



Jarmila Trpčevská

TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie

ZINOK, JEHO APLIKÁCIA, VÝROBA A RECYKLÁCIA

ZINOK, JEHO APLIKÁCIA, VÝROBA A RECYKLÁCIA

Jarmila Trpčevská

2018

ISBN: 978-80-553-2997-0

© 2018, Jarmila Trpčevská

Druh publikácie: monografia

Autorka: doc. Ing. Jarmila Trpčevská, CSc.

Recenzenti:

prof. Ing. Marián Buršák, CSc.

prof. Ing. Tomáš Havlik, DrSc.

prof. Ing. Štefan Michna, PhD.

Rok: 2018

Vydavateľ: Technická univerzita v Košiciach

Vydanie: prvé

Náklad: 100 ks

Rozsah: 117 strán

Za odbornú, obsahovú a jazykovú úpravu textov zodpovedá autorka.

ISBN: 978-80-553-2997-0

Autorka ďakuje grantovej agentúre VEGA, ktorá finančne podporila vydanie tejto publikácie (projekt VEGA MŠ SR 1/0442/17).

Obsah

Zoznam obrázkov.....	9
Zoznam tabuliek.....	12
Úvod.....	13
1 História zinku.....	14
2 Vlastnosti zinku.....	15
3 Použitie zinku.....	17
3.1 Použitie zinku v povrchovej úprave.....	17
3.1.1 Žiarové zinkovanie (ŽZ).....	18
3.1.2 Elektrolytické (galvanické) zinkovanie.....	21
3.1.3 Žiarové (termické) nástreky.....	23
3.1.4 Sherardizácia.....	24
3.1.5 Mechanické zinkovanie.....	25
3.1.6 Neelektrolyticky nanášané mikrolamelové povlaky zinku....	25
3.1.7 Náterové hmoty s vysokým obsahom zinku.....	26
3.2 Zliatiny zinku.....	27
3.2.1 Zlievarenské zliatiny zinku.....	28
3.2.2 Zliatiny Zamak.....	29
3.2.3 Ostatné typy zliatin zinku.....	32
3.2.4 Tavenie a príprava zinkových zliatin.....	33
3.2.5 Odlievanie zinkových zliatin.....	34
3.3 Mosadze a bronzy.....	36
4 Zlúčeniny zinku.....	39
5 Výroba primárneho zinku.....	41
5.1 Minerály zinku.....	41
5.2 Ťažba zinkových rúd.....	42
5.3 Stručný prehľad výroby zinku v minulosti.....	44
5.4 Výroba primárneho zinku v súčasnosti.....	48
5.4.1 Pyrometalurgický spôsob výroby zinku.....	48
5.4.2 Hydrometalurgický spôsob výroby zinku.....	57

6	Recyklácia zinku	73
6.1	Zdroje sekundárneho zinku	75
6.2	Mosadzný šrot	76
6.3	Odpady z procesu galvanizácie	76
6.3.1	Tvorba spodného steru v procese kusového ŽZ	79
6.3.2	Tvorba zinkového popola pri kusovom ŽZ	82
6.3.3	Tvorba salmiakového steru	84
6.3.4	Tvorba sterov pri kontinuálnom ŽZ	85
6.4	Spracovanie sterov pochádzajúcich z procesov ŽZ	88
6.4.1	Spracovanie spodného steru (tvrdého zinku) na ZnO	88
6.4.2	Raфинácia tvrdého zinku	92
6.4.3	Spracovanie zinkového popola.....	96
6.4.4	Spracovanie galvanizačných odpadov priamo v zinkovniach	98
6.4.5	Spracovanie salmiakových sterov	98
6.5	Odpady z tlakového liatia zinku	100
6.6	Zmiešaný zinkový odpad	100
6.7	Tvorba úletov v EOP (elektrickej oblúkovej peci).....	102
6.8	Pyrometalurgické procesy recyklácie EOP úletov	103
6.8.1	Waelz kiln proces	103
6.8.2	Proces s využitím pece s otočnou nistejou	104
6.8.3	Primus proces	105
6.8.4	OXYCUP proces	106
6.9	Hydrometalurgické procesy recyklácie EOP úletov	108
6.9.1	Modifikovaný Zincex proces (MZP).....	108
	Záver	109
	Zoznam použitej literatúry	110

Zoznam obrázkov

Obr. 1 Oblasti použitia zinku	17
Obr. 2 Ukážka kusového žiarového zinkovania.....	20
Obr. 3 Časť linky kontinuálneho ŽZ a pozinkovaný plech [10]	21
Obr. 4 Prevádzka elektrolytického zinkovania [12].....	22
Obr. 5 Príklad modrého chromátu [13]	22
Obr. 6 Príklad žltého chromátu [13].....	22
Obr. 7 Schéma striekania elektrickým oblúkom	24
Obr. 8 Ukážka žiarového striekania	24
Obr. 9 Materiál určený na proces mechanického zinkovania [16].....	25
Obr. 10 Bubon na omieľanie [17]	25
Obr. 11 Binárny diagram Al-Zn [22]	29
Obr. 12 Schéma vysokotlakového liatia kovu s teplou komorou [24]	35
Obr. 13 Ukážka technológie odstredivého odlievania [25]	35
Obr. 14 Binárny diagram Cu-Zn [29].....	37
Obr. 15 Tendencia výroby zinku vo svete [30]	41
Obr. 16 Minerály sfaleritu.....	42
Obr. 17 Výroba zinku v jednotlivých krajinách v rokoch 2010-2016 [31]...	43
Obr. 18 Horizontálna retorta na výrobu zinku [32].....	45
Obr. 19 Vertikálna retorta pre kontinuálnu výrobu (New Jersey) [32]	46
Obr. 20 Štádia životného cyklu pri pyrometalurgickom postupe [33]	47
Obr. 21 Oblasti výskytu jednotlivých fáz v systéme Zn-S-O pri 1000 K [34]	49
Obr. 22 Reakcia ZnO-CO (10) je obmedzene rovnovážna ($\Delta G^{\circ}_{1273K} = 46,3$ kJ/mol) [34].....	49
Obr. 23 Všeobecná schéma postupu výroby primárneho Zn pri procese ISP [34].....	50
Obr. 24 Schéma procesu ISP [34]	53
Obr. 25 Postup procesu destilácie Zn-Cd [35]	55

Obr. 26 Čistenie plynu po pražení: suché čistenie (cyklóny sú voliteľné) [35]	59
Obr. 27 Zjednodušená schéma lúhovacieho procesu pri výrobe Zn [35].....	61
Obr. 28 Schéma rafinačného procesu na báze As [35].....	65
Obr. 29 Vrchol ternárneho diagramu Zn-Fe-Al bohatého na zinok pri teplote 465 °C [51].....	78
Obr. 30 Zariadenia na odstránenie spodného steru pri kusovom ŽZ [60].....	80
Obr. 31 Tvrdý zinok.....	81
Obr. 32 Mikroštruktúra tvrdého zinku	81
Obr. 33 Odstraňovanie zinkového popola a jeho vzhľad	84
Obr. 34 Zinkový popol na konci vane a po odstránení v kontajneri	84
Obr. 35 Odstraňovanie salmiakového steru	85
Obr. 36 Vzhľad salmiakového steru.....	85
Obr. 37 Vznik sterov v procese kontinuálneho ŽZ [75].....	86
Obr. 38 Produkt nepriameho procesu výroby ZnO.	89
Obr. 39 Technológia výroby ZnO [78]	91
Obr. 40 Odparovacia pec [78].....	91
Obr. 41 Stuhnutá vzorka po rafinácii	94
Obr. 42 Miesta odberu vzoriek.....	94
Obr. 43 Mikroštruktúra vzorky po rafinácii, sledovanie priebehu rafinácie .	95
Obr. 44 Technologická schéma spracovania zinkového popola firmou REZINAL.....	97
Obr. 45 Usporiadanie MZR systému [82].....	98
Obr. 46 Odlievanie vytaveného zinku po spracovaní [82].....	98
Obr. 47 Morfológia ZnO častíc.....	100
Obr. 48 Proces destilácie zinku [83]	101
Obr. 49 Rotačná pec „Waelz kiln“ [85]	104
Obr. 50 Proces recyklácie EOP úletov s využitím pece s otočnou nistejou [88].....	105

Obr. 51 Schéma procesu recyklácie EOP úletov procesom PRIMUS [88].	106
Obr. 52 Schéma procesu OXYCUP [88].....	107
Obr. 53 Konceptná schéma procesu MZP	108

Zoznam tabuliek

Tab. 1 Špecifické vlastnosti zinku.....	15
Tab. 2 Názov a označenie najpoužívanejších Zn zliatin	30
Tab. 3 Podiel výroby zinku jednotlivými spôsobmi v percentách	46
Tab. 4 Miesta prevádzkovania ISP procesu v minulosti a v súčasnosti [36]	56
Tab. 5 Hlavné činidlá a ich spotreba v Modifikovanom Zincex TM Procese..	66
Tab. 6 Ukazovatele miery recyklácie zinku [49]	74
Tab. 7 Zdroje a druhy sekundárneho zinku [49]	75
Tab. 8 Podiel jednotlivých zdrojov na recyklácii zinku [50]	76
Tab. 9 Prehľad spôsobov žiarového zinkovania a vznikajúcich odpadov.....	77

Úvod

Zinok sa javí ako menej pôsobivý kov v porovnaní s ostatnými bežne známymi kovmi. Nie je taký vzhľadný ako zlato alebo meď, nedosahuje pevnosť ocelí či nízku mernú hmotnosť hliníka. Veľmi vhodne ho však možno kombinovať s inými kovmi. Zinok s meďou vytvára mosadz, ktorá sa podobá zlato, poskytuje vysokú ochranu oceli pred koróziou, s hliníkom vytvára zliatiny, ktoré sa používajú pri výrobe namáhaných dielov.

Zinok je jedinečný medzi bežnými kovmi aj tým, že jeho plyny sú veľmi reaktívne pri teplote, pri ktorej sa redukuje z oxidickej formy. Plyny zinku sa musia pri výrobe tekutého kovu kondenzovať bez prítomnosti vzduchu. Iné bežné kovy ako sú meď, železo, olovo a cín sa získavajú pri teplotách, pri ktorých sú v tekutej forme. Tieto technické ťažkosti spôsobili posun jeho výroby o dve tisícročia neskôr.

Zinok sa najčastejšie vyskytuje spolu s olovom a vždy s minoritným kovom kadmium. Kadmium a olovo patria medzi toxické kovy, ich výskyt sa prísne kontroluje.

Zinok na druhej strane je esenciálnym prvkom pre väčšinu živých organizmov. Zohráva dôležitú úlohu pri fungovaní ľudského organizmu, pomáha stimulovať aktivitu mnohých enzýmov. Telo dospelého človeka obsahuje približne 2 až 3 g zinku. Najviac zinku sa v organizme vyskytuje v pečeni, svaloch, kostiach, koži, nechtoch a vlasoch. Toxický je v nadbytku. Zinok je 25. najrozšírenejší prvok, jeho obsah v zemskej kôre je v priemere 65-70 g/tonu. Je súčasťou hornín a pôdy, ale aj vzduchu, vody a biosféry - rastlín, zvierat a ľudí. V prírode sa zinok neustále transportuje procesom, ktorý sa nazýva prirodzený kolobeh. Dážď, sneh, ľad, slnko a vietor spôsobujú eróziu pôdy a hornín obsahujúcich zinok. Vietor a vody prenášajú nepatrné množstvo zinku do jazier, riek a morí, kde sa zhromažďuje ako sediment a transportuje ďalej. Množstvo zinku v prírodnom prostredí sa rôzni od miesta k miestu a od obdobia k obdobiu. Jeho obsah v pôde je od 10 do 300 g/tonu (v sušine). V riekach sa obsah zinku pohybuje od menej než 10 až po viac ako 200 µg/l. Padajúce lístie na jeseň je príčinou dočasného zvýšenia hladiny zinku v pôde a vo vode. V atmosfére je prítomný v oxidickej forme ako aerosól.

Hoci má zinok nepopierateľne priaznivé účinky na ľudské zdravie a ekosystémy, treba sa vyvarovať jeho vysokých koncentrácií v životnom prostredí.