

Доклад *Report*

История цинка, его получение и использование

Д-р Марианна Шоненбек / Франк Нойман

Введение

Задолго до открытия цинка как металла, для изготовления сплава из цинка и меди (латуни) и цинковой соли, применяемых в медицинских целях, использовалась цинковая руда. Предметы из латуни, найденные на территории Вавилона и Ассирии датируются третьим тысячелетием до н.э., а предметы, найденные на территории Палестины – примерно 1400-1000гг. до н.э.

О первом опыте добавления цинка в медь свидетельствует ювелирное украшение, найденное на Острове Родос (500г. до н.э.). Не смотря на то, что долгое время цинк использовался для изготовления латуни, считать металлом его стали лишь спустя тысячелетия. Название «цинк» вошло в обиход в 17 веке, когда металл был заново открыт.

Т.к. в природе цинк встречается исключительно в форме соединений, вначале для его производства использовали карбонат цинка, цинковую соль. Цинк оказался особенно подходящим для использования в сплавах с другими металлами, поэтому очень быстро нашел свое применение в изготовлении монет. Не смотря на то, что цинковая руда использовалась еще в Бронзовом веке, как химический элемент цинк был открыт намного позже. До конца 18 века цинк импортировался в основном из Индии и считался очень дорогим металлом.

Получение и использование цинка в Древних Индии и Китае

Металлический цинк изготавливался в Индии примерно с 1200 года н.э. Процесс изготовления был схож с процессом изготовления олова. Цинковую руду нагревали в закрытом тигле вместе с древесным углем. При нагреве выделялись пары цинка, которые затем охлаждались в конденсационном сосуде под тиглем. Так получали металлический цинк.

Итальянский путешественник Марко Поло (1254-1324) описывает процесс получения оксида цинка в Персии. В те времена персы применяли раствор цинкового купороса ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) для лечения глазных воспалений. По сей день сульфат цинка ($ZnSO_4$) используется в медицине как вяжущее и антисептическое средство.

В 1374г. в Индии цинк был признан новым металлом, в то время восьмым по счету. Тогда же получили развитие производство и продажа цинка.

Доклад *Report*

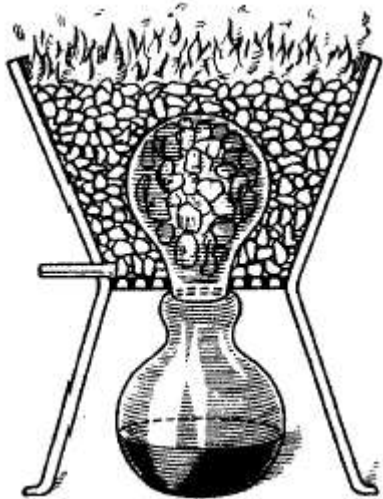


Рис. 1:

В 1200г н.э. цинк получали в закрытом тигле, где цинковую руду нагревали вместе с углем, а затем охлаждали в конденсационном сосуде под тиглем (согласно Хабаши)

Так же известен процесс получения цинка, которым пользовались в провинции Раджастан на северо-западе Индии в период с 12 по 16 вв. В тигли в форме цилиндра высотой 25см и диаметром 15см помещалась трубка меньшего диаметра. Затем тигли ставили в печь, которая нагревалась на древесном угле при помощи воздуходувных мехов. Цинковые пары конденсировались в трубках. При помощи данного метода было получено примерно 1 000 000 тонн металлического цинка и оксида цинка. Цинк применялся для производства латуни, а оксид цинка в свою очередь использовался в медицине.

Так же описан процесс изготовления цинка в Китае в 17 веке. Цинковую руду смешивали с измельченным древесным углем и помещали в отдельные сосуды. Затем сосуды плотно закрывались и складывались в форме пирамиды, и промежутки между ними заполнялись углем. Всю конструкцию накаляли докрасна, затем остужали и разбивали. Металлический цинк находился внутри в виде слитков. В период правления династии Минг (1368-1644) в Китае ходили монеты, состоящие на 99% из цинка и на 1% из серебра. Производство цинка росло, и он стал вывозиться из Китая и Индии в Европу.

Доклад *Report*



Рис. 2:

Получение металлического цинка в Китае 17ого века. Сосуды составлялись в конструкцию в форме пирамиды, пространства между сосудами заполнялось углем. После накаливания и охлаждения конструкция разбивалась и извлекался цинк в форме слитков. (согласно Хабаши)

Первые способы получения и использование цинка в Европе

Греческий географ и историк Страбон (64г до н.э. – 23г н.э.) утверждал, что только на Кипре цинковая руда содержит все необходимые компоненты для получения латуни. В своих трудах он так же упоминает минерал, который при обжиге превращается в железо. Если затем расплавить это железо в печи с определенными компонентами, то можно получить «ложное серебро» (т.е. цинк). Из «ложного серебра» после сплавления с медью получалась латунь.

Предполагается, что в Риме времен Августа (63г. до н.э. – 14г. н.э.) латунь получали путем нагрева смеси измельченного каламина, древесного угля и гранул меди. При этом необходимо было следить, чтобы температура не превышала температуру плавления меди. Как только образовавшиеся пары цинка вступали в реакцию с медью, температуру увеличивали. Таким образом, выплавлялась латунь. Возможно, что именно сходство латуни с золотом подтолкнуло многих алхимиков к попыткам получить золото из других металлов.

В середине 13 века естествоиспытатель, философ и теолог Альбертус Магнус (1200-1280) описывал – не будучи знакомым с цинком как металлом – способ, позволявший увеличивать содержание цинка в латуни в процессе выплавки. Для этого над раскаленной массой рассыпали измельченное стекло, что не позволяло цинку испаряться. Таким образом увеличивалось содержание цинка в конечном продукте.

Георг Агрикола, саксонский гуманист, врач и минералог в своих работах "De natura fossilium" (1546г.) и "De re metallica" (опубликованной в 1556г.) описывает, как при получении серебра и свинца в Гарце, на стенках печи образовывался белый металл, который использовали для имитации золота.

Доклад *Report*

Врач и естествовед Теофраст Парацельс(1493-1543) первым четко обозначил "zincum" (цинк) как новый металл, который отличался по своим свойствам от других металлов, известных на тот момент. В те времена цинк по-прежнему завозился главным образом с Востока.

Слово «zink» («цинк») предположительно происходит от персидского "sing", т.е. «stone» («камень»). С другой стороны слово «zink» могло быть образовано от немецкого термина "Zincken", употреблявшегося для обозначения зубчатой формы кремнецинковой руды.

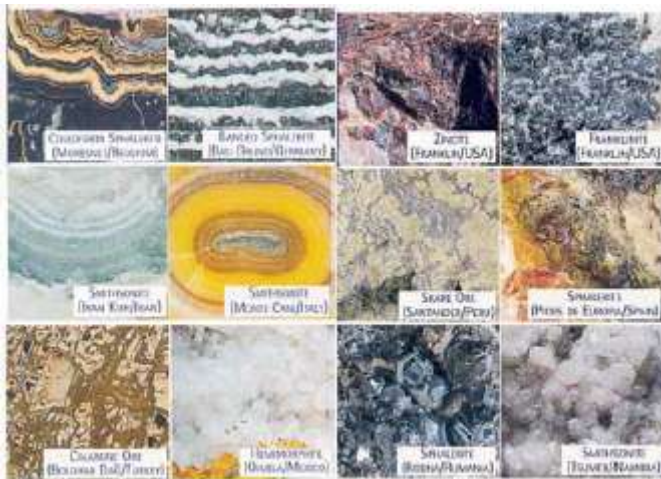


Рис. 3:
Минералы цинка (согласно Путеводителю
Международной ассоциации цинка).

В те времена основной трудностью при получении цинка было его свойство испаряться, не достигнув температуры плавления (1,000°C). При взаимодействии с воздухом цинк превращался в оксид цинка. Таким образом, чтобы получить металлический цинк, необходимо было обеспечить конденсацию паров цинка без доступа воздуха.

В 1746 берлинскому химику Андреасу Сигизмунду Маркграфу (1709-1782) удалось получить металлический цинк в чистом виде. В своих опытах Маркграф нагревал цинковую руду различных видов вместе с углем в тиглях без доступа воздуха. Таким способом он доказал, что в свинцовой руде из Раммельсберга в горах Гарца содержится цинк, и что цинк возможно получить из сфалерита.

Незадолго до этого цинк удалось дистиллировать шведскому ученому Антону фон Свабу (1703-1768). В предложенном им методе пары цинка, перед тем как перейти в пароприемник, поднимались вверх. Этот вид дистилляции получил название "per ascendum".

В 18 веке в больших объемах получали металлический цинк в Англии, Верхней Силезии, в областях между Льежем и Ахеном.

Англичанину Уильяму Чемпиону (1709-1789) довелось наблюдать процесс восстановления цинка в ретортной печи в Китае. Впоследствии он усовершенствовал этот процесс, используя вертикальную ретортную печь. Цинковая руда с углем помещалась в закрытые

Доклад *Report*

тигли с отверстием в днище. Расплавленный цинк стекал по железной трубе и попадал в специальную камеру, где он охлаждался при помощи воды. Данный метод позволял получить 400 кг чистого цинка в печи с 6ю тиглями примерно за 70 часов. Первый завод по производству цинка был открыт Уильямом Чемпионом в Бристоле в 1743г.

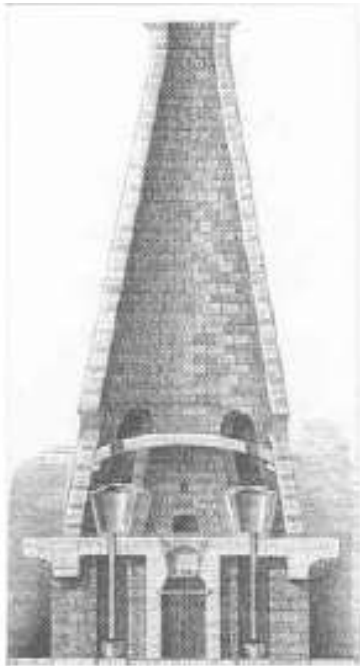


Рис. 4:

Ретортная печь для получения цинка на заводе Уильяма Чемпиона в Бристоле. (согласно Хабашии)

В 1798 Иоган Руберг (1751-1807) построил первые цинковые плавильни в Верхней Силезии, используя разработанные им горизонтальные ретортные печи. Отдельные тигли закреплялись в печи горизонтально, что позволяло вынимать и опустошать их без охлаждения. Расположение тиглей в форме насыпи способствовало значительной экономии угля. Вначале в качестве сырья использовался каламин, побочный продукт добычи свинца и серебра. Затем стали использовать цинковый шпат ($ZnCO_3$), который легко подвергался плавке, а еще позднее стали использовать сфалерит (ZnS), который при нагревании сначала превращался в оксид цинка. Это послужило толчком к расширению производства цинка в Силезии, областях между Льежем и Ахеном и Рурской области. Сфалерит был продуктом отхода при добыче минералов серебра, и позднее нашел широкое применение в новых методах получения цинка.

При нагревании сфалерита (ZnS) выделялся сернистый газ, что приводило к сильному загрязнению окружающей среды. Только позднее образующиеся газы научились преобразовывать в серную кислоту.

Доклад *Report*

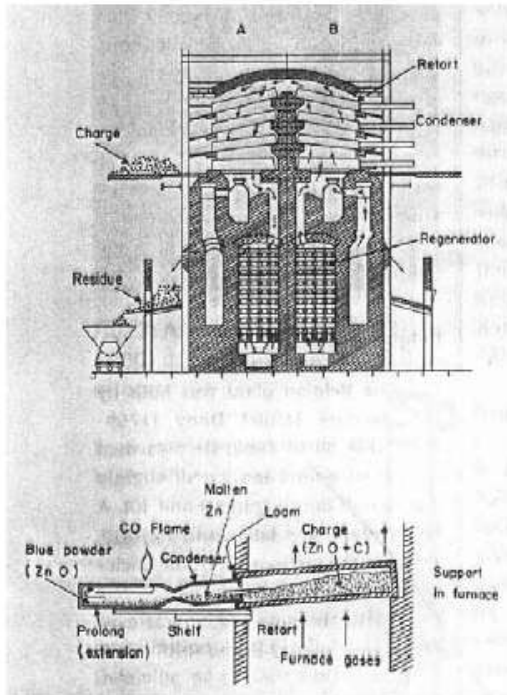


Рис 5:

Схема горизонтальной ретортной печи (Хабаши)

В 1810г. в Бельгии был построен завод по производству цинка. Это послужило началом образования компании Societé de la Vielle Montagne, которая спустя несколько лет стала крупнейшим производителем цинка в мире. На заводах компании использовался слегка модифицированный метод получения цинка в горизонтальных печах. Этот же метод производства использовался с середины 19 в. на заводах в США, на которых к началу 20в была сосредоточена треть мирового производства цинка.

После того, как в 1805 году был изобретен способ прокатки цинка в гладкие металлические листы при температуре 100 - 150°C, материал стал успешно применяться в строительстве в качестве кровельного покрытия, для изготовления желобов и водосточных труб. Это послужило толчком для открытия первых цинковых заводов в Бельгии и Силезии. Здесь добывали, выплавляли цинк и прокатывали его в листы стандартного размера 1 x 2 м. В начале 19 века во многом благодаря Карлу Фридриху Шинкелю блестящий бело-голубой материал начал использоваться для декоративно-жестяных работ. Об этом свидетельствуют многочисленные технические публикации, описывающие технику укладки, крепления и соединения гладких металлических листов. В середине 1960х годов так называемый метод пакетной прокатки был заменен более современной технологией.

Доклад *Report*



Рис 6:

Изготовление листов цинка методом пакетной прокатки



Рис 7:

Художественная резьба по металлу на Дворце Glienicke, построенном Карлом Фридрихом Шинкелем в 1825-1828гг

Оцинковка стальных листов и крупных стальных деталей стала ключевой областью применения цинка благодаря его устойчивости к коррозии.

С 19го века возросло как использование стали, так и производство цинка. Цинк применялся и для изготовления сплавов (латунь, красная латунь, мельхиор). Еще одна область применения цинка – изготовление деталей, полученных литьем под давлением. И как упоминалось ранее, цинк добавляют в медицинские препараты, косметику и еду для животных в качестве минеральных добавок.

Современный производственный процесс

В природе цинк встречается в форме соединений с кислородом или серой. Важнейший минерал цинка – сфалерит. (ZnS сульфид цинка). Его часто находят вместе с галенитом, пиритом, халькопиритом и другими минералами.

В результате выветривания из сульфида цинка образуются карбонатные и силикатные минералы, известные как оксидные цинковые руды или как кремнецинковые руды. Месторождения цинка содержат большое количество ценных металлов, в основном свинец, а также медь, серебро, железо, марганец, кадмий и другие металлы в небольших долях. Около 90% цинковой руды добывается подземным способом. Непосредственно на месте

Доклад *Report*

добычи руда в несколько этапов обогащается посредством селективной флотации до получения концентратов, которые затем становятся сырьем для последующей плавки.

Существуют следующие способы производства цинка из концентратов:

- электролитический,
- дистилляционный, состоящий из двух этапов: Imperial Smelting и дистилляция Нью-Джерси (для очистки необработанного цинка)

Далее применяется оборудование для переплавки и зейгерования, т.е. для термической сегрегации цинкового лома.

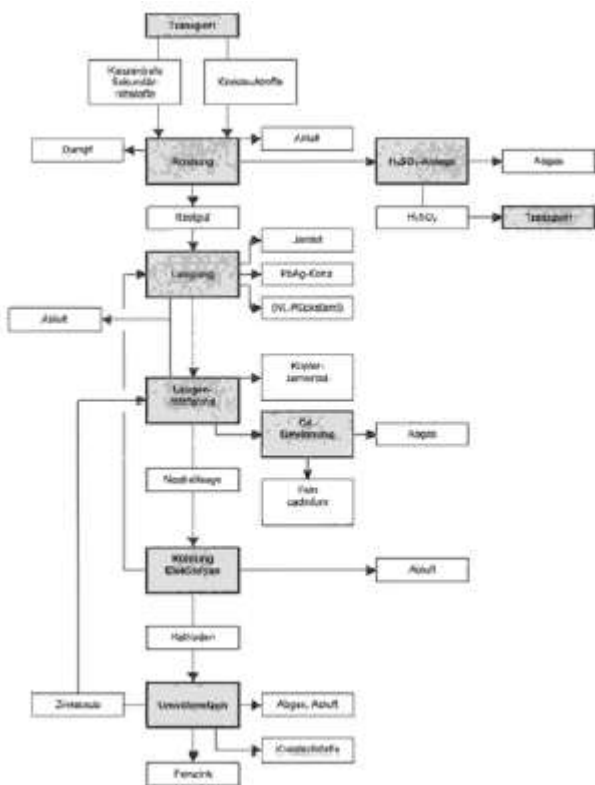


Рис 8:

Во время электролиза цинк после выщелачивания осаждается на катоде (Хульман. Естественным образом окисляемые металлические поверхности)

При электролизе чистый цинк получается в ходе гидрометаллургического процесса. Данный процесс состоит из следующих этапов:

- обжиг – концентраты обжигают, переводя сульфид цинка в оксид. При этом образуются газообразные отходы, содержащие сернистый газ SO₂, который затем перерабатывается в серную кислоту,
- выщелачивание – обожженный концентрат растворяют в серной кислоте,
- очистка щелочного раствора – щелочной раствор очищается от примесей, таких как медь и кадмий. Образуется так называемая нейтральная щелочь,
- электролиз – очищенный щелочной раствор подвергают электролизу, в результате чего цинк осаждается на катодах,

Доклад *Report*

- переплавка – на последнем этапе цинк с катодов переплавляется в цинковые чушки.

Электролиз позволяет очень эффективно использовать концентрат. Все больше в этом процессе используется богатое цинком вторичное сырье.

Метод Imperial-Smelting как пирометаллургический процесс обеспечивает прямую переработку концентратов и вторичного сырья. Основным источником энергии здесь является кокс. Вместе с основными продуктами цинком и свинцом образуется шлак, который может использоваться в строительных целях. Во всем мире около 15% цинка производится этим способом.

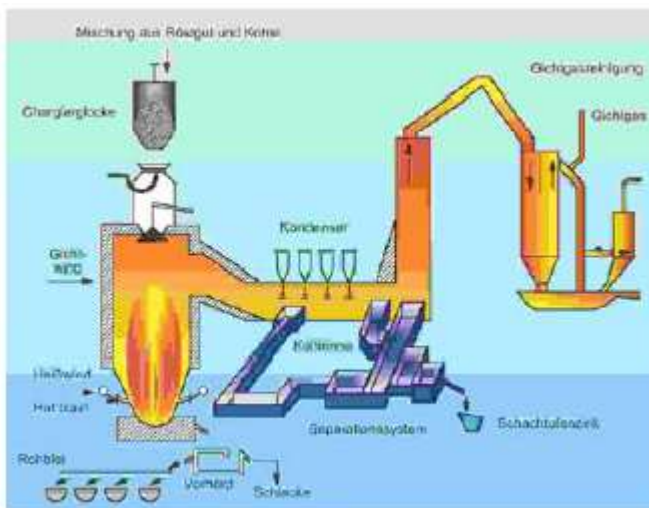


Рис. 9:

Схема получения цинка и свинца методом Imperial-Smelting в шахтной печи. (Graphik Initiative Zink)

Этапы процесса Imperial-Smelting (Рисунок 10):

- брикетирование – вторичное сырье и вельц-оксид подвергаются горячему брикетированию,
- обжиг – в агломерирующем обжиге концентраты обессериваются (обжигаются) и спекаются с вторичным сырьем,
- восстановление и конденсация – в печи горячие брикеты и агломерат восстанавливаются коксом. Цинк выделяется вместе с колошниковым газом и конденсируется в неочищенном виде. Свинец оседает на дне печи.

Доклад *Report*

Для получения высококачественного цинка далее применяется двухступенчатая дистилляция по методу Нью-Джерси, посредством которой удаляются оставшиеся примеси и получается цинк высокой чистоты (Finezink).

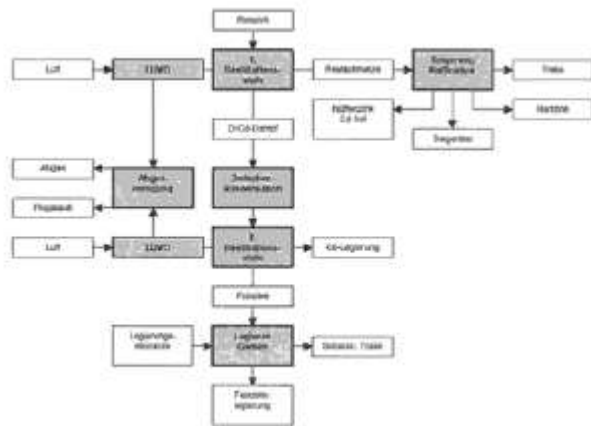


Рис 10:

Процесс дистилляции цинка по методу «Нью-Джерси» (согласно Хульману (Ред.): Естественным образом окисляемые металлические поверхности)

В процессе термической дистилляции по методу «Нью-Джерси» для получения высококачественного продукта необработанный цинк подвергается одноступенчатому или двухступенчатому процессу переработки. При этом в зависимости от требований получают высококачественный цинк, промышленный цинк (без содержания кадмия) или кадмиевые сплавы. При дистилляции методом Нью-Джерси все промежуточные материалы подвергаются дальнейшей переработке, что исключает образование каких-либо отходов.

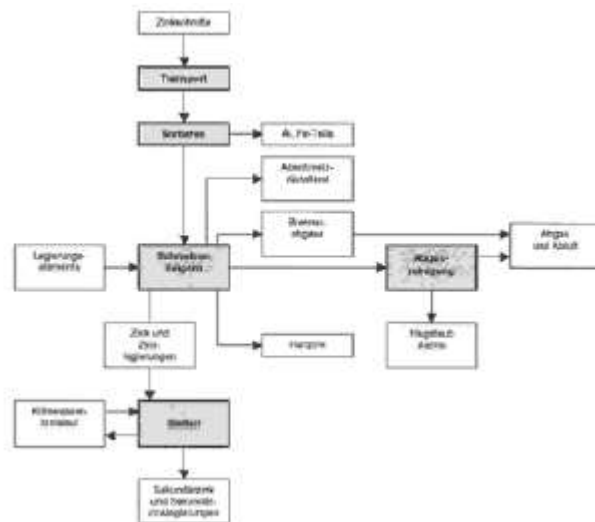


Рис. 11:

Переработка цинкового лома путем переплавки и зейгерования (согласно Хульману (Ред.): Естественным образом окисляемые металлические поверхности)

Переработка цинкового лома состоит из переплавки и зейгерования после предварительной сортировки. Отдельные этапы этого процесса представлены на рисунке 11:

- **Сортировка:** цинковый лом, алюминий и железо отделяются друг от друга
- **Переплавка:** отсортированный лом очищается, плавится и подвергается зейгерованию, неотсортированный лом перерабатывается в плавильной печи

Доклад *Report*

- Зейгерование: компоненты вещества отделяются друг от друга благодаря разности температур плавления, при этом образуется гартцинк, цинкожелезный сплав.
- Литье: далее отливаются цинковые сплавы и цинк.

Вельц-процесс применяется при переработке сырья с малым содержанием цинка, например, при переработке цинковых отходов. Перерабатываемое сырье подвергается обжигу во вращающихся печах. Цинк, содержащийся в сырье, испаряется, затем пары его окисляются воздухом и после охлаждения в фильтре образуют так называемые вельц-оксиды.

Одним из видов сырья с малым содержанием цинка является цинковая пыль, образующаяся при переработке оцинкованных стальных деталей. Переработка цинка, содержащегося в такой пыли, вышеупомянутым путем, многие годы оставалась передовой технологией.

Производство листов и рулонов

Значительным шагом в производстве рулонного цинка заданной толщины стало введение непрерывного широкоформатного процесса прокатки РАЙНЦИК.

В индукционной тигельной печи при температуре около 760°C выплавляется сплав цинка, меди и титана. Так появляются чушки, которые позднее сплавляются и перемешиваются в индукционной желобной печи с высококачественным цинком. (Finezink).

Полученный сплав затем попадает в разливочную машину. Здесь он охлаждается циркулирующей водой ниже температуры плавления, так что формируется твердый литой прут. Этот процесс должен протекать с равной скоростью, как и последующие операции – прокатка и намотка. Через холодную прокатную линию и колонны, компенсирующие малейшие отклонения в скорости, прут попадает в клетки прокатного стана. Здесь постепенно сокращается толщина материала. С помощью точной координации давления и охлаждения достигаются металлургические качества материала – такие как пластичность, прочность при растяжении, усталостная прочность.

После прокатки полоса металла наматывается на большие катушки. В процессе прокатки в металле возникают неблагоприятные для последующего использования напряжения. Чтобы устранить эти напряжения, металл растягивают, многократно сгибая и выпрямляя. Затем металл режут вдоль и поперек и превращают в листы для покрытия крыш и облицовки фасадов или в элементы систем водоотвода.

Доклад *Report*



Рис. 12: Непрерывный процесс изготовления цинковых рулонов на широкоформатной литейно-прокатной линии РАЙНЦИНК



Рис. 13:

В разливочной машине готовый сплав при одновременном охлаждении получает необходимый для процесса прокатки конечный профиль.



Рис. 14:

В конце прокатного стана на чисто прокатанная лента наматывается на большие катушки, которые затем охлаждаются.

Доклад *Report*

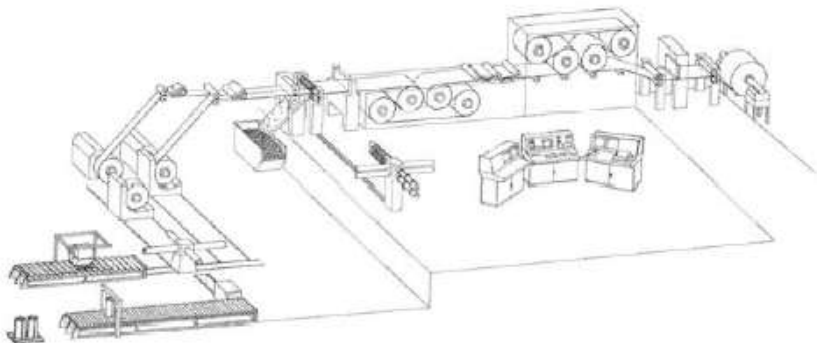


Рис .15:

В системе растяжки-сгибания-выпрямления лента освобождается от напряжений и затем режется вдоль и поперек в зависимости от дальнейшего использования.

Месторождения и запасы

Месторождения цинковой руды регулярно открываются по мере исследования их в целях разработки. Благодаря этому увеличивается возможность использования запасов цинка.

Предполагаемые запасы цинка в 1999 году составляли около 200 миллионов тонн. Примерно половина запасов находится в Австралии, Китае, США и Канаде. Общие запасы цинка во всем мире оцениваются в совокупности в 1,9 миллиардов тонн. Дальнейшее освоение ресурсов и регулирование рыночных цен обеспечат долговременную доступность цинка. Кроме того сегодня уже около 30% используемого во всем мире цинка производится посредством вторичной переработки цинкосодержащих материалов. Доля получаемого таким способом цинка уже сегодня сильно увеличилась в Германии и в ближайшие годы будет расти во всем мире.

Области применения и переработка вторичного сырья сегодня.

Цинк в основном применяется в следующих областях:

- в форме листового металла и других полуфабрикатов, прежде всего в строительстве,
- в виде сплавов, преимущественно с медью (латунь) и с алюминием для изготовления деталей, отлитых под давлением – около трети всей продукции из цинка,
- в качестве защиты от коррозии стальных деталей, примерно половина всей продукции из цинка,
- в химической промышленности, в виде оксида цинка и цинковой пыли.

Листовой цинк применяется в строительстве для защиты от коррозии стальных деталей, для покрытия крыш, облицовки фасадов и для производства систем водоотвода. После фазы использования детали и элементы конструкций могут переплавляться и использоваться как вторичный цинк в сплавах, для оцинковки или в химической промышленности.

Доклад *Report*



Рис .16:

Цинковые крыши с их претенциозной геометрией хорошее решение для памятников архитектуры.



Рис. 17:

Оформление фасадов с использованием цинка с естественным образом

Цинковые детали, отлитые под давлением, находят применение в предметах домашнего обихода и транспортных средствах и утилизируются после фазы использования. В процессе утилизации цинк отделяется от других материалов и подвергается повторной обработке.

Лом латуни содержит высокую долю меди и подлежит повторной переработке в латунной и медной промышленности. В зависимости от метода переработки цинк либо остается в составе сплава, либо в форме оксида цинка становится составной частью новых продуктов

Лом оцинкованных стальных деталей применяется в производстве стали. При этом цинк испаряется и возвращается в виде фильтрованной пыли, которая может повторно использоваться для производства цинка.

Доклад *Report*



Рис.18:

Цинковый лом – ценное сырье для производства цинка.

Чтобы охарактеризовать долю повторно перерабатываемого материала в общем производстве, часто сравнивают количество переработанного материала с новым материалом, произведенным в тот же промежуток времени. Однако эта формулировка обманчива. Если сопоставить количество имеющегося сегодня старого лома (новый лом не учитывается, т.к. он сразу возвращается в производственный процесс) с общим количеством продукции на момент производства материала, станет ясно, что запасы цинка практически не расходуются. Количество старого лома почти полностью соответствует количеству продукции, произведенной из вторично переработанного сырья.

Учитывая различные объемы и сроки использования, запасы старого лома можно переработать в среднем за 30 лет. Определяемая таким образом доля вторично используемого материала для применяемого в строительстве цинка в Германии близка к 100%.

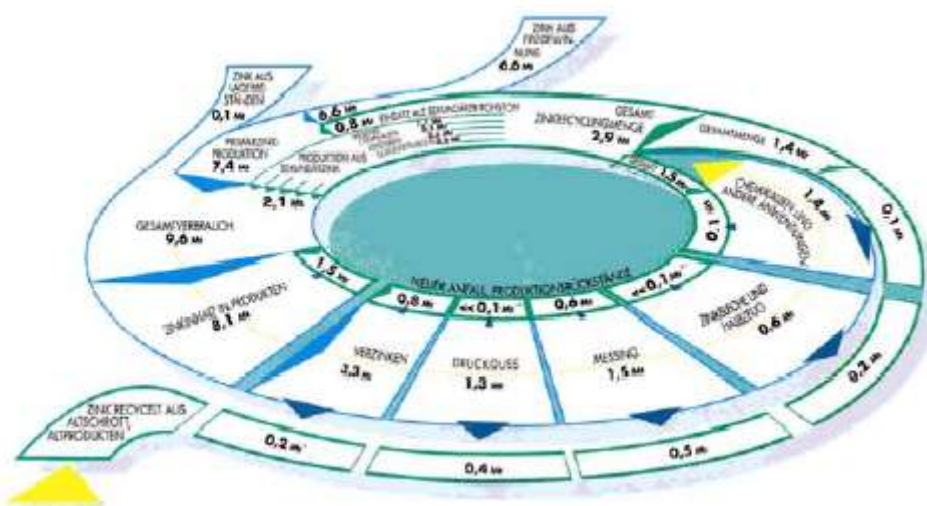


Рис. 19:

Замкнутый цикл при производстве цинка (IZA - Международная ассоциация цинка)

Доклад *Report*

Цинк важнейший микроэлемент для всех живых организмов. Потребность в цинке у человека зависит от возраста, пола и рациона. Усвоение цинка регулируется аутогенным механизмом в соответствии с потребностью и содержанием в пище. Так усвоение цинка из пищи варьируется от 10 до 80%.

Способность усваивать цинк у живых организмов зависит от изменений в желудочно-кишечном тракте, влияния других веществ, поступающих в организм и от состава употребляемой пищи. Содержание цинка в организме взрослого человека составляет примерно 1,5-3 грамма на 70 килограмм веса. Важнейшее биологическое значение цинка подтверждается тем, что он содержится в каждом органе и во всех жидкостях организма.

Библиография

Habashi, Fathi:

Discovering the 8th Metal – A History of Zinc
Brussels: International Zinc Association (IZA), o.J.

Habashi, Fathi:

Zink, the metal from the east
In: Metall, 56. Jhrg., 06/2002

Hullmann, Heinz (Hrsg.)

Natürlich oxidierende Metalloberflächen
Umweltauswirkungen beim Einsatz von Kupfer und Zink in Gebäudehüllen
Stuttgart: IRB Verlag, 2003

International Zinc Association – Europe (Hrsg.):

Pocket Guide to World Zinc
Brüssel: International Zinc Association IZA, 2000

Rheinzink (Hrsg.):

RHEINZINK® - Anwendung in der Architektur
Datteln: Rheinzink, 2. aktual Aufl., Nachdr. 2001

v. Klass, Gerd:

Stolberger Zink – Die Geschichte eines Metalls
Aachen: Stolberger Zink AG, 1956

Wellmer, Friedrich – Wilhelm:

Gewinnung und Nutzung von Rohstoffen im Spannungsfeld zwischen Ökonomie und Ökologie
In: Geowissenschaften 14 (1996), Heft 2