральним розчином сульфату цинку, уводять цинковий пил і перемішують протягом 40-50 хвилин. Осад (мідно-кадмієвий кек), який випадає при цьому, пропускають через фільтри. Цей кек складається з міді, кадмію, надлишку цинку та твердих шматків пустої породи (2-8% Cu, 6-12% Cd, 30-40% Zn). Кек містить також невелику кількість талію. Такий концентрат використовують у виробництві кадмію та в процесах одержання міді.

На електроліз надходить очищений від домішок нейтральний розчин сірчанокислового цинку (ZnSO_4), у якому присутні іони Zn^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ , OH^- . У процесі електролізу на катоді розряджаються Zn^{2+} і H^+ :



Згідно величин електродних потенціалів, на катоді повинен виділятися тільки водень, тому що його потенціал набагато вищий порівняно з цинком. Можна успішно одержувати цинк за допомогою електролізу кислих розчинів. Це обумовлено тим, що фактичний потенціал розрядження водневих іонів менший рівноважного,

тобто від'ємний. Що менше водню виділяється на катоді, то більший вихід цинку. Практично при потенціалі розрядження іонів цинку (біля – 0,76 В) частка водню, який виділяється разом із ним, не перевищує ~ 5%.

Для підвищення виходу цинку необхідно проводити електроліз таким чином, щоб потенціал розрядження іонів водню був набагато меншим, ніж Zn^{2+} . Тому електроліз треба здійснювати на концентрованих розчинах ZnSO_4 при великих значеннях струму і низьких температурах.

Електроліт у ванну подають нейтральним, а видаляють після електролізу кислим. Ванни для електролізу цинку виготовляють із бетону, дерева або сталі й захищають їх від дії електроліту кислотостійкою цеглою, листовим свинцем та вініпластом. Зовнішню поверхню емностей покривають лаком, смолою або вініпластом.

Аноди відливають із сплаву свинцю, який містить 1% срібла. До складу цього сплаву входить також невелика кількість Ti, Co, As та інших металів (домішки сповільнюють корозію анодів). Для покращення умов циркуляції електроліту аноди виготовляють із отворами або у формі вафлі, товщиною 6-8 мм. До верхньої частини анодної пластини приварюють вкриту свинцем мідну штангу, а на бокових частинах аноду закріплюють вініпластові вставки, які є ізоляторами і захищають електроди від замикання.

Катоди виготовляють із відшліфованого прокату з алюмінію, довжина і ширина яких на 20-25 мм більші, ніж анодів. Для покращення видалення з них цинку на торці анодів надягають резинові або вініпластові пластинки П-подібного типу. До верхньої частини катоду приварюють алюмінієву штангу з мідним контактом.

У кожній ванні знаходиться 28-30 катодів і на один більше анодів. Сила струму, що підводиться до електролітичних ванн, складає 10000-150000 А, напруга – 500-650 В. Для забезпечення високого виходу цинку температура електроліту не повинна перевищувати 30-35°C. У зв'язку з цим електроліт завжди охолоджують перед подачею його у ванну, а також у ній.

Кисень, який виділяється на аноді у вигляді пухирців, захоплює з собою дрібні крапельки електроліту та виносить їх на поверхню ванни. Тому в атмосфері цеху утворюється кислотний туман, який може обпалювати у робітників шкіру та дихальні шляхи. Із метою запобігання розповсюдження електроліту по цеху на поверхню ванни наносять шар піни з поверхнево-активних добавок (наприклад, витяжка мильно-го коріння).

Листи електролітичного цинку, що зняті з катодів, після промивання переплавляють у різних печах за температури близько 500°C. Для зменшення окислення цинку в шихту додають хлористий амоній (NH_4Cl), який випаровується і при цьому дисоціює на NH_3 і H_2 . Хлорид амонію взаємодіє з ZnO і утворює ZnCl_2 , який має температуру плавлення 318°C і характеризується високим поверхневим натягом. Загальні витрати цинку на його окислення та пил складають 2,5%. Виготовлений таким чином метал розливають у виливниці та одержують злитки зі вмістом цинку в них 99,97-99,99%, які відповідають маркам Ц1 і Ц0.