



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

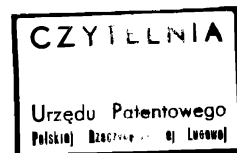
Int. Cl.³ C22B 19/26
C01G 9/06

Zgłoszono: 08.05.80 (P. 224147)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.81

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1983



Twórcy wynalazku: Janusz Stryjewski, Andrzej Bednarek, Leon Forner,
Henryk Jurczyk, Zygmunt Morys, Tadeusz Polak

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

Sposób obróbki roztworów odpadowych zawierających sole cynku

Wynalazek dotyczy sposobu obróbki roztworów odpadowych zawierających sole cynku, w szczególności zaś roztworów odpadowych, powstających w procesie produkcji kadmu na drodze hydrometalurgicznej.

Powstające w tym procesie roztwory pocementacyjne zawierają jony cynku i kadmu, w postaci siarczanów i chlorków, w ilości 40–70 g/l cynku i około 0,3 g/l kadmu. Obecność jonu chlorowego sprawia, że stosowanie zwykłych sposobów utylizacji tych roztworów jest niemożliwe. Roztwór pocementacyjny jest stosowany, w ograniczonym zakresie, w przewalowym procesie przerobu tlenkowych rud cynkowych, jako nawilżacz wsadu. Odzyskuje się część cynku, lecz do atmosfery trafiają tlenki siarki i drobnodyspersyjne związki chloru. Inne znane sposoby polegają na alkalizacji roztworów zawierających sole cynku i kadmu za pomocą wapna i wytrącaniu wodorotlenku cynku. Metoda ta pozwala na osiągnięcie zasadniczego celu tj. nie dopuszcza do zanieczyszczenia odbieralnika ścieków szkodliwym dla środowiska naturalnego cynkiem i kadmem, jednakże duża ilość współstrąconego siarczanu wapnia uniemożliwia wykorzystanie tak strąconego cynku w procesach technologicznych. Tak więc powstająca mieszanina związków metali stanowi śluz odpadowy, nieprzydatny i trudny do zagospodarowania. W dalszych etapach hydrometalurgicznej produkcji kadmu uzyskuje się ponadto alkaliczne roztwory przy granulacji żużla z topienia gąbki kadmowej. Roztwory te zawierają w fazie ciekłej 150–250 g/l alkaliów, głównie NaOH, a ponadto cynkan sodu, zaś w fazie stałej wodorotlenek i siarczki kadmu. Dla częściowego odzyskania kadmu, roztwory te poddaje się dekantacji, osad jest wykwaszany zaś alkaliczna ciecz trafia do ścieków. Ten sposób postępowania stosowany w praktyce przemysłowej, uwarunkowany jest brakiem opłacalnych metod przeróbki powstających materiałów odpadowych. W efekcie traci się duże ilości metali zawartych w silnie toksycznych ściekach i odpadach.

Celem wynalazku jest odzyskanie cynku i kadmu z roztworów pocementacyjnych, powstających w hydrometalurgicznym procesie produkcji kadmu, przy czym uzyskany produkt powinien być pozbawiony jonu chlorowego, co umożliwi dalszą jego przeróbkę znanymi metodami. Ponadto celem wynalazku jest zmniejszenie toksyczności powstających odpadów przemysłowych.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że roztwór z cementacji kadmu, zawierający 40–70 g/l cynku i około 0,3 g/l kadmu traktuje się roztworami alkalicznymi zawierającymi 150–250 g/l NaOH. Korzystnie jest stosować w tym celu alkaliczne roztwory uzyskane przy granulacji żużla z topienia gąbki kadmowej. Proces prowadzi się mieszając roztwory w proporcji 75–80 g/l NaOH na 65 g cynku zawartego w roztworze. W wyniku reakcji wypadają z roztworu wodorotlenki cynku i kadmu. Powstającą zawieszinę ogrzewa się ostrą parą w zbiorniku ciśnieniowym do temperatury powyżej 125°C, korzystnie 130–140°C, utrzymując tą temperaturę w ciągu 50–60 minut.

W miarę potrzeby dozuje się do zbiornika roztwór NaOH, dla utrzymania pH w zakresie 9,0–9,2. Rozprężanie zawartości zbiornika ciśnieniowego prowadzi się znanymi metodami. Powstający osad tlenku cynku i wodorotlenku kadmu oddziela się na prasie filtracyjnej i przemywa wodą. Osad ten zawiera powyżej 32% cynku (w stosunku do wagi mokrej) i śladowe ilości chloru i może stanowić cenny materiał wsadowy dla procesu elektrolitycznego otrzymywania cynku. Może być również wykorzystany do produkcji siarczanu cynku.

Przykład zastosowania: Do izolowanego cieplnie zbiornika ciśnieniowego o pojemności 15 m³ i na ciśnienie 4 atm podaje się ok. 8 m³ roztworu odpadowego po cementacji kadmu. Roztwór zawierający 50 g/l cynku w postaci siarczanu i chlorku cynku podgrzewa się przeponowo do temperatury 60–80°C. Następnie do zbiornika podaje się ok. 2,46 m³ roztworu ługu sodowego zawierającego ok. 200 g/l NaOH. Roztwór podaje się przy otwartym zaworze odpowietrzającym. Zawartość zbiornika ogrzewa się ostrą parą o ciśnieniu 3,0–4,0 atm, początkowo przy otwartym zaworze odpowietrzającym (dla usunięcia powietrza znajdującego się w zbiorniku i rozpuszczonego w cieczy), a następnie przy zamkniętym do uzyskania ciśnienia 2,5 atm i równoważnej temperatury 138°C (znajdujący się w zbiorniku $\text{Zn(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ rozkłada się: $\text{Zn(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + (n+1)\text{H}_2\text{O}$). Po 50 minutowym okresie pobiera się próbkę (przez chłodniczkę) i w wypadku jeśli pH jest niższe od 9,0 koryguje się je dozując w znany sposób roztwór NaOH dla utrzymania pH w zakresie 9,0–9,2. Następnie roztwór zawarty w zbiorniku rozpręża się upuszczając parę do drugiego zbiornika zawierającego nieograny roztwór. W zbiorniku pozostaje zawiesina ZnO i Cd(OH)_2 w roztworze siarczanu i chlorku sodu. Zawiesinę tę usuwa się ze zbiornika przetłaczając ją przy pomocy sprężonego powietrza (o ciśnieniu do 3 atm) do prasy filtracyjnej. Roztwór wyciekający z filtra usuwa się do ścieków (zawiera on ok. 50 g/l Na_2SO_4 i NaCl łącznie). Osad na filtrze przemywa się ciepłą wodą do minimalnej zawartości jonu Cl^- i następnie przedmuchem sprężonego powietrza obniża się jego wilgotność.

Wilgotny osad przewozi się w pojemnikach wykorzystując go jako wsad w produkcji cynku elektrolitycznego. W tym celu rozpuszcza się go w kwaśnym elektrolicie spływającym z wanien aż do uzyskania neutralnego roztworu, po czym przyłącza się do produkcyjnych, neutralnych roztworów w fazie przed oczyszczaniem od kadmu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób obróbki roztworów odpadowych zawierających sole cynku, zwłaszcza roztworów powstających w procesie produkcji kadmu na drodze hydrometalurgicznej, obejmujący alkalizację roztworu pocementacyjnego, który zawiera siarczany i chlorki cynku oraz kadmu, **znamienny tym**, że otrzymaną mieszaninę roztworów pocementacyjnego i alkalicznego ogrzewa się w zbiorniku ciśnieniowym do temperatury powyżej 125°C, przy czym pH mieszaniny koryguje się dodatkiem NaOH do wartości 9,0–9,2, zaś powstający osad przemywa się wodą.