



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C25C 1/16

Zgłoszono: 29.09.79 (P. 218658)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 28.07.80

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1982

Twórcy wynalazku: Leon Forner, Henryk Jurczyk

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

Sposób bezodpadowego usuwania magnezu w procesie elektrolizy cynku

Przedmiotem wynalazku jest sposób bezodpadowej przeróbki elektrolitu o obniżonej zawartości cynku, który stanowi produkt odpadowy w procesie elektrolizy cynku.

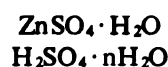
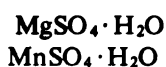
W znanych technologiach, prażona blenda cynkowa, stanowiąca surowiec w procesie produkcji cynku elektrolitycznego, zawiera w zależności od pochodzenia od 1 do 3% tlenku magnezu. W trakcie ługowania, praktycznie 50% zawartego w blendzie magnezu przechodzi do roztworu i stanowi niepożądany komponent elektrolitu (zmniejsza zawartość cynku, zwiększa oporność elektrolitu).

Niekorzystny wpływ magnezu na przebieg hydrometalurgicznego procesu produkcji cynku, a zwłaszcza na pogorszenie wskaźników techniczno-ekonomicznych elektrolizy cynku jest podstawowym powodem stosowania systematycznego usuwania części odcynkowanego elektrolitu dla utrzymania dopuszczalnego stężenia magnezu w granicach 20 do 25 g/l. Żaden ze znanych sposobów oczyszczania roztworów siarczanu cynku nie umożliwia jednak usunięcia magnezu z elektrolitu.

Celem zmniejszenia strat cynku prowadzi się głębokie odcynkowanie elektrolitu do zawartości cynku 15 do 20 g/l. Odcynkowany elektrolit zawierający ponadto 150 do 155 g/l kwasu siarkowego oraz 2,0 do 2,4 g/l manganu pompowany jest na zwał. Powyższa metoda usuwania magnezu ma szereg wad a przede wszystkim wiąże się z wysokimi stratami cynku i kwasu siarkowego, dodatkowo zaś powoduje zanieczyszczenie środowiska naturalnego.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie niedogodności znanych rozwiązań, a w szczególności eliminacja strat metali i kwasu siarkowego zawartych w elektrolicie. Niemniej ważnym zadaniem wynalazku jest wyeliminowanie zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Dla osiągnięcia wytyczonego celu postawiono zadanie techniczne, polegające na opracowaniu nowej, bezodpadowej metody usuwania magnezu w procesie elektrolizy cynku. W procesie według wynalazku, elektrolit odpadowy z elektrolizy cynku poddaje się we wstępnej fazie zagęszczeniu. W miarę wzrostu stężenia kwasu siarkowego w roztworze maleje rozpuszczalność siarczanów osiągając optimum przy stężeniu kwasu siarkowego w zakresie 50–60%.

Przez filtrację lub wirowanie uzyskuje się rozdzielenie na fazę ciekłą zawierającą ok. 40–60% pierwotnej ilości kwasu siarkowego i fazę stałą składającą się z jednowodnych siarczanów magnezu, cynku i manganu z zaokludowaną resztą kwasu siarkowego. Chlorki zawarte w elektrolicie ulegają rozkładowi a kwas solny jest desorbowany. Otrzymana faza ciekła zostaje zwracana do procesu ługowania blendy cynkowej, zaś faza stała zawiera:



W następnym etapie produkt stały poddany zostaje procesowi prażenia w temperaturach powyżej 850°C, korzystnie 880–920°C z dodatkiem reduktora. Proces prażenia prowadzi się korzystnie w aparacie fluidyzacyjnym przy niewielkim nadmiarze powietrza, stosując siarkę elementarną. W efekcie stały produkt prażenia zawiera: MgSO_4 , ZnO i MnO , zaś produkt gazowy: SO_2 , N_2 , O_2 oraz H_2O .

Gaz ten ochłodzony do temperatury $280 \pm 10^\circ\text{C}$ kierowany jest do fabryki kwasu siarkowego lub siekłego SO_2 . Gorący produkt prażenia zostaje szybko schłodzony przez wypuszczenie do roztworu z płukania nierozpuszczalnych składników. Jest to konieczne dla uniknięcia utlenienia MnO lub MnO_2 . Ilość roztworu używanego do ługowania ogranicza się tak, aby stężenie rozpuszczalnego MgSO_4 wynosiło ponad 350 g/l. W części nierozpuszczalnej pozostają ZnO i MnO . Rozdzielenie osadu od roztworu następuje przez filtrację. Przemywanie osadu odbywa się również na filtrze, a popłuczyny kierowane są do ługowania prażywa. Wilgotny osad, zawierający cynk i mangan stanowi dodatek do wsadu przy ługowaniu blendy cynkowej. Roztwór MgSO_4 przerabiany jest znanymi metodami na przykład metodą ciśnieniową.

Sposób według wynalazku przedstawiono poniżej w przykładzie wykonania.

W procesie ługowania 270 ton/dobę prażonej blendy cynkowej trafia do elektrolitu 3560 kg magnezu. Utrzymanie dopuszczalnego stężenia Mg w elektrolicie wiąże się z koniecznością codobowego usuwania 90 m³ elektrolitu. Zawiera on, po odcynkowaniu, cynk w ilości 20 g/l, magnez 20 g/l, mangan 2 g/l oraz H_2SO_4 w ilości 150 g/l. Zateżnianie elektrolitu odpadowego prowadzi się znanymi metodami np. przy pomocy wyparki z zanurzonym palnikiem gazowym aż do uzyskania 55% stężenia wolnego H_2SO_4 . Przy tym stężeniu zawartość cynku w roztworze wynosi 0,1 g/l, magnezu 0,75 g/l a manganu ślady.

Przez wirowanie uzyskuje się rozdzielenie na fazę ciekłą, zawierającą roztwór kwasu siarkowego i fazę stałą składającą się z jednowodnych siarczanów magnezu, cynku i manganu z zaokludowaną resztą kwasu siarkowego. Faza ciekła (45% H_2SO_4) zwracana jest do ługowania blendy. Faza stała zawierająca 109,5 kg $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 54,5 kg $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 6,2 kg $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 83,5 kg N_2SO_4 i 68,3 kg H_2O poddana zostaje procesowi prażenia w piecu fluidyzacyjnym, w temperaturze $900 \pm 20^\circ\text{C}$. Ciepło potrzebne do rozkładu siarczanów uzyskuje się ze spalania siarki, przy niewielkim nadmiarze powietrza. Warstwę fluidyzacyjną stanowią produkty prażenia o granulacji 100–150 μm .

Stały produkt prażenia stanowią MgSO_4 77,7%, ZnO –20,2% oraz MnO w ilości 2,1%. Gaz powstający w tym procesie zawiera: 20–22% obj. SO_2 , 75–74% obj. N_2 , 5–4% obj. O_2 oraz 125–135 g H_2O w 1 Nm³ gazu suchego. Gaz ten, po ochłodzeniu do temperatury $280 \pm 10^\circ\text{C}$, kierowany jest do fabryki kwasu siarkowego. Gorący, stały produkt prażenia poddaje się ługowaniu, przy czym ilość roztworu wodnego używanego do ługowania wynosi 2 m³ na 1 tonę prażywa. Dzięki temu stężenie rozpuszczalnego MgSO_4 wynosi 380 g/l. Część nierozpuszczalną stanowią ZnO i MnO .

Rozdzielenie osadu od roztworu MgSO_4 następuje przez filtrację. Przemywanie osadu odbywa się również na filtrze a popłuczyny kierowane są do ługowania. Wilgotny osad zawierający 70% Zn i 7% Mn zwracany jest do procesu ługowania blendy. Roztwór MgSO_4 przenosi się do jednego z dwóch zbiorników ciśnieniowych gdzie ostrą parą jest ogrzewany do temperatury 210°C (ciśnienie końcowe 20 atm.). W wyniku ogrzewania wypada $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gdyż rozpuszczalność w tej temperaturze jest poniżej 15 g/dm³. Po przetrzymaniu zawiesiny w tej temperaturze ok. 1 godzinę, upuszcza się do pośredniego zbiornika ciśnieniowego-rozprężacza roztwór sponad zdekantowanego osadu z takim wyliczeniem, aby pozostało około 1,37 m³ na 1 t MgSO_4 .

Roztwór w rozprężaczu ochładza się przez rozprężanie a uchodząca para służy do podgrzewania roztworu w drugim zbiorniku. Również ciecz pozostała w zbiorniku-reaktorze rozpręża się wykorzystując uchodzącą parę. Rozprężony roztwór przenosi się do zbiornika, do którego podaje się powietrze. Pierwotnie wykrystalizowany $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się i następnie wykrystalizowuje jako sześć- i siedmiowodny MgSO_4 . Produkt po oziębieniu do około 35°C jest sypki — suchy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób bezodpadowego usuwania magnezu w procesie elektrolizy cynku, obejmujący usuwanie części odcynkowanego elektrolitu, **znamienny tym**, że elektrolit odpadowy zagęszcza się do uzyskania stężenia kwasu siarkowego w zakresie 50–60%, następnie po rozdzieleniu faz, faza ciekła zwracana jest do ługowania blendy, zaś fazę stałą praży się z dodatkiem reduktora w temperaturze powyżej 850°C , korzystnie 880 do 920°C , po czym gazowy produkt prażenia przerabia się znanymi metodami, zaś produkt stały ługuje się do uzyskania stężenia siarczanu magnezowego powyżej 350 g/l a po rozdzieleniu faz, osad zwracany jest do ługowania blendy, zaś faza ciekła przerabiana jest znanymi metodami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prażenia prowadzi się przy niewielkim nadmiarze powietrza, w aparacie fluidyzacyjnym stosując dotatek siarki elementarnej.

Pracownia Poligraficzna UP PRL. Nakład 120 egz.

Cena 100 zł