

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66973

Patent dodatkowy
do patentu 56764

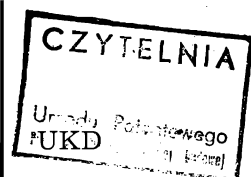
Zgłoszono: 22.III.1969 (P 132 520)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.IV.1973

Kl. 40a,25/06

MKP C22b 25/06



Współtwórcy wynalazku: Irena Pająk, Anna Bojanowska, Stefan Zieliński, Janina Komand-Dąbrowska

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

Sposób odzyskiwania metali z roztworów alkalicznych, zwłaszcza cyny

1

Przedmiotem patentu głównego jest sposób odzysku indu, cyny i innych metali metodą hydrometalurgiczną zwłaszcza z ołowiu otrzymanego w procesie rektyfikacji cynku poprzez utlenienie indu, cyny i innych metali zawartych w ołowiu, przemysłowe wodą otrzymanych zgarów (żużli) porafinacyjnych, rozpuszczanie szlamów pozostałych z wycinania zgarów rafinacyjnych, oczyszczania otrzymanego roztworu, cementację z roztworu indu i stapiania otrzymanej gąbki indu.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób odzyskiwania metali metodą hydro i pirometalurgiczną z roztworów alkalicznych powstających w czasie produkcji indu, który składa się z procesu cementacji, obróbki gąbki cynowej i stopienia uzyskanej gąbki cynowej, stanowiący uzupełnienie wynalazku będącego przedmiotem patentu.

Sposób otrzymywania metali według patentu głównego polega na tym, że ołów otrzymany w procesie rektyfikacji cynku po jego odmiedziowaniu i odcynkowaniu rafinuje się solami jednostopniowo lub dwustopniowo albo metodą Harrisa w celu usunięcia indu, cyny, antymonu i arsenu. Rafinację ołowiu dokonuje się za pomocą wodorotlenku sodowego i azotanu sodu, przy czym proces rafinacji prowadzi się aż do dysocjacji azotanu sodowego lub potasowego na Na_2O , K_2O , N_2 i O_2 .

Przy rafinacji dwustopniowej ołowiu rafinację w pierwszym stopniu prowadzi się za pomocą wodorotlenku sodowego lub wodorotlenku potasowego

2

a w drugim stopniu za pomocą wodorotlenku sodowego lub wodorotlenku potasowego z dodatkiem azotanu sodowego lub azotanu potasowego. Pierwszy żużel otrzymany z rafinacji ołowiu wodorotlenkiem sodowym i drugi żużel otrzymany z rafinacji wodorotlenkiem sodowym i azotanem sodowym oddzielnie i dwustopniowo wmywa się wodą, przy czym wmywanie końcowe żużla prowadzi się wodą a do pierwszego wmywania żużla stosuje się roztwór z drugiego wmywania.

Uzyskany roztwór zawierający przeważnie poniżej 100 g/l NaOH kieruje się do wmywania żużla pierwszego, po czym z tego roztworu po jego podgrzaniu w temperaturze 95°C wytrąca się cynę metodą elektrolityczną lub dodaje się do elektrolitu służącego do odcynowania odpadów blach białych. Z gorącego roztworu zawierającego znaczną ilość arsenu wytrąca się działaniem wapna cynian wapniowy, który oddziela się przez filtrowanie. Przesącz z filtrów ochładza się wskutek czego osadza się z niego arsenian wapniowy. Po odfiltrowaniu osadu roztwór odparowuje się częściowo lub całkowicie otrzymując stałą resztę, która składa się głównie z NaOH używane ponownie do procesu rafinacji ołowiu.

Z osadu cynianu wapniowego otrzymuje się cynę a osad arsenianu uzyskuje się na przykład do wyrobu środków do zwalczania szkodników roślin. Wymyty szlam wzbogacony w ind ługuje się kwasem siarkowym lub kwasem solnym w tempera-

turze 90°C mieszając ciągle roztwór. Pozostałość po ługowaniu szlamów przemywa się wodą, przy czym ten materiał przeważnie stapia się z wodorotlenkiem sodowym i następnie rozpuszcza się w wodzie.

Wodorotlenek sodowy oraz cynian sodowy następnie kieruje się jako dodatek do elektrolitu służącego do odzysku cyny z odpadów blach białych. Roztwór powstały z ługowania szlamów kwasem siarkowym oraz roztwór z przemywania pozostałości po ługowaniu szlamów łączy się razem i po dodaniu chlorku sodu lub kwasu solnego oczyszcza się przez cementację metalicznym indem, prowadząc proces do niepełnego rozpuszczenia indu metalicznego. Otrzymaną gąbkę cynową oddziela się od roztworu, przemywa wodą, suszy, brykietuje i stapia się na cynę metaliczną oraz następnie kieruje się otrzymany metal do rafinacji. Uzyskany natomiast roztwór oczyszczony od cyny podgrzewa się do temperatury 70°C i wytrąca się gąbkę indu przez cementację cynkiem, a następnie gąbkę indu stapia się pod warstwą ochronną wodorotlenku sodowego.

Niedogodnością otrzymywania metalicznego indu, cyny i innych metali według patentu głównego jest głównie fakt, że z roztworów alkalicznych cynę odzyskuje się metodą elektrolityczną lub dodaje do elektrolitu służącego do odcynowania odpadów blach białych. Dodatek ten powoduje zanieczyszczenie cyny wtórnej z odcynowania odpadów blach białych, na przykład ołowiem oraz znaczne pochłanianie z otoczenia CO₂ co z kolei utrudnia proces elektrolizy z powodu powstawania NaCO₃. Odzysk cyny za pomocą wapna powoduje natomiast znaczne straty cyny.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności odzysku cyny z roztworów alkalicznych powstających w procesie produkcji indu.

Zadanie wytyczone w celu zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że roztwory alkaliczne powstające w procesie produkcji indu kieruje się do wanien cementacyjnych odpornych na działanie ługów gdzie poddaje się cementacji na aluminium zwłaszcza cynę aż do zawartości do 0,5 g/dm³ lub poniżej tej granicy z zachowaniem stosunku objętości (w dm³) roztworu alkalicznego do powierzchni (w dm²) aluminium najkorzystniej do 4,5 do 9 i temperatury od 30 do 40°C.

Uzyskaną gąbkę cynową oddziela się najkorzystniej od płyt cementacyjnych co 8 godzin i następnie przemywa się aż do całkowitego odmycia ługu a po oddzieleniu gąbki cynowej wody zalewa się ją porcjami roztworu kwasu solnego w którym jedna objętość stężonego HCl przypada na dwie objętości wody i miesza się gąbkę cynową aż do ustania „burzenia się” pulpy cynowej. Następnie oddziela się gąbkę cynową od powstałego roztworu i myje się gąbkę cynową wodą aż do całkowitego odmycia kwasu solnego, po czym poddaje się przeróbce znanym sposobem.

Wytyczone zadanie rozwiązuje także odmiana wynalazku w której odwodnioną gąbkę cynową ubija się w grafitowym tyglu a powierzchnią pokrywa się mieszaninę węgla drzewnego lub węgla

aktywnego albo tłuczonego grafitu i kalafonii, po czym po przykryciu tygla podgrzewa się go do temperatury około 600°C, przy czym w czasie stapiania okresowo ubija się lub miesza się zawartość tygla aż do stapiania całej gąbki cynowej.

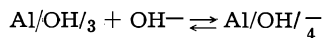
Zastosowanie sposobu odzyskiwania metali z roztworów alkalicznych, zwłaszcza cyny na drodze hydrometalurgicznej według wynalazku umożliwia odzyskanie metali z uzyskiem do 90% wagowych w stosunku do ich zawartości w roztworach alkalicznych nieoczekiwanie za pomocą aluminium w miejscu powstawania roztworów alkalicznych bez dodatkowej obróbki.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie przykładu jego wykonania.

Przykład I. Roztwór alkaliczny powstaje w czasie operacji wymywania wodą żużli z rafinacji ołowiu, występującej w procesie produkcji indu. Roztwór alkaliczny zawiera cynę w postaci cyninów lub cynianów potasu lub sodu o wzorach: K/Sn/OH/₃/ lub K₂/Sn/OH/₄/ — cynin potasowy i K₂/Sn/OH/₆/ — cynian potasowy. Zawartość cyny w roztworach alkalicznych jest uzależniona od jej zawartości w żużlu z rafinacji ołowiu i waha się od kilku do 30 g/dm³. Najczęściej zawartość cyny w roztworach alkalicznych wynosi od 14 do 15 g/dm³. Stężenie ługu jest równie zmienne i waha się w granicach od 60 do 150 g/dm³. Oprócz cyny i wodorotlenku potasowego lub sodowego roztwory alkaliczne zawierają NO₃⁻ cynk, ołów i antymon. Roztwór alkaliczny kieruje się do wanny cementacyjnej.

Wanny cementacyjne są odporne na działanie środowiska alkalicznego i są wykonane z kamionki lub z blachy stalowej wyłożonej gumą lub innym tworzywem niemetalicznym odpornym na działanie ługów. Roztworem alkalicznym napełnia się 3/4 objętości wanny cementacyjnej, po czym do roztworu zanurza się aluminium w postaci prętów, blach, taśm lub gąsek najkorzystniej o czystości od 99 do 99,9% wagowych Al. Powierzchnia płyt cementacyjnych wynosi od 11 do 22 dm² na 100 dm³ roztworu alkalicznego.

Cynę z roztworu alkalicznego wydziela się przez cementację aluminium zgodnie z sumarycznym równaniem: 4 Al⁰ + 3 Sn⁴⁺ → 4 Al³⁺ + 3 Sn⁰, lub w przypadku cyny dwuwartościowej zgodnie z równaniem 2 Al⁰ + 3 Sn²⁺ → 2 Al³⁺ + 3 Sn⁰-. Obok cementacji cyny na aluminium w roztworach alkalicznych o stężeniu ługu w granicach od 60 do 150 g/dm³ zachodzi także chemiczne rozpuszczanie aluminium i tworzą się gliniany (NaAlO₂ i KAlO₂). Wodorotlenek glinowy poza tym wobec silnych zasad posiada własności kwasowe:



Ponadto z nadmiarem OH⁻ tworzą się jony Al/OH/₅²⁻ i Al/OH/₃⁻ a w silnie alkalicznym środowisku glin tworzy anion /AlO₄/₃⁻

Przejście aluminium do roztworu ma charakter egzotermiczny i towarzyszy mu wydzielanie znacznych ilości ciepła. Z tego względu szczególną uwagę należy zwrócić na stosunek objętości roztworu do reagującej powierzchni aluminium.

Jeżeli stosunek ten jest zbyt duży temperatura

roztworu gwałtownie podnosi się i może dojść do jego wykipienia. Na podstawie przeprowadzonych prób ustalono, że stosunek objętości roztworu (w dm^3) do powierzchni płyt cementacyjnych (w dm^2) winien być zawarty w granicach od 4,5 do 9. Oprócz odpowiedniego stosunku objętości roztworu alkalicznego do powierzchni płyty cementacyjnej dla procesu cementacji ma podstawowe znaczenie temperatura roztworu podczas cementacji. Podwyższenie temperatury roztworu wybitnie przyspiesza proces cementacji, dzięki czemu można go znacznie skrócić. Z drugiej jednak strony podwyższona temperatura sprzyja intensywnemu rozpuszczeniu chemicznemu zarówno aluminium jak i gąbki cynowej. Jest to powodem większego zużycia aluminium i wysokiego stężenia jego soli w roztworze. Sole te wytrącają się powodując mechaniczne zanieczyszczanie gąbki cynowej.

Wytrącona metaliczna cyna również rozpuszcza się w gorących ługach, wskutek czego po cementacji otrzymuje się szlamiste osady znacznie utlenione, nie dające się prasować i trudno topliwe. Podwyższenie temperatury alkalicznego roztworu przez podgrzewanie lub przez stosowanie dużej powierzchni aluminium jest więc szkodliwe.

Na podstawie szeregu prób ustalono, że proces cementacji najkorzystniej przebiega w temperaturze od 30 do 40°C. Temperaturę taką utrzymuje się przy zachowaniu stosunku objętości roztworu do powierzchni aluminium od 4,5 do 9. Dzięki temu cementację można prowadzić całą dobę a tylko co 8 godzin wyjmować płyty cementacyjne i w odpowiednich naczyniach zgarniać z nich wycementowaną gąbkę cynową. Oczyszczone płyty cementacyjne ponownie wstawia się do roztworu alkalicznego. Cementację prowadzi się tak długo aż zawartość cyny w roztworze obniży się od 0,5 do 0,7 g/dm^3 .

Po skończonej cementacji płyty aluminium wyjmuje się, a następnie zdejmuje się z nich resztę gąbki i myje pod bieżącą wodą. Roztwór pozostały po procesie cementacji odprowadza się z wanny cementacyjnej i w oddzielnym reaktorze przez roztwór przepuszcza się dwutlenek węgla lub spaliny ze znaczną zawartością CO_2 i wytrąca się z niego wodorotlenek glinu.

Wodorotlenek glinowy po odfiltrowaniu i przemyciu może być stosowany do wyrobu soli glinowych względnie po wyprażeniu do tlenku glinu może służyć do wyrobu materiałów ściernych lub też może być kierowany do huty aluminium. Roztwór węglanu sodowego i potasowego regeneruje się przez kaustyfikację mlekiem wapiennym i przez to uzyskuje się wodorotlenek sodu i potasu, które po odpędzeniu wody mogą być z powodzeniem zwracane jako środki rafinujące do ogniowej rafinacji ołowiu.

Oddzieloną gąbkę cynową od płyt cementacyjnych myje się pod bieżącą wodą często mieszając aż do całkowitego odmycia ługu. Po odmyciu ługu z gąbki cynowej oddziela się ją od wody i następnie zalewa kwasem solnym biorąc jedną objętość stężonego HCl na dwie objętości wody. W czasie oczyszczania gąbki kwasem solnym miesza się ją dokładnie a następnie po ustaniu „burzenia się”

powtarza się operację mycia bieżącą wodą aż do całkowitego odmycia kwasu. Z tak oczyszczonej gąbki usuwa się wodę na przykład na wirówce lub w lejku Büchnera. Następnie suszy się wstępnie nieco gąbkę, prasuje w prasie hydraulicznej i suszy się uzyskane brykiety.

Uzyskane brykiety stapia się w tyglu pod przykryciem z węgla drzewnego i kalafonii. Stopiony metal odlewa się do wygrzanych uprzednio form odlewniczych a zgary powstałe w czasie przetopu poddaje się dalszej przeróbce na drodze ogniowej. Można także stapiać nieprasowaną pólsuchą gąbkę. Wtedy gąbkę cynową ubija się w grafitowym tyglu a powierzchnię pokrywa się mieszaniną węgla drzewnego (lub węgla aktywnego albo tłuczonego grafitu), i kalafonii. Tak napełniony tygiel przykrywa się i ogrzewa się do temperatury około 600°C. W czasie topienia co pewien czas lekko ubija się zawartość tygla, aż do stopienia całej gąbki cynowej. Otrzymana metaliczna cyna zawiera od 2 do 3% wagowych Pb a nawet powyżej tej granicy i nadaje się z powodzeniem do stopów lutowniczych.

W ramach wynalazku przewiduje się dalsze odmiany, ulepszenia i uzupełnienia. Przykładowo proces cementacji można prowadzić w naczyniach zamkniętych lub stosować do cementacji nie aluminium tylko jego stopy a najkorzystniej stop Al-Sn. Uzyskany roztwór z obróbki gąbki kwasem solnym kierować na przykład do procesu ługowania szlamu bogatego w ind a wodę z przemycania gąbki cynowej kierować do wymywania żużli z rafinacji ołowiu solami.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania metali z roztworów alkalicznych, zwłaszcza cyny według patentu nr 56764 zgodnie z którym ołów otrzymany w procesie rektyfikacji cynku poddaje się rafinacji ogniowej solami, uzyskany z rafinacji żužel przemycany wodą uzyskując w efekcie roztwór alkaliczny, pozostały szlam ługuje się kwasem siarkowym lub solnym a otrzymany roztwór oczyszcza się i odzyskuje się z niego ind, przy czym sposób odzysku metali z roztworów alkalicznych składa się z procesu cementacji, obróbki gąbki cynowej i topienie gąbki, **znamienny tym**, że roztwory alkaliczne kieruje się do wanien cementacyjnych odpornych na działanie ługów gdzie poddaje się cementacji na aluminium zwłaszcza cynę aż do zawartości do 0,50 g/dm^3 Sn lub poniżej tej granicy z zachowaniem stosunku objętości w dm^3 roztworu alkalicznego do powierzchni (w dm^2) aluminium najkorzystniej od 4,5 do 9 i temperatury od 30 do 40°C, przy czym uzyskaną gąbkę cynową po oddzieleniu od płyt cementacyjnych przemycany wodą praktycznie aż do całkowitego odmycia ługu a po oddzieleniu od gąbki cynowej wody zalewa się ją porcjami roztworem kwasu solnego, w którym jedna objętość stężonego HCl przypada na dwie objętości wody i miesza się gąbkę cynową aż do ustania „burzenia się” pulpy, po czym oddziela się gąbkę

kę cynową od powstałego roztworu i myje się gąbkę cynową wodą aż do całkowitego odmycia kwasu solnego, po czym poddaje się przeróbce znany sposóbem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że najkorzystniej co 8 godzin ściaga się z płyt cementacyjnych gąbkę cynową.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna**

tym, że odwodnioną gąbkę cynową ubija się w grafitowym tyglu a powierzchnią pokrywa się mieszaniną węgla drzewnego lub węgla aktywnego albo tłuczonego grafitu i kalafonii po czym po przykryciu tygla podgrzewa się go do temperatury około 600°C, przy czym w czasie stapiania okresowo ubija się lub miesza się zawartość tygla aż do stopienia całej gąbki cynowej.