



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I
INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



Metalurgia Metali Nieżelaznych

Wykład 7

Autorzy:

prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz

prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki

dr inż. Paweł Drożdż

dr inż. Ryszard Stachura

Własności cynku

Metal o barwie niebieskawo-srebrzystej.

Gęstość w temp. 25 °C - 7.14 Mg/m³.

Temperatura topnienia 419.5 °C.

Temperatura wrzenia 907 °C.

Cynk jest metalem występującym w niewielkich ilościach w skorupie ziemskiej. Zawartość krzemu jest 3 000 razy większa, żelaza 600 razy, a wapnia 450 razy.

Rudy cynku:

Rudy węglanowe, obecnie już znacznie wyeksploatowane.

Zawierają minerał smitsonit (galman cynkowy ZnCO_3) oraz FeCO_3 , MnCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , CdCO_3 .

Rudy siarczkowe: głównie blenda cynkowa ZnS z dodatkami siarczków Cu , As , Sb , Co , Ag oraz metale szlachetne.

Inne składniki rud - produkty wietrzenia blendy: hydrocynkit $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_3$, spinel cynkowy $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, kalamin $\text{ZnSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Największe złoża: Stany Zjednoczone, Kanada, Meksyk, Australia.

Polska: 50 lat temu największe zasoby w Europie - galmany lub siarczki polimetaliczne cynkowo-ołowiowe. Złoża w okręgu olkusko - chrzanowskim oraz bytomskim.

Poza tym w Europie: Rosja, Niemcy, Hiszpania, Norwegia, Anglia, Szwecja, Jugosławia.

Zastosowanie cynku

Najważniejsze zastosowanie (ok. 50% zużycia cynku) na powłoki ochronne na stali (powłoka anodowa). Jest to najtańsza i ekologicznie najbardziej korzystna metoda ochrony stali przed korozją (konstrukcje i przemysł samochodowy).

Cynk przedłuża okres użytkowania wyrobów stalowych, przez co oszczędza się surowce i energię.

W stopach, szczególnie z miedzią, glinem, magnezem, tytanem.

Mosiądz – stop miedzi z cynkiem charakteryzuje się odpornością na korozję w środowisku chlorków (np. woda morska) – armatura okrętowa, także na obciążone łożyska ślizgowe.

Cynk używany jest w postaci odlewów do produkcji drobnej armatury i przedmiotów ozdobnych.

Zastosowanie cynku

W stopach lutowniczych (nie wolno obecnie używać ołowiu).

W przemyśle oponiarskim jako tlenek cynku.

W przemyśle chemicznym jako tlenek cynku lub pył cynkowy (m. in. w produkcji leków, kosmetyków, nawozów sztucznych).

W produkcji suchych baterii.

W przemyśle farbiarskim.

Światowi producenci cynku (2006) w tys ton

Europa	2 515
Afryka	260
Ameryka	1 849
Azja	5 602
Australia i Oceania	446
Całkowita produkcja	10 691

Aktualna orientacyjna cena cynku 2 500 USD/Mg.

Światowi producenci cynku (2003) w tys ton

Chiny	2 100
Kanada	793
Japonia	674
Korea Płd.	600
Australia	572
Hiszpania	488
Niemcy	360
Francja	350
Meksyk	302
USA	294

Największe wydobywanie rud: Chiny, Australia, Peru, Kanada, USA.

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 7.

Jeszcze kilka krajów miało produkcję większą niż Polska: Belgia, Brazylia, Finlandia, Indie, Włochy, Holandia, Peru, Rosja.

Produkcja w Polsce wynosiła 159 tys ton (w roku 2003), obecnie jest nieco niższa z dwóch powodów:

- Wyczerpywania się złóż,**
- Perturbacji o charakterze organizacyjnym, złego zarządzania, zaniechania prywatyzacji (to samo dotyczy przemysłu miedziowego w Polsce, ale wysoka cena miedzi łagodzi problem.)**

Dwa zakłady produkujące cynk:

- Miasteczko Śląskie (k. Tarnowskich Gór) – produkcja metodą ogniową cynku i ołowiu,**
- Bolesław k. Olkusza – przeróbka na drodze hydrometalurgicznej. Obecnie przerabia głównie odpady na tlenek cynku.**

Produkcja cynku z surowców pierwotnych:

- Metody pirometalurgiczne stopniowo tracą na znaczeniu, w Unii Europejskiej już nie stosowane, z wyjątkiem procesu ISP (Imperial Smelting), wynalezione w Anglii.

W procesie tym przerabia się rudy cynkowo-ołowiowe i produkuje równocześnie cynk i ołów.

Podstawowe wady procesów pirometalurgicznych:

Potrzebny jest dodatkowy etap procesu – destylacja,

Stosunkowo niski uzysk cynku w procesie.

- Metody hydrometalurgiczne stosowane do koncentratów siarczków, tlenków, węglanów lub krzemianów cynku.

Dostarczają 80% światowej produkcji cynku.

Redukcja ogniowa koncentratów cynku

Wstępnym etapem jest prażenie rud siarczkowych w obecności powietrza (ew. wzbogaconego w tlen) dla przeprowadzenia większości siarczku cynku w tlenek ZnO.

Powstający dwutlenek siarki jest utleniany do trójtlenku, który jest następnie pochłaniany w stężonym kwasie siarkowym.

Kwas siarkowy jest głównym produktem ubocznym przy produkcji cynku (do 2 Mg H₂SO₄ na 1 Mg Zn).

Najprostsza metoda redukcji prażonki – piec mufłowy - poziome retorty, tj. rury, zamknięte z jednej strony.

Zamknięty koniec umieszczony jest w piecu (ogrzewanie pośrednie), a zewnętrzny zabezpieczony przed przedostaniem się powietrza (np. zamknięcie U-rurką lub płomień, w którym pali się niewykorzystane CO).

Do retorty ładowana jest prażonka (głównie ZnO) i koksik. Zredukowany cynk wydziela się w postaci pary.

Produktami są ciekły cynk oraz pewna ilość ZnO. Proces jest przestarzały i rzadko używany.

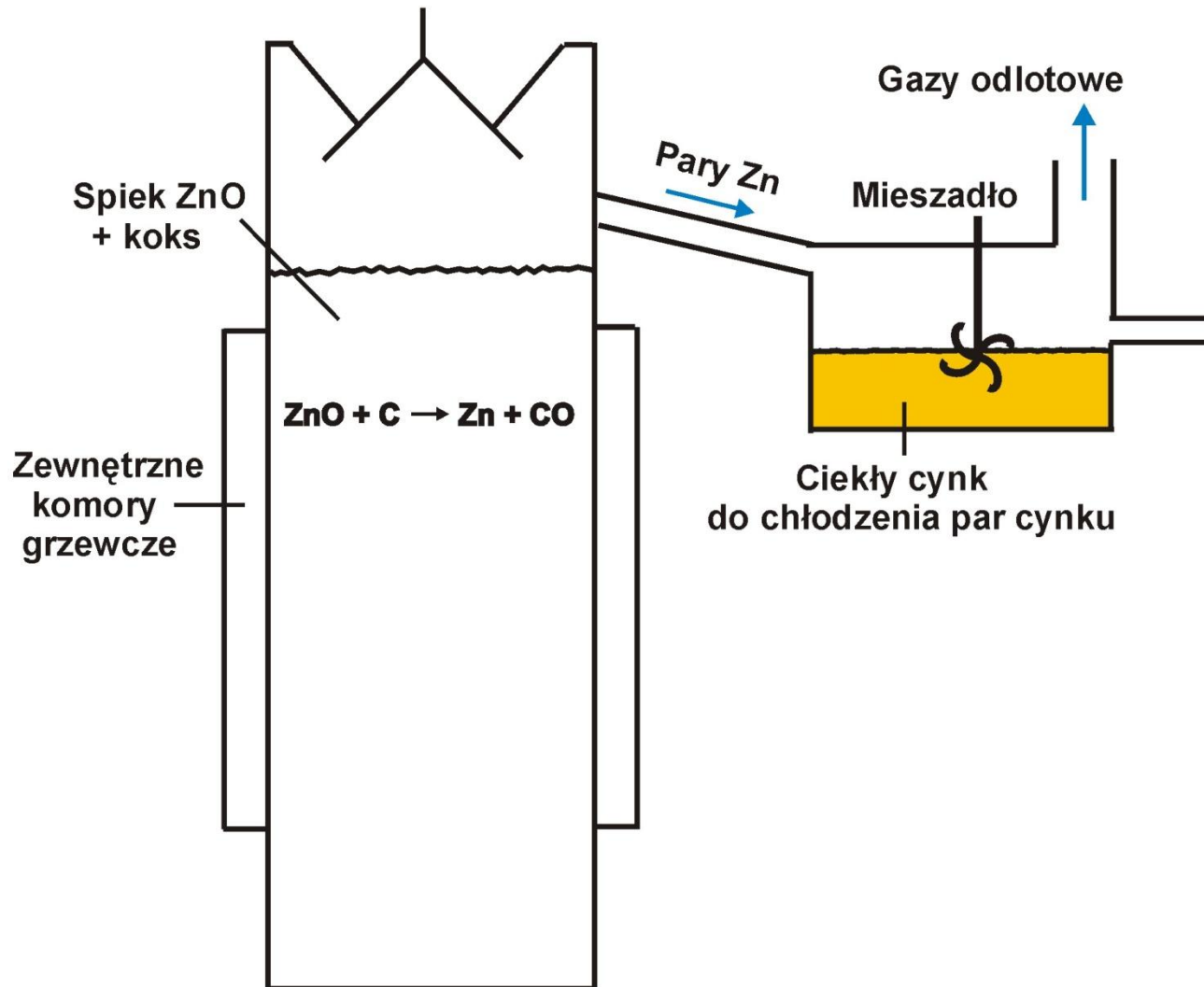
Piec pionowy (szybowy) – proces ciągły. Ogrzewanie pośrednie, w przeciwnym razie zredukowany cynk uległby utlenieniu.

Piec (retorta) o wymiarach 2 x 0.3 x 13.5 m wykonany z SiC. Strefa ogrzewana (do 1250 – 1300⁰C) ok. 8 m, górna część nie ogrzewana (oddzielanie ołowiu).

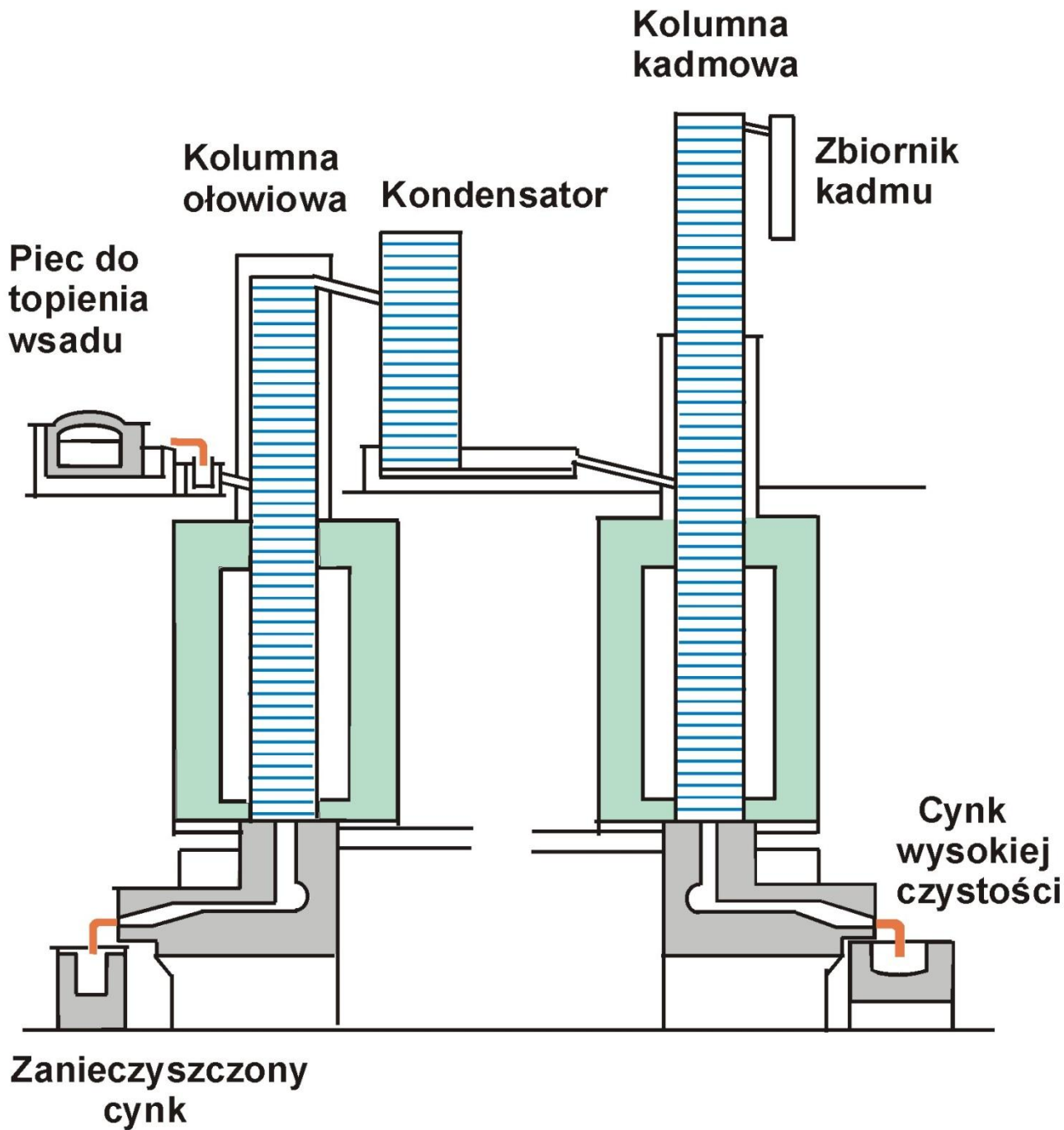
Wsadem są brykiety prażonki z węglem, które są podgrzewane dla wstępnego skoksowania węgla.

Zredukowany cynk odbierany jest w postaci pary w górze pieca i skraplany w ciekłym cynku.

Schemat pionowego pieca (retortowego) New Jersey do produkcji cynku.



Rafinacja cynku metodą New Jersey



Rafinacji podlega cynk otrzymany metodą ogniową. Zawiera on: 0.7 – 3% Pb, do 0.2% Fe, do 0.3% Cd.

Wymagana czystość cynku:

- Na stopy odlewane ciśnieniowo co najmniej 99.99 %**
- Do pokrywania stali co najmniej 99 %, często wymagane 99.9%**

Wolne chłodzenie (likwacja) daje zawartość:

- ołowiu: 0.8% teoretycznie (ukł. równowagi), 1.2% praktycznie**
- żelaza: 0.02% teoretycznie, 0.03% praktycznie.**

Destylacja metodą New Jersey prowadzona jest w kolumnach wykonanych z SiC (dobre przewodnictwo cieplne przy ogrzewaniu pośrednim) wiązane materiałem ceramicznym.

Stopiony cynk surowy jest przelewany do kolumny ołowiowej w 2/3 jej wysokości. Dolna część kolumny jest ogrzewana do 1100 °C. Do kondensatora przechodzi jedynie cynk i kadm.

Cynk wrze w 906⁰C, a kadm w 762⁰C.

Kolumna kadmowa ogrzewana jest do ok. 950⁰C.

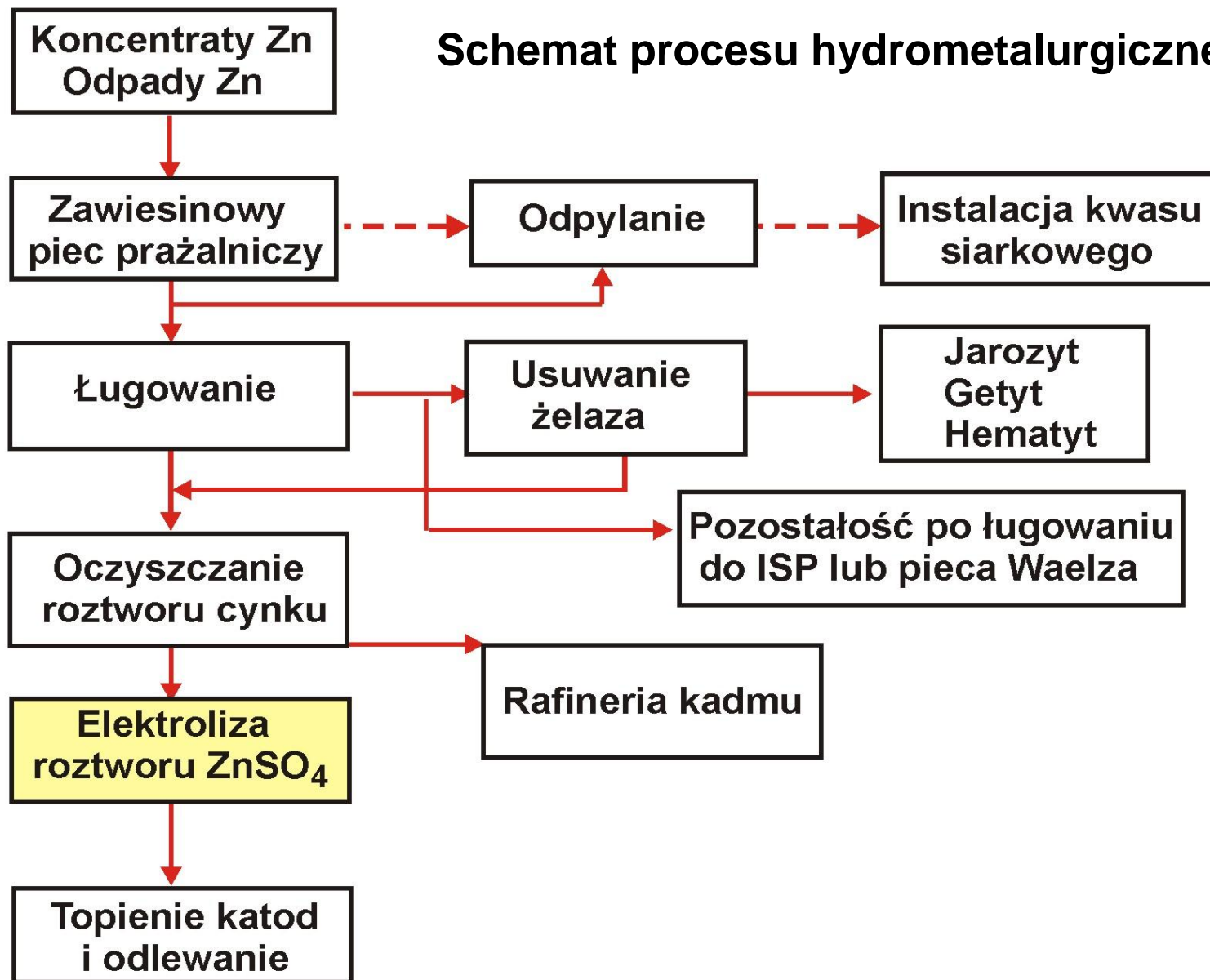
Kadm odbierany jest jako pył mocno zanieczyszczony cynkiem.

Czystość cynku rafinowanego wynosi 99.996%, przy zawartości Pb, Cd i Fe poniżej 0.001 % (dla każdego zanieczyszczenia).

Zanieczyszczony cynk podlega likwacji. Otrzymuje się cynk (zawracany do destylacji) i bardzo zanieczyszczony ołów.

Wydatek energii wynosi ok. 7 GJ (280 kWh) na 1 Mg cynku.

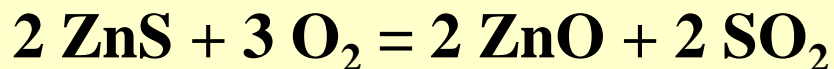
Schemat procesu hydrometalurgicznego



Przygotowanie wsadu do przerobu hydrometalurgicznego

Koncentraty siarczkowe (blendowe) są prażone w piecach prażalniczych (np. w złożu fluidalnym, piecu zawieszinowym lub in.) dając tlenek cynku i dwutlenek siarki.

Prażenie (kalcynacja) jest procesem egzotermicznym i nie wymaga dodatkowego paliwa. Wytwarzane ciepło jest odzyskiwane.



W produkcji prażenia (prażonka – nie jest to spiek) powinno zostać jak najmniej siarczku, żelazianu i krzemianu cynku, które prawie nie rozpuszczają się w słabym roztworze kwasu siarkowego.

Ługowanie produktu kalcynowanego – szereg kolejnych stopni z narastającym stężeniem gorącego kwasu siarkowego.

Dwa etapy ługowania, tzw. obojętne i kwaśne.

Do ługowania obojętnego stosuje się b. słaby roztwór kwasu siarkowego, zawierający na początku procesu 3-4 % H_2SO_4 . Ługowniki są połączone szeregowo po 3 – 5 sztuk. Gęstwa (zawiesina) przechodzi po kolei przez wszystkie, ustawione kaskadowo. Stężenie kwasu w ostatnim ługowniku jest równe zeru.

Podczas ługowania obojętnego do roztworu przechodzi 50 % cynku z koncentratu. Gdy kwas jest słabszy, uzysk wynosi 5 – 10 % Zn.

Głównym celem ługowania obojętnego jest częściowe usunięcie z roztworu zanieczyszczeń (z roztworu obojętnego wydziela się wodorotlenek żelazowy, związki glinu, arsenu, antymonu oraz krzemionka).

Czas trwania ługowania 2 – 4 godz.

Następne operacje:

- oddzielenie grubszych części od szlamu,
- zagęszczenie roztworu zawierającego szlam,

Otrzymuje się:

- Roztwór obojętny, który po oczyszczeniu od miedzi, kadmu itp. idzie do elektrolizy
- Zagęszczony szlam do ługowania kwaśnego.

Ługowanie kwaśne również w kaskadzie ługowników. Do pierwszego podaje się 10 – 12 % roztwór kwasu z elektrolizy – odpadowy elektrolit oraz piaski i zagęszczony szlam z ługowania obojętnego. Do roztworu przechodzi 30 – 40 % cynku zawartego w prażonce. Roztwór po ługowaniu zawiera jeszcze 0.5 % kwasu siarkowego.

Pozostała po ługowaniu zawiesina (gęstwa) jest odfiltrowywana. Osad z filtrów zawiera jeszcze pewną ilość cynku i ołowiu oraz metale szlachetne.

W całym procesie uzysk cynku 80 – 90 %, a przy małej ilości krzemionki, żelazianu i siarczku cynkowego – do 95 %.

Zachowanie się składników koncentratu w ługowaniu:

Cynk w postaci siarczanu ługuje się w ługowaniu obojętnym. W postaci tlenku ZnO przechodzi do roztworu prawie całkowicie.

W postaci siarczku ZnS tylko mała część przechodzi do roztworu w ługowaniu kwaśnym.

Żelazian cynkowy $ZnO \cdot Fe_2O_3$ i glinian cynkowy $ZnO \cdot Al_2O_3$ przechodzą częściowo do roztworu tylko podczas ługowania kwaśnego, nieco lepiej rozpuszcza się krzemian.

Żelazo:

Tlenek żelazowy Fe_2O_3 rozpuszcza się częściowo podczas ługowania kwaśnego.

Związki żelaza dwuwartościowego łatwo przechodzą do roztworu.

Glin:

Tlenek Al_2O_3 rozpuszcza się częściowo w ługowaniu kwaśnym, powstaje $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Miedź:

Podczas ługowania kwaśnego ok. połowy miedzi przechodzi do roztworu.

Arsen i antymon:

Rozpuszczają się podczas ługowania kwaśnego. Ich obecność w elektrolizie niekorzystnie wpływa na przebieg elektrolizy.

Ołów tworzy nierozpuszczalny siarczan, który przechodzi do osadu.

Złoto i srebro:

Złoto nie rozpuszcza się i pozostaje w osadzie, podobnie jak siarczek srebra Ag_2S . Natomiast srebro w postaci Ag_2SO_4 rozpuszcza się.

Magnez, sól i potas przechodzą do roztworu w postaci siarczanów.

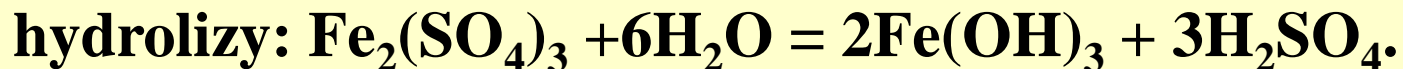
Wapń, bar, a także kobalt i nikiel tworzą nierozpuszczalne siarczany.

Oczyszczanie roztworu:

Wymagania co do czystości są bardzo wysokie w przypadku elektrolizy cynku.

Usuwanie głównych domieszek:

Żelazo usuwa się po zobojętnieniu roztworu na zasadzie



Świeżo powstały $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adsorbuje na swojej powierzchni arsen i antymon. Z powodu dużych strat cynku ten etap został znacznie ulepszony. *(następna strona)*

Aluminium hydrolizuje w postaci wodorotlenku podczas ługowania obojętnego.

Nikiel: siarczan NiSO_4 należy utlenić do $\text{Ni}(\text{SO}_4)_3$ przy pomocy nadmanganianu potasowego KMnO_4 lub PbO_2 w podwyższonej temperaturze.

Miedź i kadm wytrąca się pyłem cynkowym.

Usuwanie żelaza w procesie jarozytowym.

Żelazo (III) jest przeprowadzane w związek jarozyt $X[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$, gdzie $X = Na, K, NH_4$ albo H_3O przy pomocy jonów amonowych albo metali alkalicznych.

Wytrącanie jarozytu (praktycznie przy pomocy siarczanu amonowego) w przedziale pH <1 do 1.5.

Zalety wydzielania jarozytu (w stosunku do wodorotlenku żelaza):

- Jest praktycznie nierozpuszczalny w kwasie siarkowym,**
- Związek zawiera dużo żelaza, a więc ilość osadu jest mała,**
- Dobrze oddziela się przy filtrowaniu.**

Wady:

- Jarozyt słabo absorbuje szkodliwe domieszki, np. arsen,**
- Zawiera pewną ilość rozpuszczalnego cynku, przez co jako odpad musi być specjalnie zabezpieczony.**

Usuwanie żelaza w procesie getytowym

Początek procesu jak uprzednio. Następnie roztwór z pierwszego ługowania na gorąco jest łączony z koncentratem cynkowym.

Cynk rozpuszcza się, redukując żelazo do Fe(II) i powodując wydzielanie elementarnej siarki.

W tych warunkach nie wydziela się jarozyt.

Pozostałość koncentratu cynkowego i siarka są zawracane do prażenia.

Po wprowadzeniu tlenu przy pH 2 – 3.5 i temperaturze 70 – 90 °C, wydziela się getyt FeO(OH).

Zaletą procesu jest większa zawartość Fe (mniejsza ilość osadu) oraz większy uzysk srebra.

Osad getytu, zawierający 40-45 % nie może być przerobiony w wielkim piecu, ponieważ zawiera siarczany alkaliczne.

Usuwanie żelaza w procesie hematytowym

Celem jest uzyskanie odpowiedniej postaci żelaza (hematyt Fe_2O_3), która może być wykorzystana w wielkim piecu.

W procesie oddzielane są kolejno:

- Nierozpuszczalne pozostałości ługowania koncentratu wraz z atomową siarką – zawracane do prażenia,**
- Stałe pozostałości Pb – Ag (głównie siarczany),**
- Miedź – przez cementację cynkiem,**
- Gips CaSO_4 po dodaniu CaCO_3 .**

Wydzielanie hematytu z roztworu obojętnego odbywa się w autoklawach w temperaturze $200\text{ }^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem tlenu 10 – 15 bar. Roztwór zawierający cynk jest zawracany do ługowania obojętnego.

Elektrolityczne wydzielanie cynku z roztworu:

Oczyszczony roztwór ZnSO₄ wlewa się w sposób ciągły do wanien elektrolitycznych.

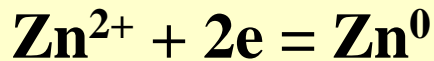
Katoda: blacha aluminiowa,

Anoda: ołów lub stop ołowiu z 1% srebra

Stężenie siarczanu cynkowego 80 - 170 g/l.

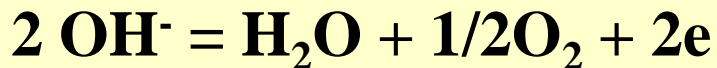
Zawartość wolnego kwasu siarkowego niewielka.

Jony cynku zdążają do katody, gdzie zubożniają się:

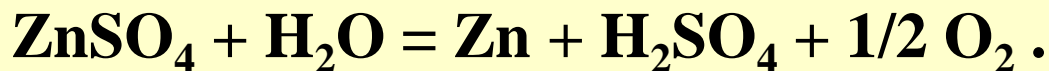


Metaliczny cynk osadza się w postaci kryształów.

Na anodzie wydzielają się tlen:



Reakcja sumaryczna:



Elektrolit zużyty, wypływający z wanny elektrolitycznej ma co najmniej 100 g/l H₂SO₄ i używany jest do ługowania kwaśnego

Elektrolityczne wydzielanie cynku

Polaryzacja i nadnapięcie.

Polaryzacja elektrod jest to zmiana ich potencjału na skutek: zmiany stężenia jonów w elektrolicie lub akumulacji gazów na elektrodzie.

Teoretyczna różnica potencjałów potrzebna do osadzenia cynku z roztworu siarczanu cynku jest ok. 2 razy większa, niż różnica potencjałów potrzebna do rozkładu wody.

Wydawałoby się zatem, że elektroliza roztworu siarczanu cynku prowadzi do wydzielania wodoru na katodzie i tlenu na anodzie. Tak jest w przypadku elektrody platynowej (czerń platynowa).

Na cynku pojawia się wysokie nadnapięcie wodoru – czyli przy wydzielaniu wodoru występują duże opory, na których pokonanie potrzebne jest dodatkowe napięcie.

Wodór będzie się wydzielał na platynowej elektrodzie przy różnicy potencjałów ok. 1.7 V, a na elektrodzie cynkowej dla wydzielenia wodoru potrzebna jest różnica potencjałów 2.4 V.

Aby wydzielić cynk z roztworu siarczanu cynku potrzebne jest napięcie 2.35 V. Różnica 0.05 V stanowi o sukcesie procesu i musi być utrzymana. Decydują o tym następujące czynniki:

- Powierzchnia elektrody – nadnapięcie wodoru jest większe na gładkiej katodzie.**
- Stężenie jonów – niedobór jonów cynku w elektrolicie obniża nadnapięcie. Konieczne jest wyrównywanie stężenia przez mieszanie elektrolitu.**
- Czystość osadu katodowego (wynikająca z czystości elektrolitu) utrzymuje wysokie nadnapięcie wodoru.**

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 7.

- **Temperatura** – jej wzrost zwykle obniża nadnapięcie.
- **Obecność koloidów** podnosi nadnapięcie – są one powszechnie stosowane w procesach przemysłowych.
- **Gęstość prądu** – przy wyższej gęstości występuje wyższe nadnapięcie.

Wartości nadnapięcia wodoru na różnych metalach (V).

Czerń Pt	0	Fe	0.08	Cd	0.48
Pt gładka	0.09	Ag	0.15	Sn	0.53
Pd	0	Ni	0.21	Zn	0.70
Au	0.02	Cu	0.23	Hg	0.78

Parametry procesu:

Praktyczne napięcie rozkładowe wynosi ok. 2.67 V (2.35 V tylko w warunkach laboratoryjnych) ze względu na opór elektrolitu, elektrod i połączeń.

Gęstość prądu do 1000 A/m² – przy takich gęstościach konieczne już chłodzenie elektrolitu.

Optymalna temperatura wynosi 30 – 40 °C.

Odległość między elektrodami: 25 - 35 mm.

W wannie znajduje się ok. 30 katod.

Spadek napięcia na jednej wannie 3.3 - 3.6 V.

Produkt - katoda odbierany jest co 1-2 dni.

Zużycie energii 3500 kWh na tonę cynku.

Dwa procesy, w których koncentrat jest ługowany bezpośrednio bez prażenia (Korea Zinc i Outokumpu Zinc)

W pierwszym żelazo jest pozostawione w roztworze podczas ługowania, a następnie wytracane jako getyt.

W drugim żelazo jest wytracane jako jarozyt równocześnie z ługowaniem siarczków.

Agregaty do ługowania – ługowniki: powietrzne i mechaniczne. Są to cylindryczne zbiorniki o wysokości 6 – 10 m i średnicy 3-4 m.

Rozdrobniony minerał lub spiek – gęstwa znajduje się w pionowej rurze w osi ługownika. W dolnym końcu – doprowadzenie powietrza. Zawiesina minerałów krąży w ługowniku.

Ługowniki mechaniczne – z mieszaniem mechanicznym.

Przerób pozostałości z ługowania koncentratów cynkowych (Korea Zinc)

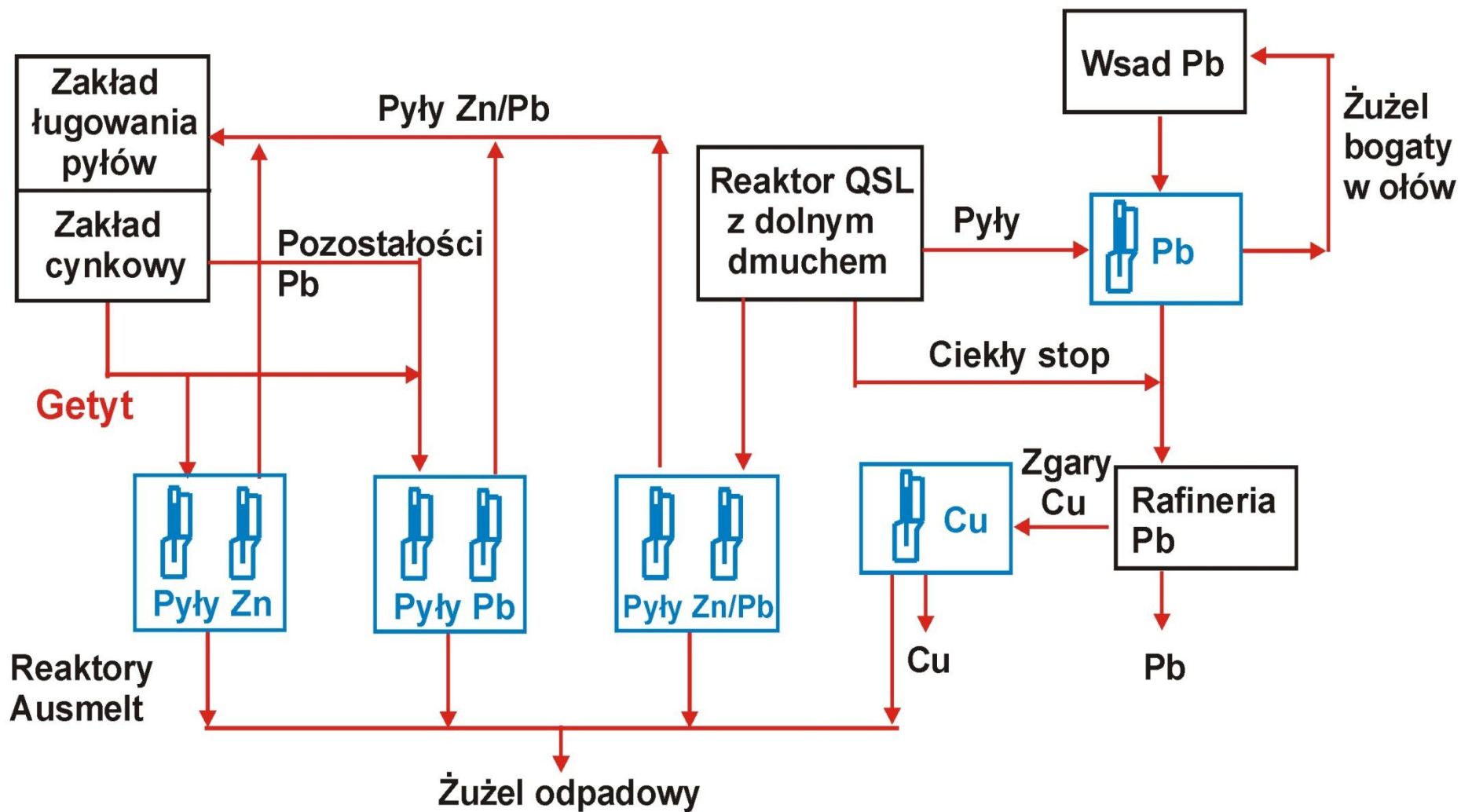
Piece Ausmelt wykorzystane do przerobu getytu, jarozytu oraz innych pozostałości z ługowania celem odzysku cynku.

W temp. 1300 °C i atmosferze redukcyjnej odparowuje zredukowany cynk i ołów. Są one następnie utleniane w fazie gazowej i jako pyły kierowane do ponownego ługowania. Drugi piec w zestawie przerabia żużel z pierwszego pieca.

Powstający żużel zawiera poniżej 0.2 % Pb i 1-2 % Zn. Może być bezpiecznie składowany lub wykorzystany jako kruszywo.

Instalacja przerabia w sumie 320 000 Mg różnego rodzaju pozostałości.

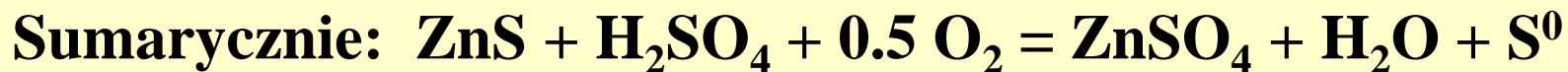
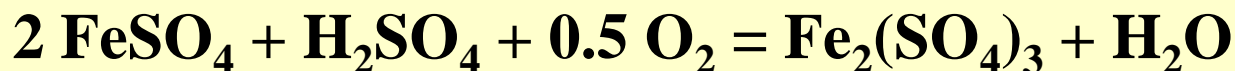
Metallurgia Metali Nieżelaznych W. 7.



Ługowanie ciśnieniowe rud cynku

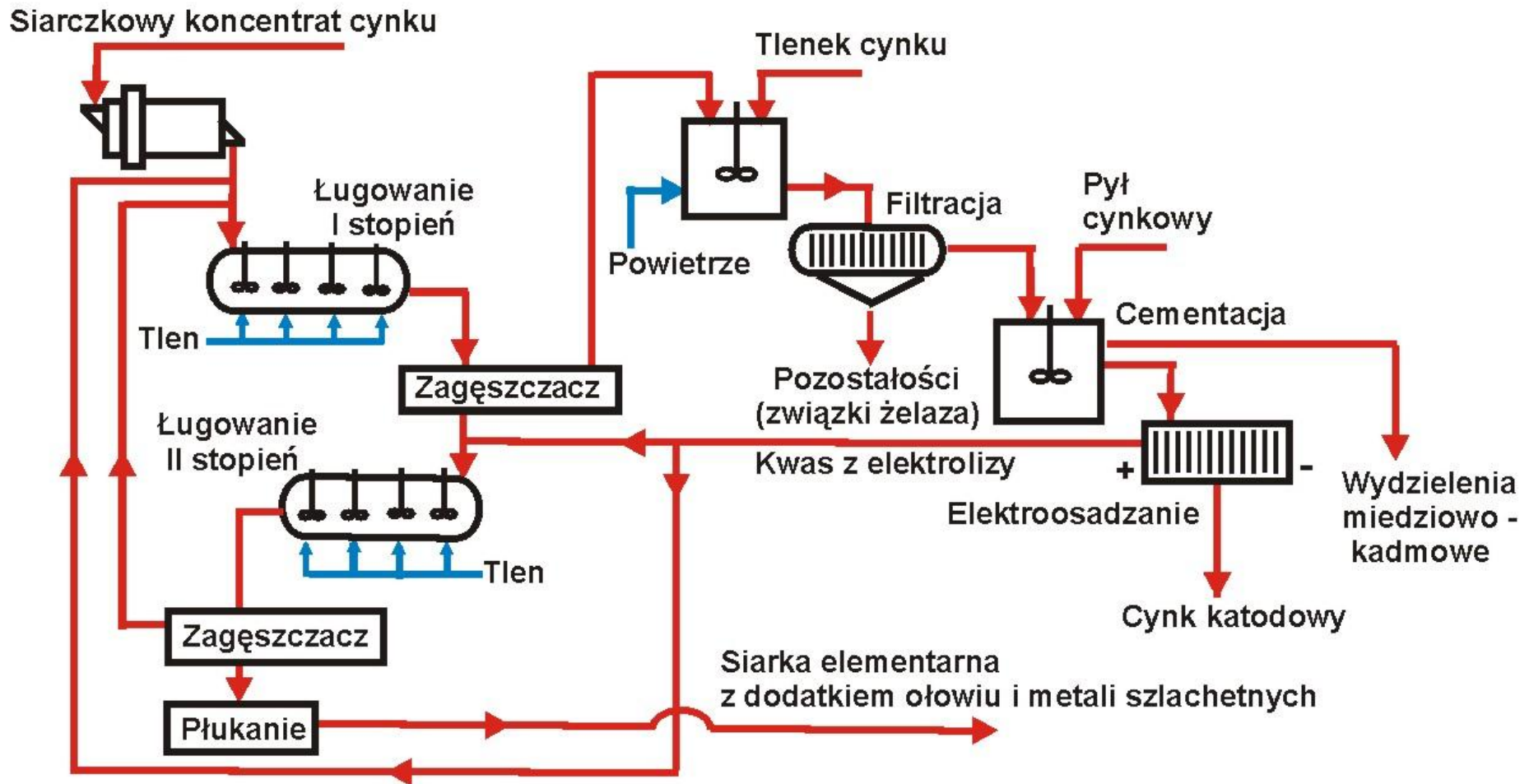
Zastosowane po raz pierwszy w 1981 r w Kanadzie. Obecnie pracują na świecie 3 takie zakłady, czwarty w budowie. Proces pozwala ominąć etap prażenia.

Proces odbywa się w temperaturze 150 °C, pod ciśnieniem 1.2 MPa, w środowisku kwasu siarkowego.



Proces w temp. 150 °C przy ciśnieniu tlenu 1 atm przebiega w dwóch etapach: w pierwszym ługuje się 80% Zn, w drugim 18%.-

Schemat procesu ługowania ciśnieniowego koncentratów cynku



Zarysowała się przewaga procesów hydrometalurgicznych. Proces ogniowy – głównie topienie koncentratów siarczkowych, wymaga określonego składu minerałów.

Konieczna jest niska zawartość żelaza, a bardzo pożądana niska zawartość manganu, miedzi, ołowiu, niklu, arsenu, antymonu. Są to wymagania z punktu widzenia elektrolitycznego wydzielenia cynku z roztworów siarczanowych.

W przypadku bardziej złożonych rud flotacja nie jest wystarczająco skuteczna (flotacja może częściowo rozdzielić istniejące minerały, ale nie może zmienić ich składu).

Podstawowe procesy hydrometalurgiczne to:

- 1. Prażenie – ługowanie – elektrowydzielanie**
- 2. Ługowanie ciśnieniowe - elektrowydzielanie**

Główne problemy procesów hydrometalurgicznych:

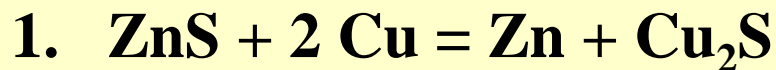
- Duże stężenie cynku i miedzi w roztworze wiąże się z wysokim stężeniem żelaza. Szczególnie kłopotliwe są rudy zawierające piryt.**
- Siarczek ołowiu przy ługowaniu kwaśnym przechodzi w nierozpuszczalny siarczan ołowiu. Daje to wraz ze skałą płoną pozostałość zawierającą 30 % ołowiu, nieopłacalną jako surowiec ołowiu, chyba, że zawiera znaczną ilość srebra.**
- Elektroliza jest jedynym opłacalnym sposobem uzyskiwania cynku z roztworów siarczanowych. Wymaga jednak niskiej ceny energii, by proces był opłacalny (szacunkowo 0.1 USD/kWh).**
- Ługowanie w innych rozpuszczalnikach (cyjanki, chlor, amoniak) jest na ogół droższe.**

W procesach ogniowych (ISP, Ausmelt itd.) powstaje żużel o wysokim potencjale tlenu, który częściowo utlenia cynk. Traci się 5-7 % cynku.

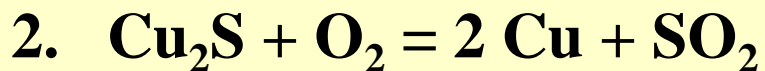
Dzieje się tak, gdyż utlenianie węgla albo siarczków dla wytworzenia energii cieplnej przebiega w tym samym miejscu, co redukcja utlenionego (po prażeniu) cynku.

Proces Warnera wykorzystuje dużą entalpię reakcji utleniania siarczków.

Proces dwustopniowy;



Powstaje gazowy cynk.



Powstaje ciekła miedź

Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 7.

3. $\text{PbS} + 2 \text{Cu} = \text{Pb} + \text{Cu}_2\text{S}$ Powstaje ciekły ołów.

4. $\text{FeS} + \text{O}_2 = \text{FeO} + \text{SO}_2$ Powstaje FeO – składnik żużla.

Reakcje 1 i 3 są endotermiczne, reakcja 4 mocno egzotermiczna.

W pierwszym etapie zachodzi reakcja 1 i powstaje gazowy cynk.

W drugim etapie zachodzi utlenianie siarczków miedzi i żelaza, a wyzwolona energia pozwala na wytworzenie metalicznego cynku.

Miedź działa jako nośnik masy i ciepła między dwoma fazami (kamieniem i metalem) i nie zużywa się w procesie.

Jako produkty uzyskuje się:

Parę cynku

Stop ołowiu

Stop miedzi zawierający metale szlachetne

Żużel (głównie FeO-SiO_2), zawiera także tlenki wszystkich zanieczyszczeń z koncentratu siarczkowego.

Proces jest tańszy, gdyż wszystkie siarczki przerabiane są w jednym szybkim etapie. Znajduje się w stadium prób.