



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 7. I. 1965 (P 106 897)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28. IV. 1966

Kl. 40a, 17/00

MKP C 22 b

17/00

UKD 669.733

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zdzisław Radzikowski, mgr inż. Jakub Sozański, mgr inż. Henryk Grzegorzek, mgr inż. Stefan Zieliński, Robert Godula

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice-Wielunowiec (Polska)



Sposób otrzymywania metalicznego kadmu w płytach z drobnoziarnistych materiałów zawierających kadm

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metalicznego kadmu w płytach z drobnoziarnistych odpadów metalurgicznych zawierających kadm w postaci metalicznej lub tlenkowych związków kadmu. Dotychczas kadm zawarty w metalicznym pyłe cynkowym otrzymywanym w metalowych balonach jako produkt uboczny przy produkcji cynku hutniczego przez redukcję węglem tlenkowych związków cynku w muflach leżących pieców destylacyjnych był odzyskiwany kilkoma sposobami, metodą pirometalurgiczną, hydrometalurgiczną lub hydroelektrometalurgiczną. Między innymi jednym z najczęściej stosowanych sposobów odzysku kadmu z metalicznego pyłu cynkowego w praktyce przemysłowej był przerób surowego pyłu cynkowego na cynk metaliczny w płytach w piecach obrotowych na przykład typu „Thede”. Zawartość kadmu w tym gatunku cynku pierwotnego gdy był przerabiany jedynie pył cynkowy bez dodatku kondensatorowych zgarów cynkowych przekraczała zwykle 0,2% wagowych Cd. Następnie otrzymany cynk w płytach był poddawany procesowi rektyfikacji w kolumnach rektyfikacyjnych cynku typu New Jersey, przy czym oddzielenie kadmu następowało w kolumnie kadkowej.

Kadm otrzymywano w postaci płyt stopu cynkowo-kadmowego oraz w nieznacznej ilości w postaci zgarów cynkowo-kadmowych i pyłu kadmo-

2

nośnego wytrącanego w odpylniku zainstalowanym w systemie samoczynnej równowagi ciśnienia i objętości par w kolumnie kadkowej pieca do rektyfikacji cynku. Stop otrzymany w płytach był następnie poddawany rektyfikacji w celu otrzymania kadmu oraz cynku z nieznaczną zawartością kadmu w urządzeniu złożonym z kolumny rektyfikacyjnej, kondensatora par kadmu, pieca topielnego i skrzynki nadawczej.

Zgary kadmonośne otrzymywane w kondensatorze ceramicznym stopu cynkowo-kadmowego stanowiącego część składową pieca do rektyfikacji cynku oraz kadmonośne pyły były po zmieszaniu z węglem-reduktorem poddawane procesowi redukcji i destylacji w piecu destylacyjnym o muflach leżących wykonanych w postaci żeliwnych odlewów lub retort ceramicznych. W czasie procesu destylacji otrzymywano stop cynkowo-kadmowy w kondensatorach oraz w balonach pyłu, które były zawracane następnie do namiaru kadmonośnego. Niemniej należy zaznaczyć, że w zgarach jak i w pyłach większa część kadmu i cynku była w postaci metalicznej. Stop cynkowo-kadmowy z procesu destylacji był kierowany do rektyfikacji kadmu w celu odzysku metalicznego kadmu.

W inny sposób był dokonywany odzysk kadmu w przypadku kiedy metaliczny pył cynkowy otrzymywany w metalowych balonach jako produkt uboczny przy produkcji cynku hutniczego był pod-

dawany operacji przesiewania. Wtedy przeważnie nadziarno (grubsze wysiewki) było kierowane do przetapiania w piecu obrotowym. Przesiany metaliczny drobny pył cynkowy był tylko częściowo kierowany do elektrolizy cynku w celu oczyszczenia przez cementację roztworu siarczanu cynku z miedzi i kadmu. Zawarty w pyłe cynkowym kadm oraz kadm z roztworu siarczanu cynku zbierał się w osadzie pocementacyjnym w postaci gąbki.

Gąbka kadmowa po usunięciu cynku na drodze mokrej poddawana była przerobowi na drodze ogniowej w procesie destylacji i następnie rafinacji w celu oczyszczenia kadmu. Z gąbki kadmowej można także odzyskać kadm na drodze hydroelektrometalurgicznej w ten sposób, że kadm zawarty w gąbce przeprowadza się do roztworu a po jego oczyszczeniu, najczęściej z roztworu siarczanu kadmu w procesie elektrolizy na katodach uzyskuje się kadm, który następnie po stopieniu i odlaniu w płyty stanowi produkt końcowy o znacznej czystości.

Niedogodność odzysku kadmu z metalicznego pyłu cynkowego, kiedy był on przerabiany na metaliczny cynk w płytach w piecu obrotowym, polegała przede wszystkim na tym, że na piecach do rektyfikacji cynku konieczne były duże moce produkcyjne, przy czym otrzymany cynk hutniczy zawierał niekorzystne ilości cyny i arsenu — szkodliwe przede wszystkim w przeróbce plastycznej cynku. Poza tym otrzymywane odpady kadmonośne w procesie rektyfikacji cynku, a w szczególności cynku otrzymanego przez stapianie metalicznego pyłu cynkowego w formie droбноziarnistej, przerabiane na drodze ogniowej, dawały lepszy odzysk kadmu niż przy stosowaniu metody hydroelektrometalurgicznej, ale w procesie tym zużytkowywano znaczne ilości węgla — reduktora oraz energii cieplnej. Znaczne zużycie węgla-reduktora miało na celu zwiększenie przewodności namiaru w muflach leżących, ponieważ znaczna ilość węgla nie wynikała z jego zapotrzebowania dla procesu redukcji tlenkowych związków kadmu i cynku z uwagi na znaczne zawartości kadmu i cynku w tych materiałach w postaci metalicznej.

Sposób otrzymywania metalicznego kadmu z gąbki kadmowej na drodze pirometalurgicznej lub hydroelektrometalurgicznej był stosunkowo bardzo skomplikowany, ponieważ proces produkcji (odzysku) kadmu wymagał wielu operacji przy oczyszczaniu gąbki i z tego powodu uzysk kadmu był niski a straty metalu bardzo znaczne.

Znany jest także sposób odzysku kadmu polegający na obróbce metalicznego pyłu cynkowego zbieranego z balonów metalowych po pierwszych dwóch godzinach redukcji tlenkowych związków cynku w muflach leżących pieców destylacyjnych. Przy tym sposobie wykorzystywany jest fakt, że w procesie redukcji węglem materiałów cynkonośnych zawierających kadm w postaci tlenkowych związków zachodzi redukcja tlenku kadmu w widoczny sposób w temperaturze od 700°C do 750°C

czyli znacznie poniżej niż w praktyce stosowana jest temperatura redukcji tlenku cynku (około 1100°C). Z tego powodu zawartość kadmu w metalicznym pyłe cynkowym zbieranym w pierwszych dwóch godzinach wynosi średnio około 2% wagowych Cd a w stosunku do całego kadmu zawartego w metalicznym pyłe cynkowym około 50%. Średnia zawartość kadmu natomiast w całej ilości metalicznego pyłu cynkowego wynosi około 0,35% wagowych Cd.

Zawartość kadmu w metalicznym pyłe cynkowym zależy w dużym stopniu od składu namiaru cynkonośnego kierowanego do mufl leżących. Dlatego zawartość wagową kadmu powyżej 1,5% w metalicznym pyłe cynkowym wytwarzanym w pierwszych dwóch godzinach uzyskuje się pod warunkiem kiedy około 50% wagowych wsadu stanowi aglomerat (blendą spiekana) a pozostałość tlenek spiekany, który faktycznie nie wykazuje zawartości kadmu. Dotychczas metaliczny pył cynkowy otrzymywany w dwóch pierwszych godzinach procesu redukcji węglem materiałów cynkonośnych w piecach destylacyjnych o muflach leżących był przetwarzany w bębnie obrotowym gdzie uzyskiwano stop cynkowo-kadmowy. Następnie stop ten poddawano co najmniej trzykrotnej destylacji bez udziału reduktora w muflach leżących zaopatrzonych w dwa skraplacze.

Pierwszy skraplacz kondensował przede wszystkim cynk z nieznaczną ilością kadmu a drugi skraplacz stop kadmu z cynkiem, przy czym skraplacz drugi był zaopatrzony w metalowy balon w którym był wytrącany pył o znacznej zawartości kadmu. Otrzymany metaliczny pył kadmowo-cynkowy był przeważnie przetwarzany w piecu obrotowym. Pozostałości tlenkowe po poszczególnych etapach destylacji i surowce kadmonośne o ile zawierały znaczne ilości kadmu były poddawane redukcji, przy czym proces był tak prowadzony, że kadm gromadził się w pyłe cynkowym.

Wadą tego procesu odzysku były przede wszystkim znaczne straty kadmu i cynku w poszczególnych etapach wzbogacania metalicznego stopu cynkowo-kadmowego w kadm oraz znaczne zużycie energii cieplnej i siły roboczej na operacje destylacji oraz na zawracanie metalicznego pyłu cynkowo-kadmowego do pieca obrotowego. Poza tym sama manipulacja z materiałem droбноziarnistym była przyczyną znacznych strat kadmu. W najkorzystniejszych przypadkach odzysk kadmu według tego sposobu nie przekraczał wagowo 75% Cd zawartego w metalicznym pyłe cynkowym. Wprawdzie korzystniej jest dla ogólnego bilansu kadmu otrzymany stop cynkowo-kadmowy w bębnie obrotowym przerabiać w piecu do rektyfikacji cynku typu New Jersey, ponieważ można wtedy odzyskać co najmniej 85% wagowych zawartego w stopie kadmu. Jednak ten sposób pomimo, że do wsadu dla pieca do rektyfikacji cynku jedynie częściowo stosowano płyty stopu kadmowo-cynkowego powodował zawyżenie kadmu w czystym cynku o zawartości 99,99% wagowych Zn nawet do takich granic, że cynk ten był nieprzydatny do

stopów cynkowych o szczególnym przeznaczeniu. Należy przy tym zaznaczyć, że zawartość kadmu w cynku o czystości 99,99% wagowych Zn otrzymywanym ze stopu cynkowo-kadmowego w piecu do rektyfikacji cynku można było utrzymać na zadowalającym poziomie, ale kosztem znacznego obniżenia wydajności kolumny kadmowej pieca do rektyfikacji cynku.

Dotychczas stosowany sposób odzysku kadmu z gąbki kadmowej uzyskiwanej na przykład w czasie oczyszczenia roztworu siarczanu cynku oraz innej gąbki kadmowej uzyskiwanej na innej drodze hydrometalurgicznej składał się z kilku operacji, które prowadziły do elektrolizy oczyszczonego roztworu siarczanu kadmu lub po oczyszczeniu gąbki na drodze hydrometalurgicznej do jej destylacji oraz rafinacji solami kadmu zanieczyszczonego cynkiem i talem. Operacje powyższe były pracochłonne i powodowały znaczne straty kadmu oraz cynku. Także przetwarzanie zbrykietowanej gąbki pod warstwą ochronną wprawdzie dawało metaliczny stop kadmowo-cynkowy o znacznej zawartości kadmu, ale w czasie tego procesu stosunkowo dość znaczna ilość kadmu przechodziła do żużla, który musiał być poddany skomplikowanej obróbce w celu uzyskania tlenu kadmu lub wodorotlenku kadmu w takiej postaci, aby łatwo i korzystnie można było z niego odzyskać kadm.

Celem wynalazku jest usunięcie lub przynajmniej zmniejszenie niedogodności stosowanych sposobów otrzymywania kadmu metalicznego z drobnoziarnistych kadmonośnych odpadów metalurgicznych oraz możliwie jak najwyższe zwiększenie sumarycznego odzysku kadmu z tych odpadów.

Zadanie wytyczone w celu zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że metaliczny pył cynkowy otrzymywany w blaszanych balonach w dwóch pierwszych godzinach procesu redukcji węglem tlenkowych materiałów cynkonośnych w piecach destylacyjnych o muflach leżących, zgary i pyły kadmonośne otrzymywane z pieców rektyfikacyjnych cynku, zbrykietowana lub niezbrzykietowana wysuszona w strumieniu suchego powietrza gąbka kadmowa, otrzymywana w czasie oczyszczania roztworu siarczanu cynku za pomocą metalicznego pyłu cynkowego oraz inną gąbką uzyskaną na znanej drodze hydrometalurgicznej z materiałów kadmonośnych, ale niepoddawana obróbce w celu jej wzbogacenia w kadm oraz tlenki kadmu lub wodorotlenki kadmu uzyskane z ługowanych w roztworach wodorotlenku sodu żużli zawierających kadm w postaci $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CdO}$ i odpady metalurgiczne zawierające kadm w postaci metalicznej lub tlenkowych związków kadmu, ładuje się do bębna pieca obrotowego na przykład typu „Thede”.

Najkorzystniej jednak jest kiedy kierowany wsad kadmonośny do pieca „Thede” składa się z dwóch drobnoziarnistych składników materiałów kadmonośnych zawierających średnio około 70%

lub co najmniej 60% wagowych metalicznego cynku i kadmu. Cynk i kadm metaliczny zawarty w materiałach kadmonośnych w temperaturze od 550°C do 650°C stapia się na płynny metal w czasie ruchu obrotowego bębna pieca obrotowego. Zawarte w namiarze wodorotlenki cynku i kadmu rozkładają się na tlenki i parę wodną, która uchodzi otworem w dennicy bębna w pierwszym okresie stapiania cynku i kadmu. Tlenek kadmu zawarty w popiołach w czasie ruchu obrotowego bębna przy zetknięciu z płynnym cynkiem przechodzi w kadm według reakcji $\text{CdO} + \text{Zn} = \text{Cd} + \text{ZnO}$.

Metaliczny kadm następnie rozpuszcza się w płynnym stopie cynku i kadmu aż do momentu ustalenia się równowagi, która następuje nawet jeżeli w popiole znajduje się procentowo $\frac{1}{3}$ kadmu w stosunku do zawartości procentowej kadmu w uzyskiwanym stopie cynkowo-kadmowym. Ilościowo pozostały w popiele kadm stanowi około 15% wagowych Cd w stosunku do ilości kadmu zawartego w namiarze kadmonośnym ładowanym do bębna pieca obrotowego. Po kilku godzinach obracania się bębna zatrzymuje się go i wypuszcza płynny metal do pieca odstojowego lub rafinacyjnego. Można także płynny metal otrzymywany z pieca obrotowego odlewać bezpośrednio do form w przypadku gdy zawartość w nim ołowiu i żelaza nie jest zbyt wysoka.

Stop cynkowo-kadmowy zawierający średnio co najmniej 1,5% wagowych Cd kieruje się do przerobu do urządzenia do rektyfikacji kadmu, gdzie topi się metalowe płyty w piecu topielnym wyposażonym w urządzenie nadawcze i w system zamknięć syfonowych, po czym płynny stop kieruje się do ogólnie znanej hermetycznie zamkniętej kolumny rektyfikacyjnej, w której następuje oddzielenie metodą redestylacji, sposobem ciągłym kadmu od pozostałych metali posiadających wyższą od kadmu temperaturę wrzenia. Pary kadmu i część nieskroplonego cynku w deflegmatorze kondensuje w skraplaczu karborundowym stanowiącym wyposażenie kolumny rektyfikacyjnej kadmu. Zanieczyszczenie kadmu skondensowane w deflegmatorze oraz pozostała nieodparowana część cynku i innych metali spływa swobodnie poprzez całą kolumnę do kotliny oraz następnie do pieca odstojowego lub rafinacyjnego gdy wsadowy stop cynkowo-kadmowy zawiera znaczne ilości ołowiu i żelaza. W piecu rafinacyjnym lub bezpośrednio w kotlinie otrzymuje się cynk o podobnej jakości jak cynk rafinowany z cynku hutniczego i zawartości kadmu średnio około 0,1% wagowych Cd. W przypadku gdy cynk ten zawiera znaczne ilości takich zanieczyszczeń jak miedź lub cyna to wtedy kierowany jest do przerobu na rektyfikację cynku gdzie otrzymuje się przez redestylację sposobem ciągłym cynk czysty o zawartości 99,99% wagowych Zn i cynk bezkadmowy, który jest z powrotem zawracany do wsadu kierowanego do pieca topielnego i poddawany rektyfikacji.

Skroplony w skraplaczu karborundowym kolumny do rektyfikacji kadmu stop zawierający nawet do 85% wagowych Cd lub powyżej tej granicy pod-

dawany jest powtórnej rektyfikacji, ale dopiero po nagromadzeniu większej jego ilości. W drugiej fazie procesu rektyfikacji otrzymuje się w kondensatorze metal o zawartości średnio około 99,0% wagowych Cd a natomiast w kotlinie stop o zawartości od 40% do 70% wagowych Cd. Stop kadmu zawierający 99,0% wagowych Cd poddawany jest rafinacji solami, przeważnie przy pomocy NaOH. Stop kadmu z kotliny zawracany jest do procesu rektyfikacji, przy czym otrzymany w czasie tego etapu procesu rektyfikacji cynk w kotlinie zawierający średnio 0,1% wagowych Cd lub powyżej tej granicy kierowany jest do rektyfikacji cynku lub na stop do produkcji blach graficznych lub offsetowych. Część tego cynku wykorzystuje się jako metalową kąpiel dla realizacji otrzymywania stopu cynkowo-kadmowego z żużli po rafinacji kadmu ługowanych w roztworze wodorotlenku sodu.

Popioły cynkowe uzyskane w bębnach pieców obrotowych w czasie stapiania drobnoziarnistych odpadów kadmonośnych zawierające średnio od 0,5% do 1,0% wagowych Cd lub powyżej tej granicy w postaci tlenkowych związków kadmu po zmieszaniu z węglem reduktorem kieruje się do pieca destylacyjnego o muflach leżących. Proces prowadzi się w takich warunkach aby otrzymać stop cynkowo-kadmowy, który kieruje się do rektyfikacji w urządzeniu hermetycznie zamkniętym. Otrzymane kondensatorowe zgary cynkowo-kadmowe i metaliczny pył kieruje się do stapiania w piecu obrotowym a pozostające w muflach wypalki do wsadu pieców destylacyjnych cynku o muflach leżących. Gdy ilość chloru w popiołach z pieca obrotowego lub w kondensatorowych zgarach cynkowo-kadmowych i metalicznym pyłe przekroczy 3% wagowych, wtedy materiały te poddaje się odchlorowaniu przy pomocy wapna palonego.

Popioły otrzymane w bębnach pieców obrotowych można także przerabiać na drodze hydrometalurgicznej przez rozpuszczanie zawartego w nich tlenku cynku i kadmu w kwasie siarkowym, przy czym stosuje się nadmiar popiołów w takim stopniu, że kadm wytrąca się z roztworu w postaci gąbki, którą po osuszeniu i po ewentualnym zbrykietowaniu kieruje się do ponownego stapiania w piecu obrotowym. Roztwór, który zawiera przede wszystkim siarczan cynku poddaje się oczyszczeniu w tym także z jonów chloru i kieruje na elektrolizę cynku lub do produkcji technicznego siarczanu cynku.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie jego przykładów wykonania.

Przykład I. Drobnoziarniste materiały kadmonośne ładuje się do bębna pieca obrotowego. Po napełnieniu bębna zamyka się otwór w jego dennicy i uszczelnia masą hutniczą. W bębnie pieca obrotowego w temperaturze od 550 do 650°C stapiają się przede wszystkim ogrzewane przepornowoczęści metaliczne drobnoziarnistych surowców kadmonośnych w czasie ruchu obrotowego

bębna. Zawarte w namiarze części lotne a przede wszystkim wilgoć paruje w pierwszym okresie procesu stapiania i uchodzi otworem w dennicy bębna. W tym okresie także rozkładają się wodorotlenki kadmu i cynku z tym, że znaczna część kadmu przechodzi w postaci metalicznej do kąpeli metalowej. Po określonym czasie przeważnie po 6 do 8 godzinach zatrzymuje się bęben i przebija otwór spustowy w dennicy bębna po uprzednim założeniu rynny spustowej łączącej bęben pieca obrotowego z piecem rafinacyjnym lub odstożowym.

Płynny metal może być także odlewany bezpośrednio do form w przypadku gdy zawartość w nim ołowiu i żelaza nie jest zbyt wysoka. Metaliczny stop cynkowo-kadmowy zawierający minimum 1,5% wagowych Cd poddaje się co najmniej dwukrotnej redestylacji sposobem ciągłym na kolumnie rektyfikacyjnej kadmu. Pierwszą fazę tego procesu redestylacji prowadzi się w temperaturze około 1050°C lub powyżej tej temperatury. Otrzymuje się wtedy w ceramicznym skraplaczu stop kadmowo-cynkowy o znacznej zawartości kadmu a w kotlinie kolumny rektyfikacyjnej kadmu cynk, który jest kierowany do pieca rafinacyjnego, gdzie jest poddawany rafinacji likwacyjnej w temperaturze od 430°C do 450°C. Skroplony w skraplaczu karborundowym kolumny do rektyfikacji kadmu stop Cd-Zn poddawany jest powtórnej redestylacji sposobem ciągłym w kolumnie rektyfikacyjnej w temperaturze około 950°C. W drugiej fazie procesu otrzymuje się kadm średnio o czystości 99% wagowych Cd oraz metal w kotlinie o zawartości od 40% do 70% wagowych Cd. Kadm o czystości około 99,0% wagowych Cd poddawany jest rafinacji solami z tym, że najczęściej przy pomocy NaOH. Z żużli porafinacyjnych kadm odzyskuje się sposobem ługowania żużli w roztworze wodorotlenku sodu. Stop z kotliny zawracany jest na kolumnę do rektyfikacji kadmu.

Popioły cynkowe uzyskane w bębnach pieców obrotowych w czasie stapiania drobnoziarnistych odpadów kadmonośnych i zawierające powyżej 3% wagowych chloru lub nieco poniżej tej granicy poddawane są odchlorowaniu. Proces odchlorowania prowadzony jest w ustalonej praktycznie temperaturze z tym, że można dla przyspieszenia procesu odchlorowania oddziaływać na zgary cynkowe parą wodną, która powoduje szybsze uzyskanie odpowiedniej temperatury, w której chlorek cynku rozkłada się a chlor wiąże się z wapnem. Odchlorowane popioły cynkowe zawierające średnio od 0,5% do 1,0% wagowych Cd lub powyżej tej granicy poddaje się granulowaniu, po czym miesza się je do 40% w stosunku do ciężaru popiołów cynkowych z węglem — reduktorem i nadaje do mufl leżących pieców destylacyjnych.

Proces redukcji prowadzi się w temperaturze około 800°C. W efekcie otrzymuje się w nadstawce stop cynkowo-kadmowy, który jest kierowany do redestylacji sposobem ciągłym w urządzeniu hermetycznie zamkniętym. Otrzymane kondensatorowe zgary cynkowo-kadmowe i metaliczny pył kadmowo-cynkowy zawierające dość znaczne ilości

kadmu powyżej 2,5% wagowych chloru lub nieco poniżej tej granicy, poddawane są odchlorowaniu przy pomocy wapna palonego, po czym zawraca się je do namiaru pieców destylacyjnych służących do redukcji popiołów cynkowych uzyskanych w bębnach pieców obrotowych w czasie stapiania drobnoziarnistych surowców kadmonośnych. Kondensatorowe zgary cynkowo-kadmowe i metaliczny pył kadmowo-cynkowy zawierający poniżej 2,5% wagowych chloru kieruje się do stapiania w piecu obrotowym. Pozostające w muflach wypałki po redukcji popiołów cynkowych uzyskanych na piecach obrotowych zawierające nieznaczne ilości kadmu miesza się z innymi materiałami cynkonośnymi oraz węglem — reduktorem i następnie ładuje do mufl leżących pieców destylacyjnych produkujących cynk hutniczy.

Przykład II. Takie same jak w przykładzie I materiały kadmonośne przetapia się w bębnie obrotowym ogrzewanym z zewnątrz a z uzyskanego stopu podobnie jak w przykładzie I otrzymuje się kadm metaliczny. Popioły cynkowe uzyskane w bębnach pieców obrotowych zawierające średnio od 0,5% do 1,0% wagowych Cd lub nieco powyżej tej granicy, rozpuszcza się w kwasie siarkowym stosując nadmiar popiołów cynkowych w takiej proporcji, żeby kadm wytrącał się z roztworu w postaci gąbki. Gąbkę następnie suszy się i brykietuje lub nie brykietuje, po czym kieruje do stapiania w temperaturze od 550°C do 650°C do bębna pieca obrotowego. Roztwór siarczanu cynku oczyszcza się w tym także z jonów chloru i kieruje na elektrolizie cynku lub do produkcji technicznego siarczanu cynku.

Zastosowanie jednego z przykładów wykonania wynalazku do otrzymywania kadmu metalicznego w płytach z drobnoziarnistych materiałów zawierających kadm w postaci przeważnie metalicznej dało w efekcie zmniejszenie strat nieuchwytnych kadmu w procesie jego produkcji i tym samym zwiększenie sumarycznego uzysku kadmu z przetwarzanych surowców kadmonośnych. Poza tym szczególnie korzystnie wpływa na jakość przesiewanego pyłu cynkowego otrzymywanego w procesie redukcji tlenkowych związków cynku w muflach leżących pieców destylacyjnych usuwanie z blaszanych balonów metalicznego pyłu cynkowego uzyskiwanego w dwóch pierwszych godzinach procesu redukcji, ponieważ otrzymany w tym okresie pył zawiera znaczną ilość tlenków cynku i kadmu oraz znaczne ilości chlorków tych metali.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania metalicznego kadmu w płytach z drobnoziarnistych materiałów zawierających kadm w postaci metalicznej i częściowo w postaci tlenku kadmu, w którym wsad kadmonośny stapia się w piecu obrotowym a z otrzymanego stopu cynkowo-kadmowego odzyskuje się kadm metodą rektyfikacji, **znamienny tym**, że metaliczny pył cynkowy

otrzymywany w blaszanych balonach w dwóch pierwszych godzinach procesu redukcji węglem tlenkowych materiałów cynkonośnych zawierających około 50% wagowych aglomeratu (blendy spiekanej) w piecach destylacyjnych o muflach leżących, zgary i pyły kadmonośne otrzymane z pieców rektyfikacyjnych cynku, zbrykietowana lub niezbrykietowana wysuszona gąbka kadmowa otrzymana z roztworu siarczanu cynku za pomocą pyłu cynkowego oraz inna gąbka kadmowa uzyskana znaną metodą hydrometalurgiczną i inne kadmonośne odpady metalurgiczne zawierające kadm przede wszystkim w postaci metalicznej stapia się w piecu obrotowym w temperaturze od 550°C do 650°C, po czym otrzymany stop cynkokadmowy poddaje się conajmniej dwustopniowej redestylacji sposobem ciągłym w kolumnie rektyfikacyjnej kadmu, a otrzymany kadm w skraplaczu ceramicznym rafinuje się solami (na przykład NaOH), przy czym popioły cynkowe uzyskane w bębnach pieca obrotowego po zmieszaniu z węglem — reduktorem poddaje się redukcji w piecach destylacyjnych o muflach leżących w temperaturze około 800°C lub nieco powyżej tej temperatury z tym, że otrzymany stop kadmowo-cynkowy kierowany jest do rektyfikacyjnej kolumny kadmu a zgary kondensatorowe i metaliczny pył do pieca obrotowego lub zawracany jest do wsadu pieców destylacyjnych przerabiających popioły cynkowe a pozostałe wypałki w muflach leżących kieruje się do wsadu pieców destylacyjnych cynku.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że najkorzystniej stosuje się wsad kierowany do pieca obrotowego złożony z dwóch conajmniej składników kadmonośnych zawierających średnio 70% lub co najmniej 60% wagowych metalicznego cynku i kadmu, bowiem umożliwia to wprowadzenie do płynnego stopu największą ilość kadmu ze wsadu kadmonośnego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że pierwszą fazę procesu redestylacji sposobem ciągłym prowadzi się w temperaturze około 1050°C a drugą fazę w temperaturze 950°C, przy czym otrzymany w pierwszej fazie metal w kolumnie kolumny rektyfikacyjnej kadmu kieruje się do pieca rafinacyjnego i poddaje rafinacji metodą likwacji, kiedy zawiera znaczne ilości ołowiu i żelaza.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że popioły cynkowe zawierające powyżej 3% wagowych chloru lub nieco poniżej tej granicy poddaje się odchlorowaniu przy pomocy wapna palonego.
5. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że kondensatorowe zgary cynkowo-kadmowe i metaliczny pył kadmowo-cynkowy poddaje się odchlorowaniu, kiedy ilość chloru przekroczy 2,5% wagowych lub wynosi nieco poniżej tej granicy.
6. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, **zna-**

mienna tym, że popioły cynkowe otrzymane w bębnach pieców obrotowych rozpuszcza się w kwasie siarkowym stosując nadmiar popiołów w takiej proporcji, żeby kadm wytrącił się z roztworu w postaci gąbki, którą po osuszeniu

5

i zbrykietowaniu lub niezbrykietowaniu kieruje się do stapiania w piecu obrotowym a roztwór siarczanu cynku po oczyszczeniu kieruje się na elektrolizę cynku lub do produkcji technicznego siarczanu cynku.

