

Выбор и обоснование технологии комплексной переработки изгари с получением товарных продуктов

¹*КОЙШИНА Гулзада Мынгышкызы, PhD, лектор, gulzada.koishina@mail.ru,

¹ЖОЛДАСБАЙ Ержан Есенбайулы, докторант, zhte@mail.ru,

¹КУРМАНСЕЙТОВ Мурат Бауыржанулы, старший научный сотрудник, murat.kmb@mail.ru,

¹ТАЖИЕВ Елеусиз Болатович, PhD, тьютор, eleusiz_t1990@mail.ru,

¹Satbayev University, Казахстан, 050013, Алматы, ул. Сапиева, 22а,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Вопросы переработки отходов, тесно связанные с ресурсосбережением первичного сырья, привлекают особое внимание и приобретают большую актуальность. Рассматриваемые в настоящей работе вопросы переработки отходов горячего цинкования изделий и материалов, в частности изгари, не исключение. Проведенный в работе анализ способов переработки изгари показал, что имеющиеся в технической литературе способы недостаточно эффективны и разработаны применительно к конкретным условиям производства. Тем не менее, рост и накопленные объемы изгари на складах предприятий, ввиду отсутствия рациональной технологии их переработки, требуют изыскания новых решений и подходов. Сравнительный анализ существующих способов показывает, что, в основном, все способы сводятся к получению металлического цинка невысокого качества и вторичному его использованию в процессе цинкования. Такой оборот цинка является источником накапливания примесей. Кроме того, ни в одном из способов не уделено особого внимания на поведение таких примесей, как свинец и железо, высокое содержание которых в изгари во многом определяет качество получаемого цинка. Показано, что наиболее эффективным способом переработки изгари является предварительное разделение металлической ее части от неметаллической с дальнейшей самостоятельной, отдельной переработкой каждой из них. Разработана концептуальная схема переработки изгари с получением металлического цинка высокого качества и чистого оксида цинка, не содержащего свинец, пригодного для использования в качестве минеральных добавок в корм для животных.

Ключевые слова: оцинкование, изгарь, цинк, оксид цинка, хлорид кальция, хлорид аммония, свинец, железо.

Введение

Мировое производство цинка сегодня, хотя и демонстрирует небольшой рост, его потребление остается на высоком уровне и достигает 14 млн тонн [1, 2]. Основные направления использования цинка включают процессы оцинкования изделий. В мировом потреблении цинка 50% составляет горячее оцинкование стали [3].

Цинковое покрытие имеет хороший внешний вид и позволяет увеличить срок службы изделий в 2-3 раза, надежно защищая их от атмосферной, водной и других видов коррозии. На процесс горячего оцинкования со стороны исследователей обращается недостаточное внимание, хотя здесь имеются большие резервы, носящие проблемный характер. Среди назревших проблем – необходимость стабилизации качества покрытия и повышение эффективности производства, совершенствование технологического процесса горячего

оцинкования, утилизация большого количества ценных промышленных отходов (изгари).

Решение указанных проблем позволит качественно повысить уровень организации, эффективность и культуру производства, снизить нагрузку на окружающую среду.

Высокие цены на цинк, составляющие главную часть расходов в оцинковании, требуют экономного использования цинка и утилизации его отходов, к которым относятся изгарь, гартцинк и зола (нашатырный шлак). Правильно организованная работа отделения оцинкования позволит минимизировать количество отходов и создать собственное производство их переработки с получением дополнительной товарной продукции. Развитие цинкового производства в мире подтверждает актуальность и приоритетность выбранных научных направлений, применительно к Казахстану.

В настоящей работе на основании анализа существующих способов переработки изгари (глубина поиска 20 лет), успешно прошедших опытно-промышленные и промышленные испытания, сформулированы ключевые технологические операции комплексной технологии переработки изгари на основе концепции ее построения.

Краткий анализ способов переработки изгари

Выход изгари составляет от 0,5 до 3,5% от массы пропускаемых изделий. Изгарь по своему составу представлена оксидом цинка. В нем остается 30-40% металлического цинка [4]. Сложный химический состав изгари затрудняет дальнейшее ее использование. Основная переработка ее сводится к извлечению металлического цинка, который ввиду низкого качества не является товарным цинком и используется вторично в процессе цинкования изделий. В то же время оставшаяся после выделения цинка неметаллическая часть изгари, ввиду значительного содержания в нем свинца, с одной стороны, и отсутствия рациональной технологии переработки – с другой, накапливается и складывается на предприятии и занимает большие территории.

В настоящее время на практике широко используются пирометаллургические способы переработки изгари с получением металлического цинка. В последние годы развиваются гидрoметаллургические способы [2,4,5].

Наиболее распространенные способы переработки изгари – это их нагревание в цилиндрических барабанах или ретортах различных конструкций до температуры выше температуры плавления цинка [5,6]. Недостаток этих способов – отсутствие герметизации внутреннего объема барабана. Второй существенный недостаток – отсутствие непосредственного прямого контакта стенок разогретой камеры сгорания с сырьем, загруженным в барабан.

Более подробного анализа заслуживают способы переработки изгари, где основной упор сделан на вторичное использование цинковых отходов [7-12]. Так, в работе [7] получали раствор азотнокислого цинка из отходов, содержащих цинк, который мог быть использован в химической технологии для переработки изгари. Сущность работы заключается в получении раствора нитрата цинка из отхода металлургического производства, в частности, изгари цинка и азотной кислоты с введением в реакцию массу раствора карбамида при молярном соотношении $\text{HNO}_3:\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1,0:(0,02-0,05)$. Раствор карбамида полностью исключал возможность образования оксидов азота и выделение их в атмосферу.

В работе [8] в 20-25% растворе серной кислоты растворяли пыль, уловленную при прокаливании отходов бронзы. В полученный серноокислый раствор добавляли гартцинк, после чего осаждали и отделяли от суспензии пасту, содержащую ок-

сиды меди и свинца. Отфильтрованный раствор сульфата цинка обрабатывали отходами кальцийсодержащих соединений в два этапа. На первом этапе к раствору добавляли хлорид кальция для перевода сульфата цинка в хлорид, и отделяли от суспензии образовавшийся гипс. На втором этапе раствор нейтрализовали пылью-уносом, получаемой при прокаливании известняка. После отделения на поверхности вакуум-фильтра твердой фазы от раствора пасту оксида цинка промывали водой от хлорида кальция и сушили. Полученный материал подвергали дополнительной сушке при температуре 110-120°C в комбинированной распылительной сушилке и получали товарный продукт в виде цинковых белил.

В работе [9] переработке подвергали отходы цинка в виде изгари, полученные после цинкования железа и окисленных отходов. Отходы загружали в расплав эквимольной смеси хлоридов натрия и калия. Далее добавляли фториды натрия или алюминия и выдерживали расплав при температуре 740-790°C в течение 15-30 мин. По истечении заданного времени извлекали металлический цинк. Операцию повторяли 3-5 раз, после чего в расплав добавляли 5-10% алюминия от массы расплава солей и извлекали алюмоцинковый сплав. Из расплава солей извлекали осадок оксидов и интерметаллидов железа с алюминием и цинком, после чего операцию повторяли. В качестве фторидов добавляли NaF или AlF_3 в количестве 10-15% от массы эквимольной смеси хлоридов калия и натрия. При этом единовременная загрузка отходов цинка от массы расплава солей составляла 0,12-0,20. Процесс осуществлялся в одном агрегате с высокой производительностью. Цинк извлекался не только из интерметаллидов, но и из отходов цинка.

Авторы работы [10] совместной плавке подвергали изгарь с металлическим алюминием. Суть способа заключалась в следующем. В тигле плавильного агрегата расплавляли металлический алюминий, к которому добавляли изгарь исходя из соотношения $M_{\text{Al}}:M_{\text{изгари}} = 1:(4\pm 5)$. На поверхность расплава засыпают (заливают) флюс с температурой плавления, на 210-280°C превышающей температуру плавления цинка. Расход флюса осуществляют из расчета создания слоя толщиной 0,2-0,3 от высоты тигля. Ввод пылевидной фракции изгари цинка осуществляют посредством ее замешивания во флюс при температуре 720-760°C. По мере заполнения рабочего пространства тигля металлическим и флюсовым расплавами температуру снижают до 430-500°C. Далее проводят отстаивание в течение 0,4-12 ч. Перед отстаиванием во флюс загружают порцию алюминиевой стружки из расчета 1±3% от массы металлического расплава с целью снижения остаточного содержания цинка во флюсе. При этом повышается выход и качество получаемого цинка, снижаются затраты на осуществление процесса.

Интересным представляется способ, разрабо-

танной авторами работы [11]. По данному способу загрузку изгари осуществляют в рабочую камеру, где нагрев и плавление изгари цинка проводят в среде защитного газа при температуре рабочей камеры 430-450°C в течение 1,4-1,6 ч. При этом выходящие из рабочей камеры печи продукты сгорания разбавляют вторичным воздухом и регулируют их отвод тягой. Получаемый металлический цинк разливают в изложницы. Способ осуществляют на установке, схема которой представлена на рисунке 1.

Установка содержит корпус (1) со съемным сводом (2). Нагреватель устанавливается под наклоном в корпусе с возможностью вращения от электропривода (4), который располагается в отверстии рабочей камеры со съемной крышкой. Съемный свод дополнительно содержит дымовую трубу (7) с установленными в ней соплами (9) вторичного воздуха и устройством регулирования тяги. Съемная крышка рабочей камеры (3) снабжена термопарой (12) и трубкой для подачи защитного газа (13). Способ позволяет повысить чистоту выплавленного из изгари цинка, производительность установки, снизить энергетические затраты, и обеспечивает техническую и экологическую безопасность при эксплуатации установки.

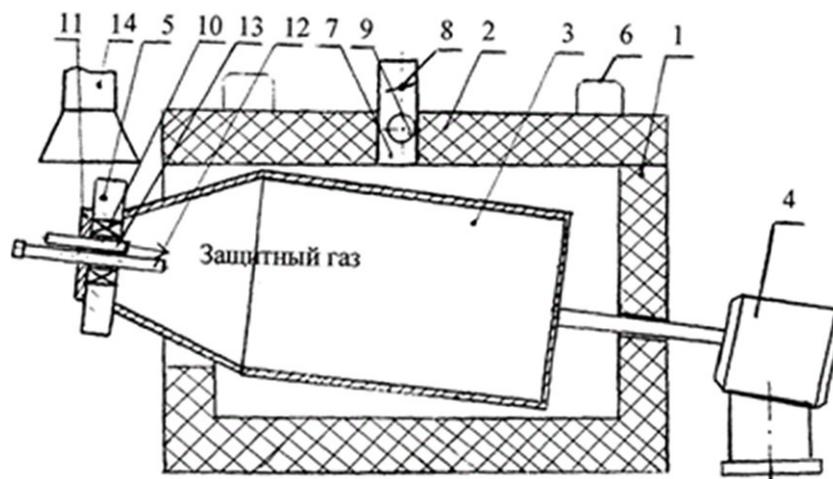
Авторы работы [12] плавят изгарь под слоем расплавленного флюса при температуре 420-460°C. С целью повышения извлечения цинка и обеспечения возможности повторного использования флюса авторы использовали хлористый цинк. Отработанный расплав хлористого цинка удаляют с поверхности цинковой ванны, растворяют в воде, выделяют окислы цинка, а раствор хлористого цинка упаривают и направляют на плавку.

Аналогичный способ плавки изгари при температуре 540-560°C опробован в работе [13].

Расплавленный цинк разливали в чушки и возвращали в технологию горячего цинкования. По данному способу изгарь цинка, получаемую на поверхности расплава цинка в процессе цинкования металлических изделий, снимали и охлаждали. Перед использованием изгари ее сортировали, и после отделения кусков (50-300 мм) их загружали в тигель в количестве 450-460 кг. Тигель с изгарью взвешивали и ставили на изложницу квадратной формы, после чего устанавливали в электрическую печь. После нагрева изгари до заданной температуры печь отключали. По мере нагрева, начиная с температуры плавления цинка (419°C), цинк выплавлялся из изгари и стекал через отверстие в тигле в изложницу. Изгарь выдерживали в печи (3-4 часа). Остатки изгари цинка в тигле складировали, а полученные слитки цинка взвешивали, анализировали на содержание железа и использовали вместо покупного цинка на участке горячего цинкования. По данному способу эффект достигался за счет отсекаания цинка, выплавленного из изгари, при температуре 540-560°C, которая была ниже температуры плавления интерметаллических соединений железа (гартцинка), с высоким содержанием в них железа.

К общим недостаткам рассмотренных способов можно отнести:

- трудоемкость выделения металлической фракции, образование большого объема сточных вод, требующих дополнительной очистки и упаривания для получения хлорида цинка;
- энергетические затраты, связанные с использованием дополнительного оборудования, увеличение штата рабочего персонала. Организация дополнительного участка для переработки изгари цинка;
- необходимость в дополнительном транспортном оборудовании для перемещения жид-



1 – корпус, 2 – съемный свод, 3 – рабочая камера, 4 – электропривод, 5 – торцевая крышка, 6 – скобы, 7 – дымовая труба, 8 – поворотная заслонка, 9 – сопла, 10 – подшипник, 11 – крышка, 12 – термопара, 13 – труба с газом, 14 – вытяжной зонт

Рисунок 1 – Установка для переработки изгари

кого металла в технологическую ванну горячего цинкования;

- дополнительные затраты на упаривание раствора хлористого цинка;

- дороговизна некоторых реагентов, используемых при переработке изгари.

Наиболее эффективным является способ разделения металлической и оксидной части изгари с отдельной переработкой каждой из них [6]. Металлическую часть плавят в индукционной печи под слоем хлористого аммония и древесного угля. Из металлической части получают металлический цинк состава, %: 95,9 Zn; 1,54 Pb; 0,9 Fe; 0,4 Cu.

Оксидную часть изгари подвергают обжигу при 800-900°C и получают оксид цинка, который используется для приготовления белил. Недостатки способа: трудность разделения металлической и неметаллической оксидной фракции; в металлических корольках цинка остается оксид цинка, что сильно ухудшает качество получаемых цинковых белил.

Как показывает анализ, известные способы переработки изгари характеризуются большими энергетическими и материальными затратами, использованием дорогостоящих реагентов. Не обеспечивается высокое извлечение цинка и комплексность использования сырья (изгари). Вопросы переработки неметаллической части изгари остаются открытыми.

При переработке изгари большое значение имеет поведение примесей, присутствующих в изгари. Принципиальное значение имеет изучение поведения свинца, ввиду высокого до 1% его содержания в изгари, который оказывает существенное влияние на качество получаемого цинка.

Результаты работ по переработке изгари, подвергнутых анализу, не дают однозначной картины по удалению свинца. Нет данных по минимизированию содержания свинца в металлизированной и неметаллической части изгари. Не исследованы формы нахождения цинка, свинца и других металлов-примесей в оксидно-металлизированных расплавах, составляющих основу изгари. Остаются открытыми вопросы механизма распределения свинца между продуктами плавки металлической части и переработки неметаллической части изгари.

Тем не менее, результаты проведенного анализа позволяют сделать следующие важные для практики выводы, а именно:

1) при организации высокоэффективной технологии переработки отходов процесса горячего

цинкования (изгари) и некондиционных цинк-, свинецсодержащих отходов цветной металлургии вначале необходимо проводить предварительное разделение металлической и неметаллической части изгари.

2) необходимо предусматривать отдельную переработку металлической и неметаллической части изгари с получением товарных продуктов – металлического цинка высокого качества и чистого порошка оксида цинка, не содержащего свинца в виде минеральных добавок для животноводства.

Наиболее перспективным, на наш взгляд, для переработки металлической части изгари представляется плавка с использованием хлорида аммония, а для неметаллической части низкотемпературный обжиг с добавлением хлоридов кальция и аммония.

Результаты предварительных поисковых опытов показали принципиальную возможность осуществления предложенных решений с получением металлического цинка высокого качества и чистого порошка оксида цинка, содержащего % масс: 73 Zn; 0.02 Pb; 0.5 Fe; 0.04 Cu; 0.001 Cd; 0.005 As; 0.005 Sb; 0.007 Sn.

Проведенный анализ и полученные предварительные результаты позволяют построить концептуальную схему общей технологии переработки изгари, которая представлена на рисунке 2.

Выводы:

1. На основании сравнительного анализа существующих способов по переработке изгари, получаемой после оцинкования изделий установлено, что в настоящее время нет высокоэффективной технологии ее переработки. Показано, что способы переработки изгари, используемые на практике, решают лишь локальную задачу – возврат цинка в процесс оцинкования.

2. Показано, что наиболее эффективным способом переработки изгари является разделение ее металлической части от неметаллической части с дальнейшей отдельной переработкой каждой из них с получением товарных продуктов – металлического цинка высокого качества и чистого оксида цинка, пригодного для использования в качестве минеральных добавок в корм для животных.

3. Предложена концептуальная схема переработки изгари, предусматривающая высокоэффективное комплексное решение вопроса с получением товарных продуктов при минимальных затратах с использованием хлорирующей плавки и обжига.

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2021-2023 годы по приоритетному направлению «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геологии, переработки, новых материалов и технологий, безопасных изделий и конструкций» проекта № AP09058297 «Разработка новой безотходной технологии утилизации отходов горячего оцинкования с комплексным извлечением ценных компонентов».

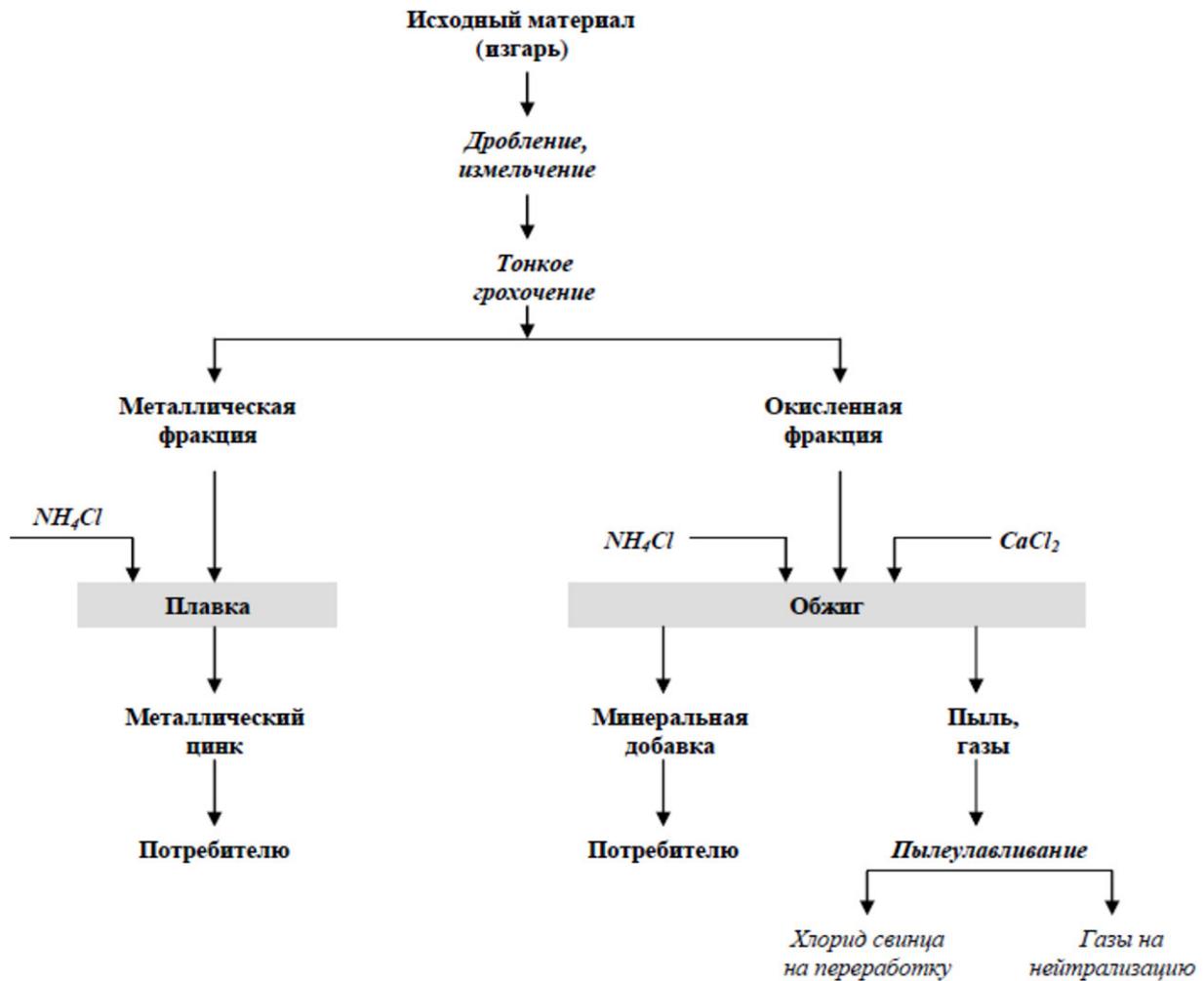


Рисунок 2 – Концептуальная схема технологии переработки изгари

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saramak D., Krawczykowski D., and Gawenda T. Investigations of zinc recovery from metallurgical waste. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018. 427(1).
2. Trpcavska J., et al., Leaching of Zinc Ash with Hydrochloric Acid Solutions. Polish Journal of Environmental Studies, 2018. 27(4): p. 1785-1771.
3. Stubbe G., Hillmann C., and Wolf C. Zinc and Iron Recovery from Filter Dust by Melt Bath Injection into an Induction Furnace. Erzmetall, 2016. 69(3): p. 5-12.
4. Takáčová Z., Hluchánová B., and Trpcavská J. Leaching of zinc from zinc ash originating from hot-dip galvanizing. Metall, 2010. 64(12): p. 517-519.
5. Najiba, S. Recovery of Zinc from Ash of Galvanizing Plant by Hydrometallurgical Route. Bangladesh University of Engineering and Technology, 2009. The thesis of Master of Science in Materials and Metallurgical Engineering Department: p. 1-92.
6. Тарасов А.В. Переработка отходов горячего цинкования // Сталь. 1989. № 6. С.57-58.
7. Ягубова В.Л., Чумаевский О.В. Способ получения нитрата цинка. Патент РФ № 96111199/25 от 10.04.1998.
8. Бархатов В.И., Добровольский И.П., Капкаев Ю.Ш., Костюнин С.В. Способ переработки отходов, содержащих тяжелые цветные металлы. Патент РФ № 2016108776 от 26.05.2017.
9. Казанцев Г.Ф., Барбин Н.М., Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Способ переработки отходов цинка. Патент РФ № 99107789/02 от 10.04.2000.
10. Шаршин В.Н., Кечин В.А., Скитович С.В., Чернова Л.А., Трихаев С.В. Способ алюминотермического переплава пылевидной фракции изгари цинка. Патент РФ № 99104196/02 от 10.06.2000.
11. Чернов П.П., Корышев А.Н., Ларин Ю.И., Астахов А.Н., Евсюков В.Н., Бубнов С.Ю. Способ получения цинка из цинкового дросса. Патент РФ № 2001109810/02 от 27.08.2002.
12. Юдин Р.А., Виноградов А.В., Ковряков С.В., Судаков Э.А., Яничев А.Н. Установка и способ извлечения цинка из изгари цинка. Патент РФ № 2008102795/02 от 10.10.2009.
13. Кодочигов Б.Н. Способ переработки изгари цинка. Патент РФ № 2267546, 2006.

Тауарлық өнімдерді алу үшін мырыш күлін кешенді өңдеу технологиясын таңдау және негіздеу

¹*КОЙШИНА Гүлзада Мынғышқызы, PhD, Лектор, gulzada.koishina@mail.ru,

¹ЖОЛДАСБАЙ Ержан Есенбайұлы, докторант, zhte@mail.ru,

¹КУРМАНСЕИТОВ Мұрат Бауыржанұлы, аға ғылыми қызметкер, murat.kmb@mail.ru,

¹ТАЖИЕВ Елеусіз Болатұлы, PhD, тьютор, eleusiz_t1990@mail.ru,

¹Сәтбаев Университеті, Қазақстан, 050013, Алматы, Сәтбаев көшесі, 22а,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Бастапқы шикізатты ресурстарды үнемдеумен тығыз байланыстағы қалдықтарды қайта өңдеу мәселелері маңызды және өзекті болып табылады. Бұл жұмыста қарастырылған өнімдер мен материалдарды, ыстық күйде мырыштаудан шыққан қалдықтарды, атап айтқанда, мырыш күлін қайта өңдеу мәселелері де маңызды. Жұмыста жүргізілген мырыш күлін өңдеу әдістерін талдау техникалық әдебиеттерде бар әдістердің жеткілікті дәрежеде тиімді еместігін және нақты өндірістік жағдайларға байланысты дамығандығын көрсетті. Соған қарамастан, оларды қайта өңдеудің ұтымды технологиясының болмауына байланысты кәсіпорындардың қоймаларындағы қалдықтардың өсуі мен жинақталған көлемі жаңа шешімдер мен тәсілдерді іздеуді қажет етеді. Қолданыстағы әдістердің салыстырмалы талдауы көрсеткендей, негізінен барлық әдістер төмен сапалы мырыш алуға және оны мырыштау процесінде қайталап қолдану процестерімен шектеледі. Бұл мырыш айналымы қоспалардың жинақталу көзі болып табылады. Сонымен қатар, әдістердің ешқайсысы қорғасын мен темір сияқты қоспалардың мінез-құлқына ерекше назар аудармады, оның құрамында күлдің көп мөлшері алынған мырыштың сапасын анықтайды. Күлді өңдеудің ең тиімді тәсілі – оның металдық бөлігін бейметалдан алдынала бөлу, олардың әрқайсысын одан әрі тәуелсіз, бөлек өңдеумен жүзеге асырылатындығы көрсетілген. Мал азығына минералды қоспалар ретінде пайдалануға жарамды жоғары сапалы металл мырыш пен қорғасынсыз мырыш оксидін шығарумен мырыш күлін қайта өңдеудің тұжырымдамалық схемасы жасалды.

Кілт сөздер: мырыштау, мырыш күлі, мырыш, мырыш оксиді, хлорлы кальций, хлорлы аммоний, қорғасын, темір.

Selection and Justification of the Technology of Integrated Processing of False with Obtaining Commodity Products

¹*KOISHINA Gulzada, PhD, Lecturer, gulzada.koishina@mail.ru,

¹ZHOLDASBAY Erzhan, doctoral student, zhte@mail.ru,

¹KURMANSEITOV Murat, Senior Researcher, murat.kmb@mail.ru,

¹TAZHIEV Yeleussiz, PhD, Tutor, eleusiz_t1990@mail.ru,

¹Satbayev University, Kazakhstan, 050013, Almaty, Satbayev Street, 22a,

*corresponding author.

Abstract. Waste processing issues, closely related to the resource conservation of primary raw materials, attract special attention and become more urgent. The issues of processing waste products from hot-dip galvanizing of products and materials, in particular, ash, considered in this work, are no exception. The analysis of the methods for processing ash, carried out in the work, showed that the methods available in the technical literature are not effective enough and are developed in relation to specific production conditions. Nevertheless, the growth and accumulated volumes of waste in the warehouses of enterprises, due to the lack of rational technology for their processing, require the search for new solutions and approaches. Comparative analysis of the existing methods shows that basically, all methods are reduced to the production of low quality metal zinc and its secondary use in the galvanizing process. This zinc turnover is a source of impurity accumulation. In addition, none of the methods paid special attention to the behavior of impurities such as lead and iron, the high content of which in the ash largely determines the quality of the resulting zinc. It has been shown that the most effective way of processing the ash is the preliminary separation of its metallic part from the non-metallic one with further independent, separate processing of each of them. A conceptual scheme for the processing of ashes with the production of high quality metal zinc and pure lead-free zinc oxide, suitable for use as mineral additives in animal feed, has been developed.

Keywords: galvanizing, ash, zinc, zinc oxide, calcium chloride, ammonium chloride, lead, iron.

REFERENCES

1. Saramak D., Krawczykowski D., and Gawenda T. Investigations of zinc recovery from metallurgical waste. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018. 427(1).
2. Trpcevska J., et al., Leaching of Zinc Ash with Hydrochloric Acid Solutions. Polish Journal of Environmental Studies, 2018. 27(4): p. 1785-1771.

3. Stubbe G., Hillmann C., and Wolf C. Zinc and Iron Recovery from Filter Dust by Melt Bath Injection into an Induction Furnace. *Erzmetall*, 2016. 69(3): p. 5-12.
4. Takáčová Z., Hluchánová B., and Trpcevska J. Leaching of zinc from zinc ash originating from hot-dip galvanizing. *Metall*, 2010. 64(12): p. 517-519.
5. Najiba, S. Recovery of Zinc from Ash of Galvanizing Plant by Hydrometallurgical Route. Bangladesh University of Engineering and Technology, 2009. The thesis of Master of Science in Materials and Metallurgical Engineering Department: p. 1-92.
6. Tarasov A.V. Pererabotka otkhodov goryachego tsinkovaniya // *Stal'*. 1989. no. 6. pp. 57-58.
7. Yagubova V.L., Chumayevskiy O.V. Sposob polucheniya nitrata tsinka. Patent RF no. 96111199/25 ot 10.04.1998.
8. Barkhatov V.I., Dobrovolskiy I.P., Kapkayev YU.SH., Kostyunin S.V. Sposob pererabotki otkhodov, sodержashchikh tyazhelye tsvetnyye metally. Patent RF no. 2016108776 ot 26.05.2017.
9. Kazantsev G.F., Barbin N.M., Moiseyev G.K., Vatolin N.A. Sposob pererabotki otkhodov tsinka. Patent RF no. 99107789/02 ot 10.04.2000.
10. Sharshin V.N., Kechin V.A., Skitovich S.V., Chernova L.A., Trikhayev S.V. Sposob alyuminotermicheskogo pereplava pylevidnoy fraktsii izgari tsinka. Patent RF no. 99104196/02 ot 10.06.2000.
11. Chernov P.P., Koryshev A.N., Larin YU.I., Astakhov A.N., Yevsyukov V.N., Bubnov S.YU. Sposob polucheniya tsinka iz tsinkovogo drossa. Patent RF no. 2001109810/02 ot 27.08.2002.
12. Yudin R.A., Vinogradov A.V., Kovryakov S.V., Sudakov E.A., Yanichev A.N. Ustanovka i sposob izvlecheniya tsinka iz izgari tsinka. Patent RF no. 2008102795/02 ot 10.10.2009.
13. Kodochigov B.N. Sposob pererabotki izgari tsinka. Patent RF no. 2267546, 2006.