

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61407

Patent dodatkowy
do patentu _____

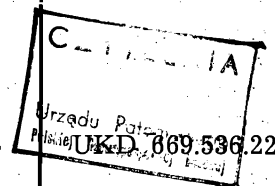
Kl. 40 a, 19/22

Zgłoszono: 30. IX. 1965 (P 111 047)

Pierwszeństwo: 02. X. 1964 Hiszpania

MKP C 22 b, 19/22

Opublikowano: 30. XI. 1970



Współtwórcy wynalazku: Francisco Javier Sitges Menendez, Vicente Arregui Fernandez

Właściciel patentu: Compagnie Royale Asturienne des Mines, Bruksela (Belgia)

Sposób odzyskiwania cynku z ferrytów

1

Wynalazek dotyczy sposobu odzyskiwania cynku z ferrytów.

Jak wiadomo głównym źródłem cynku do produkcji cynku elektrolitycznego jest prażona ruda otrzymywana przez prażenie koncentratów siarczku cynkowego.

Wiadomo również, że w znanych sposobach otrzymywania cynku drogą elektrolizy, tlenek cynku wytworzony przez prażenie siarczku cynkowego, rozpuszcza się w wodnym roztworze kwasu siarkowego. Otrzymany roztwór siarczanu cynkowego oczyszcza się i następnie poddaje elektrolizie, dla odzyskania cynku, podczas gdy tlen uwolniony w trakcie elektrolizy, regeneruje kwas siarkowy, który używa się do rozpuszczania dalszych ilości tlenku cynku. Kwas ten zwany zużytym elektrolitem lub kwasem zawracanym ma stężenie 150—200 g/l H_2SO_4 .

W czasie procesu prażenia koncentratów siarczku cynkowego, zawierającego prócz cynku również inne metale takie jak miedź, kadm, ołów i żelazo, żelazo łączy się z tymi metalami tworząc związki ferrytowe, odpowiadające prawdopodobnie wzorowi $MeO \cdot Fe_2O_3$, w których Me oznacza każdy z tych metali.

Ferryt cynkowy $ZnO \cdot Fe_2O_3$ jest nierozpuszczalny w wodnym roztworze kwasu siarkowego stosowanego do ługowania tlenku cynkowego w normalnych warunkach ługowania w zakładach elektrolizy cynku. Im większa jest zawartość żelaza w ru-

2

dzie, tym większa jest ilość cynku przeprowadzanego w postać nierozpuszczalną podczas prażenia. Wskutek tego w etapie ługowania otrzymuje się pozostałość o zawartości cynku 18—20%, którego większa część jest związana w postaci ferrytu, zaś resztę stanowi nieprażony siarczek cynku. Prócz ferrytu zawierającego cynk znajdują się jeszcze ferryty zawierające inne metale, które nie zostały rozpuszczone w etapie ługowania.

Proponowano różne metody odzyskiwania cynku z tych pozostałości, jak na przykład prażenie pozostałości ze stężonym kwasem siarkowym w celu rozłączenia ferrytu i przekształcenia cynku w łatwo rozpuszczalny siarczan cynkowy, lub ługowanie kwasem zawracanym w autoklawie, w temperaturze 200—250°C, przy zmianie warunków reakcji utleniania — redukcji przez zastosowanie dodatków. Inną metodą jest ługowanie kwasem zawracanym, w umiarkowanej temperaturze przy zastosowaniu wirów żelaznych dla ułatwienia rozkładu ferrytów, po czym dekantuje się, odsącza i przemywa.

Okazało się, że żadna z tych metod nie nadawała się do stosowania na skalę przemysłową, ze względu na konieczność zastosowania skomplikowanych procesów i kosztownych urządzeń. Z tego względu metody te stosowano tylko eksperymentalnie.

Spiekana blenda cynkowa jest odpowiednim materiałem z którego można otrzymywać cynk w procesie termicznym, lecz nie można jej stosować do

elektrolitycznego otrzymywania cynku mimo wyraźnej rozpuszczalności cynku zawartego w spiekanej blendzie. Trudność polega na tym, że żelazo i cynk rozpuszczają się jednocześnie podczas ługowania wodnym roztworem kwasu siarkowego stosowanym w procesie ługowania w zakładach elektrolizy cynku.

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania cynku (lub innego metalu) zawartego w ferrytach, przy jednoczesnym wykorzystaniu dużej rozpuszczalności cynku zawartego w spiekanej blendzie cynkowej stosowanej do elektrolitycznego otrzymywania cynku z dużą wydajnością.

Sposób według wynalazku polega na:

- ługowaniu odpadów pochodzących z cynkowni zawierających głównie ferryt cynkowy, kwasem siarkowym o odpowiednio wysokim jego stężeniu tak aby po rozkładzie ferrytów nie było to stężenie mniejsze niż 180–200 g/l H_2SO_4 ;
- rozdzieleniu pozostałości powstałych w poprzednim etapie przez dekantowanie lub odsączenie;
- rozcieńczeniu roztworu otrzymanego w etapie b) kwasem zawracanym 150–200 g/l H_2SO_4 ;
- stopniowe zmniejszenie kwasowości roztworu otrzymanego w etapie c) przez dodanie spiekanej blendy cynkowej aż do osiągnięcia kwasowości 3–5 g/l H_2SO_4 , po utlenieniu ewentualnie znajdującego się Fe^{++} przy pomocy MnO_2 ;
- utrzymywanie temperatury 90–95°C.

Sposób według wynalazku prowadzi się w dwóch etapach.

W pierwszym etapie wyżej wymienione odpady poddaje się działaniu wodnego roztworu kwasu siarkowego, 300 g/l H_2SO_4 , uprzednio ogrzanego do temperatury 90–95°C. Roztwór ten sporządza się z „kwasu zawracanego” z naczyń, w którym siarczan cynkowy poddawano elektrolizie oraz ze stężonego kwasu. Można stosować kwas o dużym stężeniu, lecz w celu zmniejszenia korozji, korzystniej stosuje się większą objętość kwasu o mniejszym stężeniu. Ilość odpadów, które poddaje się działaniu kwasem o odpowiedniej objętości oblicza się biorąc pod uwagę zapotrzebowanie jonów SO_4 w czasie przemiany cynku, żelaza i innych metali zawartych w ferrytach na siarczan, przy zapewnieniu nadmiaru wolnego kwasu o stężeniu 180–200 g/l H_2SO_4 . Przy ługowaniu w tych warunkach rozpad ferrytów przebiega zadowalająco ilościowo i w stosunkowo krótkim czasie (zwykle wystarczą 2–3 godziny).

Pozostałości z pierwszego etapu procesu, które oddziela się łatwo przez dekantację, zawierają cenne metale takie jak ołów i srebro, które nie rozpuściły się w czasie ługowania.

W drugim etapie, otrzymany roztwór, który razem z cynkiem zawiera rozpuszczone żelazo w procesie ługowania ferrytów, rozcieńcza się kwasem zawracanym ze zbiorników do elektrolizy, ogrzewanych uprzednio do temperatury 90–95°C. Stopień rozcieńczenia tego roztworu zależy od ilości żelaza zawartego w nim. Otrzymany roztwór zawierający 150–200 g/l wolnego H_2SO_4 zobojętnia się powoli spiekaną blendą cynkową do 3–5 g/l H_2SO_4 . W czasie drugiego etapu żelazo z blendy cynkowej, ilość żelaza rozpuszczona jednocześnie

z cynkiem, dodawana jest do roztworu żelaza z pierwszego etapu. W tych warunkach procesu, żelazo zaczyna się samo wydzielać z roztworu shydralizowane w postaci zasadowego siarczanu, nawet gdy kwasowość roztworu wynosi 30–40 g/l H_2SO_4 . Wytrącony osad zasadowego siarczanu żelazowego jest ziarnisty o niedużej objętości i daje się łatwo odsącać i osadzać zwłaszcza przy dodaniu środka koagulującego.

Jak wspomniano powyżej, stopień rozcieńczenia roztworu otrzymanego w pierwszym etapie zależy od zawartości żelaza. Duża zawartość żelaza wymaga długiego czasu dla wytrącania się żelaza z roztworu siarczanu cynkowego aby ten ostatni nadawał się do procesu elektrolizy. Również właściwości osadzania się powstałego zasadowego siarczanu żelazowego zależą od takiego stężenia. Podczas drugiego etapu procesu małe ilości żelaza, które mogą być jeszcze obecne, utlenia się za pomocą MnO_2 .

Do rozcieńczania roztworu można użyć również obojętny siarczan cynku i w ten sposób unika się wprowadzania spiekanej blendy cynkowej. W przypadku tym kolejny zabieg zobojętniania prowadzi się zwykłą rudą prażoną.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach.

Przykład I. W laboratoryjnym szklanym naczyniu, zaopatrzonym w mieszadło 200 gramów (waga suchego produktu) odpadów z cynkowni, zawierających 16,4% cynku ługuje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 95°C 1 litrem kwasu o stężeniu 300 g/l H_2SO_4 . Po upływie tego czasu mieszanie przerywa się i dekantuje a pozostałości przemycia i suszy. Z procesu ługowania otrzymuje się 49,40 gramów suchego produktu, którego analiza wykazała zawartość:

cynku	1,15%
ołowiu	24,00%
srebra	175,00 g/t
żelaza	3,000%
siarki (całość)	15,80%
siarki (siarczan)	15,08%

Odzyskano 98,29% cynku zawartego w pierwotnych odpadach.

Otrzymany roztwór (205 g/l H_2SO_4) rozcieńcza się najpierw pół litrem wody użytego do przemycania pierwotnego odpadu i uzupełnia do objętości 4 litrów kwasem zawracanym.

Analiza tego roztworu wykazała, że zawiera on H_2SO_4 154,00 g/l

Fe 14,50 g/l

Ten nowy roztwór ogrzewa się do temperatury 90°C przed rozpoczęciem dodawania 486 gramów spiekanej blendy cynkowej o zawartości cynku 68,15%. Po dwóch godzinach po zakończeniu dodawania blendy dodaje się 5 gramów MnO_2 w celu utleniania Fe^{++} . Po trzech godzinach mieszania oznacza się zawartość H_2SO_4 i Fe.

Otrzymane wyniki są następujące:

H_2SO_4 18,00 g/l

Fe 8,40 g/l

Stwierdzono, że wytrąciła się większa część żelaza, mimo że kwasowość wynosiła 18,00 g/l. Następnie dodaje się stopniowo 30 gramów spiekanej rozdrobnionej substancji i miesza się przez 8 godzin, po czym oznacza się ponownie H_2SO_4 i Fe. Stwierdzono H_2SO_4 , 4,00 g/l i Fe 1,30 g/l.

Próbę uważa się za zakończoną. Przerywa się mieszanie i dodaje roztwór koagulujący, w celu ułatwienia osadzania się. Działanie tego roztworu jest zadowalające.

Otrzymane wyniki są następujące:

Ciężar pozostałości przemutej i wysuszonej 288,70 g
Analiza pozostałości:

Ogółem cynku	1,80‰
Fe	29,60‰
SO_4	36,84‰

Pełny bilans doświadczenia:

Ilość cynku w g w użytym pierwotnym odpadzie $200 \times 16,40‰$

razem = 32,80 g

Ilość cynku w g w rudzie spiekanej $486 \times 66,15‰$

razem = 321,20 g

Ilość cynku w g w rozdrobnionej spiekanej substancji $30 \times 69,50‰$

razem = 20,80 g

Całkowita ilość cynku w surowym materiale 384,80 g

Ilość cynku w g w pierwszej pozostałości $49,4 \times 1,15‰$

razem = 0,56 g

Ilość cynku w g w drugiej pozostałości $228,7 \times 1,6‰$

= 3,66 g

razem 4,22 g

Całkowita ilość odzyskanego cynku = 384,80 — 4,22 = 380,58 g

Ilość w procentach odzyskanego

$$\text{cynku} = \frac{380,58}{384,80} = 98,90\%$$

Przykład II. Obróbce poddaje się 200 g odpadów z cynkowni o zawartości cynku 17‰ i postępuje w sposób podany w przykładzie I.

Otrzymane dane są następujące:

ciężar pozostałości 50,2 g/l

‰ Zn w pozostałościach 1,21‰

‰ odzyskanego cynku 98,23‰

Najpierw rozcieńcza się połowę litra wody stosowanej do przemywania poprzedniej pozostałości i dopełnia do objętości 4 litrów obojętnym roztworem siarczanu cynkowego.

Kwasowość otrzymanego roztworu

wynosi 44 g/l H_2SO_4

Fe w roztworze 14,9 g/l

Ten nowy roztwór ogrzewa się do temperatury 95°C przed dodawaniem stopniowo 170 g świeżo prażonej rudy o zawartości 66,88‰ Zn. Po 8 godzinnym mieszaniu, analiza roztworu wykazała:

kwasowość 5 g/l H_2SO_4

Fe 1,5 g/l Fe

Proces uważa się za zakończony. Dodaje się następnie roztwór ułatwiający osadzanie się zasadowego siarczanu żelazowego; osadzanie się ma przebieg zadowalający.

Ciężar przemutej i wysuszonej pozostałości wynosi 168,5 g/l

‰ Zn w tej pozostałości 3,39‰

10 Bilans Zn w tej próbie:

Ilość Zn w g w zastosowanym pierwotnym odpadzie $200 \times 17‰$

= 34,00 g

Ilość Zn w g w świeżo prażonej

15 rudzie $170 \times 66,88$

razem = 113,69 g

Całkowita ilość Zn w surowym

materiale 147,69 g

Ilość Zn w g w pierwszej

20 pozostałości $50,2 \times 21‰$

razem = 0,60 g

Ilość Zn w drugiej pozostałości . . $168,50 \times 3,39$

= 5,71 g

25 Całkowita ilość Zn w pozostałościach . . 6,31 g

Całkowita ilość odzyskanego Zn $147,69 - 6,31 =$

= 141,38 g

Ilość w procentach odzyskanego Zn

$$\frac{141,38}{147,69} = 95,7\%$$

30 Łatwo można wywnioskować z powyższych przykładów, że proces ten pociąga za sobą duże zużycie stężonego kwasu siarkowego. Trudność, którą może spowodować nagromadzenie się jonów SO_4 w normalnym obiegu aparatury przemysłowej usuwa się przez wydzielenie ich w postaci zasadowego siarczanu żelazowego.

Zastrzeżenia patentowe

- 40 1. Sposób odzyskiwania cynku z ferrytów, **znamienny tym**, że odpady z cynkowni, stanowiące przeważnie ferryty cynkowe ługuje się kwasem siarkowym w takim nadmiarze aby pod koniec rozkładu ferrytów stężenie kwasu siarkowego nie było mniejsze niż 180—200 g/l, a otrzymaną pozostałość oddziela się przez dekantację lub odsączenie, zaś otrzymany w ten sposób roztwór rozcieńcza się kwasem zawracanym, zawierającym H_2SO_4 150—200 g/l, roztwór ten zobojętnia spiekana bledę cynkową do uzyskania kwasowości H_2SO_4 3—5 g/l, przy czym uprzednio utlenia się jony żelazowe, o ile istnieją, dwutlenkiem manganu, a temperaturę w trakcie całego procesu utrzymuje się w granicach 90—95°C.
- 45 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozcieńczenie dokonuje się obojętnym siarczanem cynkowym, po czym zobojętnia się świeżo prażoną rudą, aż do uzyskania kwasowości wynoszącej 3—5 g H_2SO_4 na litr.
- 50
- 55
- 60