

2

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66981

Patent dodatkowy
do patentu 53917

Zgłoszono: 09.VI.1969 (P 134 096)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31. III. 1973

Kl. 40a,25/06

MKP C22b 25/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Jedynego Państwowego Biura

Współtwórcy wynalazku: Stefan Zieliński, Stanisław Świerczyński,
Czesław Kluska

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Pań-
stwowe, Katowice-Wełnowiec (Polska)

Sposób odzyskiwania metali z roztworów odpadowych, zwłaszcza cynku z elektrolitu odpadowego elektrolizy cynku i urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem patentu głównego jest sposób prażenia metodą fluidyzacji koncentratów siarczkowych rud cynku a zwłaszcza blendy cynkowej z dodatkiem do namiamu głównie szlamów wytrąconych w fabryce kwasu siarkowego, przerabianej na kwas siarkowy nie w pełni odpylone gazy prażalnicze pochodzące z prażenia koncentratów rud siarczkowych cynku.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób odzyskiwania metali z roztworów odpadowych, zwłaszcza cynku z elektrolitu odpadowego elektrolizy cynku w którym odzyskuje się z kwaśnych roztworów siarczan cynkowy i siarczany innych metali na drodze hydrometalurgicznej działaniem stężonego kwasu siarkowego cyrkulującego w obiegu fabryki kwasu siarkowego pracującej metodą nitrozową a następnie uzyskane szlamy przerabia się na drodze pirometalurgicznej. Wynalazek dotyczy także urządzenia — zbiornika sedimentacyjnego służącego do oddzielania wysolonych siarczanów metali od roztworu kwasu siarkowego.

Sposób prażenia koncentratów siarczkowych rud cynku według patentu głównego polega na tym, że koncentrat siarczkowej rudy cynku miesza się z ilością około 1% wagowym lub powyżej tej granicy szlamów zawierających siarczany cynkowy. Szlamy powstają przez odzysk pyłów z gazów prażalniczych w instalacjach odpylających gazy prażalnicze metodą mokrą na przykład przed fabryką kwasu siarkowego albo w czasie przerobu gazów

2

prażalniczych na kwas siarkowy metodą nitrozową. Nadmiar zawierający szlamy nadaje się lejem zsypowym do warstwy gęstej pieca fluidyzacyjnego w której utrzymuje się temperaturę w granicach około 980°C, przy czym w celu szybszego obniżenia wzrastającej temperatury w warstwie fluidalnej do koncentratu siarczkowej rudy cynku kierowanej do pieca fluidyzacyjnego dodaje się porcjami szlamy zawierające głównie siarczany cynku.

Niedogodnością sposobu odzyskiwania metali według patentu głównego jest głównie fakt, że odzyskuje się cynk jedynie ze szlamów zawierających siarczany cynkowy w procesie prażenia w piecu fluidyzacyjnym. Sposób ten nie umożliwia skutecznego odzysku cynku z roztworów odpadowych a głównie z elektrolitu odpadowego z elektrolizy cynku w przypadku skierowania go nawet bezpośrednio do warstwy gęstej pieca fluidyzacyjnego, ponieważ wydobywająca się para wodna utrudnia odpylanie gazów prażalniczych, zwłaszcza w odpylaczach suchych z uwagi na znaczne podwyższenie się temperatury, w którym wydziela się para z gazów prażalniczych.

Znany sposób odzysku cynku z roztworów odpadowych zawierających siarczany cynkowy a zwłaszcza z elektrolitu odpadowego z elektrolizy cynku — w postaci krystalicznego siarczanu cynkowego polega na tym, że na odpadowy elektrolit działa się stężonym kwasem siarkowym. Stężony kwas siarkowy powoduje wysolenie siarczanu cynkowego

wskutek obniżenia rozpuszczalności Zn SO_4 w obecności jonów SO_4^{2-} .

Niedogodnością tego sposobu jest przeważnie otrzymywanie siarczynu cynkowego o niskiej jakości, ponieważ roztwory odpadowe zawierają także siarczyny innych metali, które także ulegają wysoleniu w obecności jonów SO_4^{2-} . Sposób ten nie umożliwia także odzysku kwasu siarkowego.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności w procesie odzyskiwania metali z elektrolitu odpadowego z elektrolizy cynku. Aby osiągnąć ten cel wytyczono sobie zadanie opracowania sposobu odzyskiwania metali z elektrolitu odpadowego z równoczesnym odzyskiwaniem kwasu siarkowego.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia podanych niedogodności zostało rozwiązane w ten sposób, że elektrolit odpadowy z elektrolizy cynku lub inne kwaśne roztwory odpadowe zawierające kwas siarkowy i siarczyny cynku oraz ołowiu i innych metali miesza się najkorzystniej z kwasem siarkowym o zawartości około 75% wagowych H_2SO_4 oraz od 2 do 3% wagowych nitrozy i o temperaturze około 50°C w stosunku objętościowym średnio jak 1,2 : 50 lub oddzielnie powyższe składniki kieruje się na wieżę denitracyjną przez którą przepływa przeważnie w przeciwnym kierunku gaz prażalniczy zawierający SO_2 o temperaturze od 120 do 140°C . Jednocześnie w czasie mieszania składników usuwa się w sposób ciągły ze zbiornika sedymentacyjnego gdzie dokonuje się proces mieszania wytrącone szlamy zawierające głównie siarczan cynkowy oraz podobnie ze zbiornika przelotowego do którego spływa kwas siarkowy z wieży denitracyjnej.

Okresowo usuwa się także szlam gdzie chłodzi się kwas siarkowy do 40°C . Uzyskane szlamy podaje się utleniającemu prażeniu znanym sposobem a z kolei tlenkowe związki cynku oraz innych metali odzyskuje się najkorzystniej na drodze pirometalurgicznej.

Wytyczone zadanie rozwiązuje także zbiornik sedymentacyjny usytuowany obok wieży denitracyjnej lub nad tą wieżą. Zbiornik ten składa się ze skrzyni najkorzystniej w kształcie trapezu w przekroju podłużnym o podłużnych bokach usytuowanych pod kątem ostrym do poziomu. Skrzynia zaopatrzona jest u podstawy w koryto usytuowane pod kątem ostrym do poziomu w którym usytuowany jest pełnozwojowy ślimak wystający poza pionową boczną ścianę skrzyni, przy czym wylot koryta jest usytuowany powyżej poziomu medium płynnego w skrzyni a pod wylotem jest zainstalowany zbiornik szlamu połączony rozłącznie ze skrzynią.

Sposób odzyskiwania metali z roztworów odpadowych, zwłaszcza cynku z elektrolitu odpadowego elektrolizy cynku według wynalazku nieoczekiwanie umożliwia w procesie wysolenia odzysk siarczanów metali i prawie że do 100% odzysk kwasu siarkowego z elektrolitu odpadowego. Efekt ten osiąga się dzięki temu, że zamiast wody do zraszania wieży denitracyjnej kieruje się odpadowy elektrolit lub inny odpadowy roztwór. Mieszanie natomiast elektrolitu odpadowego ze stężonym kwasem

siarkowym najkorzystniej w powiązaniu z produkcją kwasu siarkowego metodą nitrozową umożliwia odzysk cynku do 90% wagowych lub nawet powyżej tej granicy.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonanym na rysunku na którym schematycznie przedstawiono zbiornik sedymentacyjny do wydzielania szlamu powstającego ze zmieszania stężonego kwasu siarkowego i odpadowego elektrolitu z elektrolizy cynku w przekroju podłużnym.

Jak uwidoczniło na rysunku zbiornik sedymentacyjny stanowi szczelnie zamknięta skrzynia 1 stanowiąca w przekroju podłużnym trapez o bokach usytuowanych pod kątem ostrym do poziomu, zaopatrzona u podstawy w koryto 2 usytuowane pod kątem ostrym do poziomu, w którym usytuowany jest pełnozwojowy ślimak 3, wystający swoją górną częścią poza pionową boczną ścianę skrzyni 1. Wylot 4 koryta 2 jest powyżej poziomu roztworu kwasu siarkowego w skrzyni 1 i pod wylotem 4 usytuowany jest zbiornik szlamów 5 połączony rozłącznie ze skrzynią 1. Skrzynia 1 zaopatrzona jest w usytuowany pod lustrem kwasu przewód 6 do dekantacji kwasu siarkowego.

Sposób odzyskiwania metali z roztworów odpadowych zwłaszcza cynku z elektrolitu odpadowego elektrolizy cynku polega na tym, że kwas siarkowy otrzymany z wieży absorpcyjnych fabryki kwasu siarkowego pracującej metodą nitrozową o zawartości około 75% wagowych H_2SO_4 oraz od 2 do 3% wagowych nitrozy o temperaturze około 50°C miesza się w oddzielnym zbiorniku sedymentacyjnym przed wieżą denitracyjną z odpadowym elektrolitem zawierającym około 200 g na litr H_2SO_4 , cynku około 20 g na litr, magnezu około 30 g na litr i inne metale w postaci siarczanów — w stosunku objętościowym średnio około 50 : 1,2. Następnie uzyskaną mieszaninę kieruje się na wieżę denitracyjną przez którą przepływają gazy prażalnicze zawierające około 6% wagowych SO_2 w temperaturze od 120 do 140°C .

W czasie mieszania kwasu siarkowego i odpadowego elektrolitu następuje wysolenie siarczanów cynku i magnezu w postaci szlamu, który w sposób ciągły usuwa się z dna zbiornika sedymentacyjnego ślimakiem poprzez wylot koryta do zbiornika szlamów. W wieży denitracyjnej natomiast tworzy się kwas siarkowy o stężeniu około 75% wagowych H_2SO_4 o temperaturze od 120 do 140°C i wypływa z dna wieży denitracyjnej do zbiornika przelotowego w którym następuje kolejne wytrącenie siarczanów cynku i magnezu z uwagi na zwiększenie stężenia H_2SO_4 i podwyższenie jego temperatury. Ze zbiornika przelotowego w sposób ciągły podobnie jak ze zbiornika sedymentacyjnego usuwa się szlam złożony głównie z siarczynu cynkowego, po czym oddzielony od szlamu kwas siarkowy kieruje się na chłodnicę gdzie obniża się jego temperaturę do 40°C .

Uzyskany kwas siarkowy kieruje się do zraszania wieży absorpcyjnych bądź na magazyn do zbiorników kwasu siarkowego. Uzyskany kwas siarkowy o ciężarze właściwym $1,67 \text{ g/cm}^3$ zawiera około 75% wagowych H_2SO_4 oraz średnio następujące zanieczyszczenie w procentach wagowych:

N_2O_3 — 0,010%, Pb — 0,0011%, Fe — 0,015%, Zn — 0,029%, CaO — 0,0042%, MgO — 0,0038%, As — 0,0017%. Uzyskany natomiast szlam posiada od 20 do 45% wagowych cynku. Odzysk cynku z elektrolitu wynosi do 90% wagowych Zn lub powyżej tej granicy.

Uzyskane szlamy w ilości około 1% wagowego lub powyżej tej granicy miesza się z koncentratem siarczkowej rudy cynku, po czym namiar nadaje się lejem zasypowym do warstwy gęstej pieca fluidyzacyjnego w której utrzymuje się temperaturę w granicach około 980°C. W piecu fluidyzacyjnym następuje rozkład siarczanów metali, przy czym powstałe tlenki cynku, ołowiu i innych metali w postaci prażonki stanowią produkt pieca fluidyzacyjnego a gazy prażalnicze po ich odpyleniu są przerabiane na kwas siarkowy. Prażonkę i pyły uzyskane w odpylniach najdogodniej po ich zgrudkowaniu praży się zwłaszcza na taśmach spiekalniczych, po czym kieruje się do pieców hutniczych w celu odzysku cynku oraz ewentualnie jednocześnie ołowiu.

W ramach wynalazku przewiduje się odmiany, uzupełnienia i ulepszenia. Przykładowo do mieszaniny kwasu siarkowego i odpadowego elektrolitu dodaje się znanego flokulatora w takich ilościach, aby nastąpiła wyraźna koagulacja osadu (szlamu) i jego sedimentacja. Proces prażenia uzyskanych szlamów można prowadzić w piecach półkowych lub taśmowych albo innych znanych prażakach. Zbiornik sedimentacyjny zamiast przenośnika ślimakowego może być wyposażony w przenośnik kulekowy lub inne znane przenośniki.

W celu zwiększenia natomiast odzysku cynku przed wieżą denitracyjną korzystnie będzie zawracać gorący kwas o temperaturze od 120 do 140°C do zbiornika sedimentacyjnego lub podgrzewać zbiornik sedimentacyjny do tej temperatury. Proces wytrącania siarczanu cynku i innych metali można także z powodzeniem prowadzić w innych wieżach fabryki kwasu siarkowego pracującej metodą nitrozową pod warunkiem utrzymania stężenia kwasu siarkowego na poziomie około 74% wagowych H_2SO_4 w zbiorniku sedimentacyjnym.

Sposób odzyskiwania metali z roztworów odpadowych według wynalazku może być z powodzeniem zastosowany nie tylko do roztworów kwaśnych zawierających kwas siarkowy, ale także do innych roztworów zawierających inne kwasy lub zasady.

1. Sposób odzyskiwania metali z roztworów odpadowych, zwłaszcza cynku z elektrolitu odpadowego z elektrolizy cynku w którym uzyskane szlamy zawierające siarczan cynkowy zgodnie z patentem nr 53917 miesza się z koncentratem siarczkowej rudy cynku a powstałą mieszaninę z kolei nadaje się do warstwy gęstej pieca fluidyzacyjnego i praży się w atmosferze utleniającej, **znamienny tym**, że elektrolit odpadowy z elektrolizy cynku lub inne kwaśne roztwory odpadowe zawierające kwas siarkowy i siarczany cynku oraz ołowiu i innych metali miesza się najkorzystniej z kwasem siarkowym o zawartości około 75% wagowych H_2SO_4 oraz od 2 do 3% wagowych nitrozy o temperaturze około 50°C w stosunku objętościowym średnio jak 1,2:50 lub oddzielnie powyższe składniki kieruje się na wieżę denitracyjną którą przepływa przeważnie w przeciwnym kierunku gaz prażalniczy zawierający SO_2 o temperaturze od 120 do 140°C, przy czym jednocześnie w czasie mieszania usuwa się w sposób ciągły ze zbiornika sedimentacyjnego gdzie dokonuje się proces mieszania składników wytrącone szlamy, które zawierają głównie siarczan cynkowy oraz podobnie ze zbiornika przelotowego do którego wpływa kwas siarkowy z wieży denitracyjnej i okresowo z chłodnic gdzie chłodzi się kwas siarkowy do 40°C, po czym uzyskane szlamy poddaje się utleniającemu prażeniu znanym sposobem a z kolei tlenkowe związki cynku oraz innych metali odzyskuje się najkorzystniej na drodze pirometalurgicznej.

2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zbiornik sedimentacyjny usytuowany obok wieży denitracyjnej lub nad tą wieżą składa się ze skrzyni (1) najkorzystniej w kształcie trapezu w przekroju podłużnym o podłużnych bokach usytuowanych pod kątem ostrym do poziomu, zaopatrzonej u podstawy w koryto (2) usytuowane pod kątem ostrym do poziomu w którym usytuowany jest pełnozwojowy ślimak (3) wystający poza pionową boczną ścianę skrzyni (1), przy czym wylot koryta (4) jest usytuowany powyżej poziomu medium płynnego w skrzyni (1), a pod wylotem (4) jest zainstalowany zbiornik szlamu (5) połączony rozłącznie ze skrzynią (1).

