



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C25C 1/16

Zgłoszono: 09.11.78 (P. 210867)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 19.05.80

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1983

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Mazurek, Zdzisław Kwiek, Kazimierz Krężel,
Jan Nosal, Zygmunt Morys, Adelajda Dudek,
Emilian Mazanek

Uprawniony z patentu: Huta Metali Nieżelaznych „Szopienice”,
Katowice-Szopienice (Polska)

Sposób ługowania szlamów cynkowo-żelazowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób przeróbki szlamów powstających w wyniku obojętnego ługowania prażonej blendy cynkowej w procesie elektrolizy cynku.

W znanych technologiach gęstwę obojętną otrzymaną z ługowania prażonej blendy cynkowej, po oddzieleniu frakcji gruboziarnistej, kieruje się do osadników Dorra. Zagęszczony w osadnikach szlam jest filtrowany a następnie przemywany wodą na filtrach Morra. Przemity szlam poddaje się repulpacji wodą w stosunku 1 : 1 z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego, w celu uzyskania stężonego kwasu do 10 g/dcm³. Końcowe zobojętnienie gęstwy uzyskuje się przez dodanie określonej ilości szlamu. Zobojętnioną gęstwę podaje się na filtry dyskowe, gdzie otrzymuje się szlam oraz filtrat zawierający cynk w ilości 40–50 g/dcm³. Filtrat ten kieruje się do zagęszczania na odparownikach a następnie do ługowników blendy prażonej tj. do początkowego stadium procesu technologicznego. Natomiast szlam o zawartości 17–18% cynku i 0,30% kadmu stanowi odpad technologiczny.

Zasadniczą niedogodnością opisanego procesu jest wysoka zawartość cynku i kadmu w szlamach odpadowych, w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie i rozcieńczonym kwasie siarkowym. Ponadto istnieje konieczność zawracania filtratu z filtrów dyskowych do zagęszczania a następnie do procesu ługowania prażonej blendy cynkowej w celu usunięcia takich zanieczyszczeń jak arsen, antymon i german, co w znacznym stopniu zmniejsza efektywność wykorzystania urządzeń ługowni.

Znane są sposoby obniżenia zawartości cynku i kadmu w szlamach odpadowych polegające na ługowaniu tych szlamów w roztworach o wysokim stężeniu kwasu siarkowego, powyżej 250 g/dm³, w temperaturze powyżej 95°C, jak na przykład metody jarozytowa i getytowa. Sposoby te charakteryzują się jednak tą niedogodnością, że składają się z szeregu uciążliwych operacji technologicznych jak ługowanie, rozdzielanie faz, strącanie związków żelaza, ponowne rozdzielanie faz, zobojętnienie itp. oraz wymagają zainstalowania znacznej ilości kosztownych urządzeń odpornych na korozję w środowisku o wysokiej zawartości kwasu siarkowego i wysokiej temperaturze.

Sposób według wynalazku polega na bezpośrednim skierowaniu zagęszczonych szlamów z osadników Dorra do ługowania w elektrolicie zwrotnym z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego w stosunku 1 : 1,2 w przeliczeniu na 100% kwas siarkowy. Zapewnia to wyługowanie cynku a równocześnie ogranicza stopień przechodzenia zanieczyszczeń do roztworu. W czasie ługowania, do kwaśnego roztworu dodaje się znane substancje utleniające, na przykład nadmanganian potasowy lub rudę manganową, w 50% nadmiarze do ilości stechiometrycznie wyliczonej. Końcowe zobojętnienie gęstwy uzyskuje się przez dodanie substancji zasadowych, korzystnie mleka wapiennego.

Korzystnym zjawiskiem zachodzącym w procesie neutralizacji gęstwy melekkiem wapiennym jest tworzenie się trwałych, nierozpuszczalnych związków arsenu i antymonu z wapniem. Równolegle z tym procesem następuje wytrącanie się siarczanu wapnia, w postaci gipsu, który jest dodatkowym „zbieraczem” zanieczyszczeń znajdujących się w roztworze. Powoduje on również i ułatwia koagulację powstającego szlamu, co ma korzystny wpływ na filtrację szlamu. W tych warunkach siarczan żelazowy ulega hydrolizie i wypada z roztworu w postaci osadu wodorotlenku żelaza. Razem zaś z żelazem wytrącają się z gęstwy związki arsenu, antymonu i germanu, wskutek powstawania zasadowych soli tych metali z żelazem. Powstałe w czasie procesu trwałe związki pierwiastków stanowiących bardzo szkodliwe zanieczyszczenia dla procesu elektrolizy nie mają, w warunkach procesu ługowania według wynalazku, możliwości ponownego przejścia do elektrolitu. Dla pełnego wytrącenia tych zanieczyszczeń zawartość żelaza dwuwartościowego powinna wynosić minimum $0,5 \text{ g/dm}^3$. W przypadku niższej zawartości żelaza, należy uzupełnić je przez dodatek roztworu siarczanu żelazowego.

Otrzymałą w wyniku ługowania szlamów obojętną gęstwą filtruje się na filtrach Morra. Oddzielony roztwór siarczanu cynku, zawierający $110\text{--}120 \text{ g}$ cynku na dm^3 kierowany jest do cementacji pyłem cynkowym a następnie do procesu elektrolizy. Natomiast osad z filtrów Morra, w celu odzyskania zaokludowanego cynku, poddaje się repulpacji gorącą wodą w stosunku fazy stałej do fazy ciekłej 1 : 1 do 1 : 2. Końcowym etapem procesu przerobu szlamu jest filtracja na filtrach dyskowych. Oddzielony filtrat o zawartości $60\text{--}80 \text{ g/dm}^3$ cynku kierowany jest do zagęszczenia na odparownikach a następnie do oczyszczania pyłem cynkowym. Szlam odpadowy zawiera natomiast $11\text{--}13\%$ cynku i $0,20\text{--}0,24\%$ kadmu.

Sposób ługowania według wynalazku przynosi w efekcie znaczne obniżenie zawartości cynku i kadmu w szlamach odpadowych. Ponadto wysoka zawartość cynku w roztworze uzyskanym z filtrów Morra umożliwia, po oczyszczeniu przez cementację, bezpośrednie skierowanie tego roztworu do procesu elektrolizy, podczas gdy w znanych metodach roztwór siarczanu cynku musiał przejść pełny, energochłonny (odparowanie) cykl technologiczny.

Wynalazek przedstawiono poniżej w przykładzie wykonania: Ługownik szlamu o pojemności użytecznej 30 m^3 napełnia się szlamiem z osadników Dorra w ilości 26 m^3 , następnie dodaje się 2 m^3 elektrolitu zwrotnego o zawartości 125 g/dm^3 kwasu siarkowego oraz dozjuje się 230 dm^3 stężonego kwasu siarkowego. Następnie oznacza się zawartość żelaza dwuwartościowego i dodaje się stechiometrycznie wyliczoną ilość nadmanganianu potasowego z 50% nadmiarem. Przy dalszym dwugodzinnym ługowaniu zubożają się gęstwą dodatkiem mleka wapiennego.

Obojętną gęstwą podaje się na filtry Morra. Oddzielony filtrat zawiera 120 g/dm^3 cynku i po oczyszczeniu pyłem cynkowym kierowany jest do elektrolizy. Wsad z filtrów Morra poddaje się repulpacji gorącą wodą i filtracji na filtrach dyskowych. Filtrat zawierający 70 g/dm^3 cynku po zagęszczeniu oczyszczany jest pyłem cynkowym. Szlam zawierający 11% cynku i $0,20\%$ kadmu stanowi odpad technologiczny. Dobowo ługuje się $15\text{--}16$ ługowników szlamu, a po przefiltrowaniu otrzymuje się ponad 300 m^3 roztworu siarczanu cynku, co zwiększa produkcję ługowni o około 35 t cynku na 24 godziny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ługowania szlamów cynkowo-żelazowych w roztworach kwasu siarkowego, **znamienny tym**, że zagęszczone w osadnikach Dorra szlami poddaje się ługowaniu elektrolitem zwrotnym z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego w stosunku 1 : 1,2 w przeliczeniu na 100% kwas siarkowy w obecności znanych środków utleniających przy ich 50% nadmiarze do ilości stechiometrycznie wyliczonej, przy czym zawartość żelaza dwuwartościowego przed utlenianiem nie może być niższa od $0,5 \text{ g/dm}^3$, następnie roztwór neutralizuje się mlekiem wapiennym a otrzymaną gęstwą filtruje się, przy czym roztwór siarczanu cynku oczyszcza się w znany sposób pyłem cynkowym i kieruje się bezpośrednio do elektrolizy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu dodaje się siarczan żelazowy.