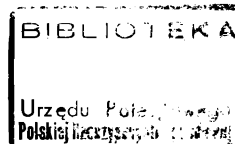


URZĄD PATENTOWY



c22d 1/22



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 8948.

Giesche Spółka Akcyjna
(Katowice, Polska).

Kl. 40 c X

1/22

Sposób otrzymywania cynku.

Zgłoszono 20 września 1927 r.

Udzielono 21 maja 1928 r.

Zwykły sposób hutniczy otrzymywania cynku z prażonych rud cynkowych posiada trzy poważne wady, a mianowicie: małą wydajność, wytwarzanie metalu zanieczyszczonego i stratę innych cennych metali, które mogą być zawarte w rudach.

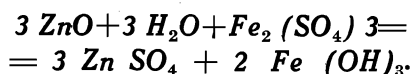
Sposób według niniejszego wynalazku umożliwia otrzymywanie cynku znacznej czystości, zapewnia znacznie większą wydajność, niż zwykły sposób hutniczy i pozwala na strącanie innych cennych metali, zawartych w rudzie w postaci, z której mogą być one znów otrzymane w dowolny sposób.

Według wynalazku, wskazane jest używać rudę w stanie całkowicie utlenionym. Może ona zawierać siarkę, ale w postaci tlenków. Ruda zostaje wyługowana w odpowiednim, dokładnie utrzymywanym stosunku, w roztworze kwasu siarkowego i

siarczaniu cynku. Wskazane jest, aby kwas siarkowy był możliwie silnie stężony, jednak stopień stężenia nie jest określony, gdyż można otrzymać również dobre rezultaty, stosując różne stopnie stężenia od 3% do 20% H_2SO_4 . Jedynym skutkiem stosowania kwasu o różnych stopniach stężenia są wahania czasu, potrzebnego do rozpuszczenia cynku.

Działanie ługu zostaje poparte przez ogrzewanie i mechaniczne mieszanie. Według innych znanych sposobów, do mieszania stosuje się powietrze, jednak okazało się, że ługowanie jest całkowitsze i tańsze przy mieszaniu mechanicznym. Zbyt silny ruch powietrza sprawia, że roztwór staje się trudniejszy do filtrowania. W taki sposób rozpuszcza się wszystkie metale, rozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie siar-

kowym. Oczywiście że rozpuszczają się również substancje szkodliwe, z których wiele należy usunąć, aby otrzymać cynk o największej czystości. Według wynalazku osiąga się częściowe oczyszczenie, stosując siarczan żelaza. Odpadki żelaza lub ruda żelazna rozpuszczają się w roztworze kwasu siarkowego i siarczanu cynku i zostają utlenione przez dwutlenek manganu. Roztwór ten zostaje doprowadzony do zbiornika z ługiem jednocześnie z wymienionym roztworem kwasu siarkowego i siarczanu cynku oraz rudą. Należy dodać dostateczną ilość utlenionej rudy cynkowej, celem zneutralizowania roztworu, przyczem żelazo strąca się, pociągając za sobą arsen, antymon, selen i podobne zanieczyszczenia. Osad otrzymuje się z następującej reakcji:



Okazało się, że jest pożyteczne wywoływanie skupienia (koagulacji) wodorotlenku żelazowego, wtłaczając pewną dokładną ilość powietrza po zneutralizowaniu się mieszaniny. Należy jedynie doprowadzić dostateczną ilość tlenku cynku, celem zneutralizowania kwasu i strącenia żelaza.

Mieszanina zostaje następnie wylana ze zbiornika ługu przez sortownik w taki sposób, że substancje, zawierające nierozpuszczony jeszcze cynk, zostają osadzone i usunięte. Są one zwykle grubsze i muszą być dokładniej mielone celem oddzielenia cynku. Po rozdzieleniu tego materiału celem ługowania i odpowiedniemi przygotowaniem zostaje on ponownie doprowadzony do zbiornika ługu, przed następnem dodaniem rudy. W ten sposób otrzymuje się maximum wydajności cynku. Wskazaniem jest, aby odbywało się to w tym samym zbiorniku, jednak może się to odbywać i w innym zbiorniku, później zaś roztwory ługów zostają łączone z osadem.

Następnie należy usunąć materiały, które były nierozpuszczalne w kwasie siarko-

wym. Wskazane jest, aby materiał był filtrowany przez filtr, pozwalający na wymywanie roztworu siarczanu cynku w bardzo prosty sposób. Płyn powstały od przemycania zostaje stężony do możliwie tej samej mocy, co i roztwór główny i w ten sposób cynk w pozostałości nierozpuszczalnej z osadu, zostaje ponownie doprowadzony do układu. Osad, zawierający ołów, żelazo, wapień i inne nierozpuszczalne zanieczyszczenia, stanowi tylko część wagi materiału wyjściowego, przyczem ołów zostaje stężony do takiego stopnia, że tworzy bardzo odpowiedni surowiec dla hut ołowianych.

Następny zabieg oczyszczający ma na celu usunięcie wszystkich metali mniej elektrycznie dodatnich od cynku. Miedź i kadm, główne zanieczyszczenia, które należy usunąć, osiąga się przez stosowanie rozdrobnionego cynku. Do rud, zawierających mało miedzi lub wcale jej niezawierających, wskazane jest dodawanie miedzi, aby usuwanie kadmu mogło się odbywać bez stosowania zbyt dużej ilości pyłu cynkowego. Na skuteczność działania pyłu cynkowego wpływa poruszanie mechaniczne.

Okazało się, że obecność niewielkiej ilości kobaltu w roztworach jest bardzo szkodliwa dla elektrolizy i że do usunięcia tego metalu nie wystarcza uprzednio proponowany sposób oczyszczania. Po dodaniu jednak sproszkowanej miedzi metalicznej i niewielkiej ilości arsenu i ogrzaniu zawiesiny do temperatury ponad 75°C dodanie pyłu cynkowego pozwala również na usunięcie kobaltu.

Mieszanina możliwie czystego roztworu siarczanu cynku z nadmiarem pyłu cynkowego oraz oddzieloną w stanie rozdrobnionym miedzią i kadmem zostaje następnie spuszczone do zgęszczalnika. Wskazane jest stosowanie zwykłego zgęszczalnika, o ile możliwości, z mechanicznymi grabiami, wskutek czego przeważna ilość stałego ma-

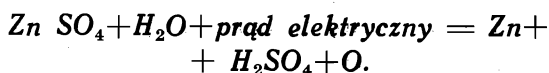
tejału zostaje spuszcza na dół wprost do filtru. Roztwór przetłacza się następnie przez prasę klarującą i jest gotów do elektrolizy. Materiał stały, usuwany z prasy, zostaje doprowadzony do tego samego filtru, co i dolny odciek zgęszczalnika.

Ze względu na to, że ilość pyłu cynkowego, niezbędna do usunięcia miedzi i kadmu, przewyższa dwu lub trzykrotnie ilość teoretyczną ważne jest, aby cynk ten wydobyć z osadu i wraz z miedzią i kadmem doprowadzić do postaci, z których metale te można łatwo otrzymywać. Materiały te zostają prażone, aby były całkowicie rozpuszczalne w kwasie, poczem podlegają ługowaniu w poruszonym mechanicznie zbiorniku. Wskazane jest, by kwas nie zostawał całkowicie zneutralizowany, gdyż sprzyja to ługowaniu, zaś kwas jak, niżej opisano, jest pożyteczny przy strącaniu miedzi.

Materiały nierozpuszczalne w kwasie siarkowym odsąca się, poczem klarowny roztwór przepuszcza się przez wanny, zawierające odpadki żelaza. Miedź strąca się na żelazie, zaś odpowiednia ilość żelaza wchodzi do roztworu. Miedź zostaje co pewien czas usuwana z wanien, do których dodaje się świeżego żelaza. Miedź można wyprażać, na nowo rozpuszczać w roztworze kwasu siarkowego i siarczanu cynku i stosować w dalszym ciągu do procesów oczyszczających.

Roztwory przelewające się przez wanny zostają prowadzone przez dalsze wanny, umieszczone niżej i zawierające płyty cynkowe. Kadm strąca się na cynku dopóty, dopóki zawartość tegoż w roztworze nie będzie taka sama, jak i w pierwotnym ługu. Roztwory zostają następnie utlenione zapomocą tlenku manganu i mogą być ponownie wprowadzone do układu w pierwszym zbiorniku ługu. Kadm otrzymuje się w postaci gąbki, którą zapomocą dowolnych znanych sposobów można zredukować do postaci metalicznego kadmu.

Roztwory, otrzymane sposobem powyższym, są celem strącenia cynku doprowadzone do wanien elektrolitycznych. Wskazaniem jest stosować katody glinowe a anody ołowiane. Cynk osadza się na płytach glinowych, z których się stopniowo usuwa, roztwory zaś muszą być utrzymywane w komorach, co pozwala na skuteczne wykorzystanie przepływu prądu. Reakcja w komorach jest następująca:



Przepływ roztworu siarczanu cynku przez wanny elektrolityczne winien być regulowany w taki sposób, aby między anodą i katodą wytworzyło się odpowiednie napięcie i by dzięki temu skutecznie zużytkować energię elektryczną. Odpowiednio do obrabianych rud utrzymujemy stężenie kwasu siarkowego przepływającego przez wanny od 8—14% H_2SO_4 .

Jak wyżej wspomniano, do utlenienia żelaza w roztworach używa się tlenku manganu. W wannach elektrolitycznych część tego manganu osiada na anodach jako MnO_2 . Produkt ten usuwa się co pewien czas z wanien i ponownie stosuje do utleniania żelaza.

Do ułatwiania przebiegu elektrolizy należy dodawać niewielkie ilości organicznych koloidów, co wpływa korzystnie na strącenie cynku na katodach. Koloidem takim może być np. klej.

Ze względu na to, że najkosztowniejszym elementem przy tym procesie jest energia elektryczna, należy przedsięwziąć wszelkie środki ostrożności, aby prąd był możliwie jak najlepiej wykorzystany. Gdzie tylko istnieje możliwość, należy stosować przewodniki miedziane. Ponieważ obecność miedzi w roztworach lub wannach powoduje straty energii elektrycznej, pożądane jest stosowanie anod ołowianych i katod glinowych umocowanych na prętach

miedzianych, kontaktujących z prętami przewodzącymi. Aby rozpuszczalne sole miedzi nie zanieczyszczały roztworu, należy stosować przy anodach pręty miedziane pokryte ołowiem.

Według innych sposobów do oczyszczania roztworów stosuje się zupełnie czysty cynk, otrzymany sposobem elektrolitycznym. Według niniejszego wynalazku do tego celu można stosować cynk bardzo zanieczyszczony, dzięki czemu zwiększa się czysta (netto) produkcja cynku wysoko procentowego.

Przy topieniu cynku zdjętego z katod, w celu odlania i nadania mu formy handlowej, okazuje się, że w żużlach znajduje się znaczna ilość cynku, zmieszanego z żużłem mechanicznie. Ustalono sposób otrzymania cynku zawartego w żużlach w stanie płynnym, co zwiększa otrzymaną ilość czystego metalu. Podczas wydalanania żużli z kąpieli roztopionego metalu dodaje się pewną ilość chlorku amonu. Żużel zostaje następnie przeniesiony do wirującego pieca, w którym zostaje ogrzany i gdzie dodaje się jeszcze większą ilość chlorku amonu. Ze względu na to, że osł pieca nie jest pozioma, roztopiony cynk spływa do jednego końca pieca, skąd wydala się do odpowiedniego zbiornika. Następnie usuwa się z pieca resztę żużla i wydobywa z niego cynk zwykłym sposobem.

Sposób według niniejszego wynalazku jest przedstawiony graficznie na załączonym wykresie (diagramacie), który jest podstawową częścią niniejszego procesu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cynku, znamienny tem, że utlenione rudy cynkowe lub związki cynkowe wyługowuje się, roztwory oczyszcza, cynk strąca się elektrolitycznie, a otrzymane ponownie kwasy i sole doprowadza się zpowrotem do dalszego ługowania.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że utlenione rudy cynkowe lub związki wyługowuje się w roztworach rozcieńczonego kwasu siarkowego i siarczanu cynku, przyczem roztwory oczyszcza się a otrzymany ponownie kwas siarkowy i sole powracają do obiegu.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tem, że ługowanie utlenionych rud cynkowych lub innych związków cynku w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego odbywa się przy mechanicznem poruszaniu i ogrzewaniu węzownicami parowymi.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że podczas procesu ługowania do rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego dodaje się siarczanu żelaza dla oczyszczenia otrzymanych roztworów siarczanu cynku.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że utlenione rudy cynkowe lub związki cynku zostają całkowicie neutralizowane w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego, przyczem żelazo ulega skupieniu (koagulacji) przez dodanie niewielkiej nadwyżki zasady, dzięki czemu roztwór siarczanu cynku oczyszcza się od arsenu, antymonu, selenu i innych podobnych zanieczyszczeń.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem, że zneutralizowany roztwór siarczanu cynku zostaje poddany działaniu powietrza, dla wywołania skupienia (koagulacji) osadu wodorotlenku żelaza i zasadowego siarczanu cynku, które następnie usuwa się zapomocą klarowania i filtrowania.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że skupiony wodorotlenek żelaza i zasadowy siarczan cynku, które opadły dzięki klarowaniu, poddaje się wstrząsaniu lub sortowaniu albo obydwu tym zabiegom, celem usunięcia do dalszej obróbki nierozpuszczonych lub tylko czę-

ściowo rozpuszczonych rud cynkowych lub związków cynku.

8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tem, że częściowo wylugowane rudy cynkowe lub związki cynku zostają zapomocą osadzania, filtrowania lub sortowania wydzielone z roztworu, przemielone i poddane następnie działaniu rozcieńczonego kwasu siarkowego, same lub wspólnie ze świeżą rudą cynkową albo ze świeżym związkiem cynku.

9. Sposób według zastrz. 1—8, znamienny tem, że sproszkowane zanieczyszczenia wydzielone z roztworu, nierozpuszczone w czynniku ługującym, usuwa się zapomocą filtrowania, a wartościowy roztwór siarczanu cynku pozostały po filtrowaniu wymywa się i oczyszcza.

10. Sposób według zastrz. 1—9, znamienny tem, że neutralny roztwór siarczanu cynku, oczyszczony częściowo przez dodanie siarczanu żelaza i filtrowanie, oczyszcza się następnie, zapomocą pyłu cynkowego albo pyłu cynkowego i miedzi lub jej związków od kadmu, miedzi, arsenu, niklu, kobaltu i podobnych metali, przy czem oczyszczanie odbywa się przy jednoczesnem poruszaniu roztworów.

11. Sposób według zastrz. 1—10, znamienny tem, że zanieczyszczenia wydzielone z roztworu poddaje się prażeniu i ługowaniu w rozcieńczonym roztworze kwasu siarkowego i siarczanu cynku, przy czem miedź strąca się żelazem, zaś kadm cynkiem, a otrzymane roztwory zostają poddane dalszej przeróbce.

12. Sposób według zastrz. 1—11, znamienny tem, że roztwór żelaza otrzymany od ługowania pozostałości po oczyszczaniu miedzią i pyłem cynkowym, może być użyty ponownie, zamiast czystego roztworu żelaza, do oczyszczania roztworów początkowych.

13. Sposób według zastrz. 1 — 12, znamienny tem, że roztwór żelaza, stosowany do oczyszczania, wytwarza się za-

pomocą rozpuszczania metalicznego żelaza lub rud żelaznych w rozcieńczonym kwasie siarkowym lub w kwasie siarkowym z wanien, w których odbywała się elektroliza, przy czem żelazo w roztworze utlenia się solami manganu odzyskiwanymi podczas elektrolizy.

14. Sposób według zastrz. 1 — 13, znamienny tem, że roztwory otrzymane zapomocą ługowania rud cynkowych lub innych związków cynku oczyszcza się od kobaltu przez dodanie związków arsenu i miedzi przy jednoczesnem podwyższeniu temperatury roztworu powyżej 75°C, przy czem stosuje się mechaniczne poruszanie obrabianego roztworu po dodaniu pyłu cynkowego.

15. Sposób według zastrz. 10, 11, 14, znamienny tem, że zanieczyszczenia, wydzielone z roztworów i otrzymane przez ługowanie utlenionych rud cynkowych lub związków cynku zostają usunięte zapomocą osadzania, filtrowania lub przez obydwa te zabiegi jednocześnie.

16. Sposób według zastrz. 1 — 15, przy zastosowaniu elektrolizy, znamienny tem, że otrzymane roztwory siarczanu cynku, zawierające zawsze nieznaczne ilości siarczanu manganu zostają poddane elektrolizie, przy czem na anodzie osadza się dwutlenek manganu, oraz regeneruje kwas siarkowy.

17. Sposób według zastrz. 1 — 16, znamienny tem, że przy elektrolizie roztworów siarczanu cynku jako katodę stosuje się glinowe płyty, a jako anodę-płyty z czystego ołowiu.

18. Sposób według zastrz. 1 — 17, znamienny tem, że przy elektrolizie roztworów siarczanu cynku stosuje się anodę, wykonaną z czystego ołowiu i zawieszoną na podstawie z przewodzących prętów miedzianych.

19. Sposób według zastrz. 1—18, znamienny tem, że elektroliza roztworów

siarczaniu cynku odbywa się w obecności koloidów organicznych.

20. Sposób według zastrz. 1 — 19, znamienny tem, że podczas elektrolizy roztworów siarczanu cynku stężenie absolutnego kwasu siarkowego w wannie elektrolitycznej utrzymuje się stale w granicach od 80 g na litr do 140 g na litr, przyczem temperatura elektrolizy reguluje się zapomocą węzownic chłodzących.

21. Sposób według zastrz. 1 — 20,

znamienny tem, że podczas przetapiania cynku zdjętego z katod, dodaje się do topnika chlorku amonu, w celu zmniejszenia ilości powstających przy topieniu żużli, przyczem żużle te przerabia się następnie w piecach wirujących lub innych, dodając ponownie chlorku amonu, w celu wydostania zawartego w nich jeszcze metalicznego cynku.

Giesche Spółka Akcyjna.

