

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

82561

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 40c, 1/00

Zgłoszono: 17.05.1972 (P. 155436)

Pierwszeństwo: _____

MKP C22d 1/00

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Twórcy wynalazku: Zygmunt Morys, Jerzy Szulc, Jan Nosel, Franciszek Czuba,
Antoni Król

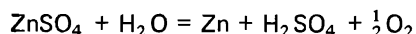
Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Cynkowe „Szopienice”,
Katowice (Polska)

Sposób regulacji zawartości manganu w roztworach obiegowych w zakładach elektrolizy cynku

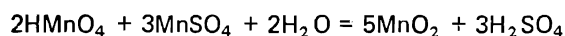
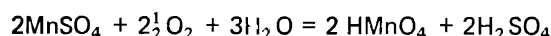
Przedmiotem wynalazku jest sposób regulacji zawartości manganu w roztworach obiegowych w zakładach elektrolizy cynku.

W wodnym roztworze siarczanu cynku występuje mangan dwuwartościowy w postaci siarczanu manganowego, który spełnia znaczną rolę w procesie anodowym. Związek ten praktycznie nieszkodliwy w procesie katodowym, spełnia dodatnie zadanie w procesie anodowym.

Wydzielający się na anodzie ołowianej tlen atomowy według reakcji:



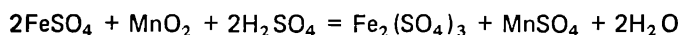
wiązany jest przez jony manganu dwuwartościowego, przy jednoczesnym utlenianiu tych jonów do manganu czterowartościowego według następujących reakcji:



Reakcja ostatnia ma zasadnicze znaczenie praktyczne, gdyż dwutlenek manganu przez osadzenie się na anodzie ołowianej zabezpiecza ją przed korozją i przechodzeniem jonów ołowiu do elektrolitu.

Poza tym, dwutlenek manganu wiąże jony ołowiu znajdujące się w elektrolicie powodując ich przejście do szlamu, co ma decydujący wpływ na jakość cynku elektrolitycznego. Ponadto dostateczna ilość siarczanu manganu zabezpiecza przed nadmiernym zakwaszeniem atmosfery w halach elektrolizy. Siarczan manganu bowiem wiąże wydzielający się z powierzchni anody tlen co zapobiega gwałtownemu wydzielaniu się pęcherzyków tlenu i unoszeniu przez nie mgieł kwasu siarkowego. Stwierdzono w praktyce iż z opisanych względów zawartość siarczanu manganu w płynie oczyszczonym nie powinna być niższa od $2,0 \text{ g/dcm}^3$ a najkorzystniej jest utrzymać zawartość siarczanu manganu w granicach od 2 g/dcm^3 do 4 g/dcm^3 .

Podstawowym źródłem wzbogacania elektrolitu w mangan jest jego dodatek do procesu ługowania próżnych surowców cynkonośnych, celem utlenienia żelaza dwuwartościowego według reakcji:



W wyniku tej reakcji żelazo dwuwartościowe redukuje dwutlenek manganu i do roztworu mangan przechodzi w postaci siarczanu manganowego.

W procesie tym, jak to wynika z podanej reakcji, ilość manganu dwuwartościowego przechodzącego do roztworu, zależy wyłącznie od zawartości żelaza dwuwartościowego w przerabianym prażonym surowcu cynkonośnym. W przypadku zatem przerobu surowców cynkonośnych o niskiej zawartości żelaza dwuwartościowego, maleje stężenie żelaza dwuwartościowego w gęstwie i równowaga manganu w obiegu płynowym elektrolizy zostaje zachwiana.

W procesie anodowym zachodzi bowiem utlenienie manganu dwuwartościowego do manganu czterowartościowego a powstający szlam dwutlenku manganu częściowo przylega do anody, częściowo opada na dno wanny, pozostała zaś jego część opuszcza środowisko reakcji wraz z elektrolitem.

W związku z tym zachodzi konieczność stałego uzupełniania obiegu elektrolizy w sole manganu dwuwartościowego.

Znane i stosowane są następujące sposoby uzupełniania obiegu w mangan:

- poprzez dodatek piroluzytu lub szlamu manganowego do procesu ługowania celem utlenienia żelaza dwuwartościowego zawartego w przerabianym prażonym surowcu cynkonośnym.

- poprzez redukcję nadmiaru piroluzytu dodatkiem siarczanu żelazawego i cynku metalicznego w procesie ługowania grubych nierozpuszczonych frakcji wydzielonych z gęstw po ługowaniu głównym.

- poprzez rozpuszczanie złomu żelaza w kwasie siarkowym i dozowanie otrzymanego w ten sposób roztworu siarczanu żelazawego do gęstw w procesie ługowania prażonych surowców cynkonośnych.

Przytoczone, znane metody nie zapewniają jednak utrzymania stężenia manganu na wymaganym poziomie, nawet, w przypadku przerobu prażonych surowców cynkonośnych o wystarczającej ilości żelaza, co w konsekwencji powoduje okresowe zaburzenia w procesie elektrolitycznego uzyskiwania cynku.

Jeszcze większe trudności w prawidłowym prowadzeniu procesu elektrolizy cynku powstają przy przerobie nisko żelazistych prażonych surowców cynkonośnych ze względu na brak sposobu regulowania stężenia manganu dwuwartościowego w obiegu niezależnie od zawartości żelaza dwuwartościowego w przerabianym surowcu.

Zachodziła zatem potrzeba opracowania sposobu regulacji zawartości manganu w obiegu elektrolizy cynku niezależnego od zawartości żelaza dwuwartościowego w przerabianym surowcu.

Wytyczone zadanie zostało rozwiązane w ten sposób, że dwutlenek manganu zawarty w rudzie manganowej lub w szlamie manganowym z wanien elektrolitycznych przeprowadza się w związek chemiczny łatwo rozpuszczalny w kwasie siarkowym i tak otrzymany roztwór siarczanu manganu dozuje się w wyliczonych ilościach do obiegu.

Redukcję dwutlenku manganowego do tlenku manganowego przeprowadza się w płaskich pojemnikach redukcyjnych wykonanych z ceramicznego materiału karborundowego na wiązaniu azotkowym umieszczonych w piecu redukcyjnym. Zredukowaną rudę manganową lub szlam manganowy ługuje się w kwasie siarkowym lub elektrolicie zwrotnym.

W czasie prób nad wynalazkiem stwierdzono konieczność poddania otrzymanego roztworu procesowi oczyszczania od szkodliwych zanieczyszczeń. Z tego względu roztwór kieruje się do obiegu głównego poprzez dozowanie proporcjonalnych ilości do ługowników prażonych surowców cynkonośnych w czasie ługowania wykorzystując w ten sposób reakcje hydrolitycznego wytrącania zanieczyszczeń grupy żelaza jak arsen, antymon i german. Sposób według wynalazku omówiono bliżej w przykładzie.

P r z y k ł a d: 3240 kg rudy manganowej o zawartości wagowo 11,2% wody i 41,3% manganu miesza się w 410 kg węgla a następnie przeprowadza się redukcję w pojemnikach redukcyjnych umieszczonych w komorach pieca ogrzewanego gazem. Redukcję przeprowadza się w temperaturze 880°C do 920°C przez okres 220 minut.

Zredukowaną rudę poddaje się ługowaniu w elektrolicie obiegowym o zawartości około 127 g/dcm³ kwasu siarkowego. Ługowanie przeprowadza się w temperaturze od 55°C do 60°C przez okres 4 godzin. W wyniku ługowania otrzymuje się 32 m³ roztworu o zawartości 34,8 g/dcm³ manganu. Uzyskuje się więc roztwór zawierający łącznie 1114 kg manganu w postaci MnSO₄. Wprowadzenie tej ilości manganu do 2000 m³ neutralnego roztworu siarczanu cynku podwyższa zawartość manganu z 0,98 do 1,52 g/dcm³. Dla uzyskaniażądanego stężenia manganu w wodnym roztworze siarczanu cynku dozuje się odpowiednio dalsze ilości roztworów manganu do obiegu.

Sposób regulacji zawartości manganu w obiegu elektrolizy cynku według wynalazku poprawia jakość cynku elektrolitycznego, poprawia wskaźnik wykorzystania rudy i szlamu manganowego oraz poprawia warunki pracy poprzez obniżenie zakwaszenia atmosfery w halach elektrolizy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regulacji zawartości manganu w roztworach obiegowych w zakładach elektrolizy cynku, **z n a m i e n n y t y m**, że roztwór siarczanu manganowego o znanym stężeniu otrzymuje się przez ługowanie w roztworze kwasu siarkowego zredukowanej rudy manganowej lub zredukowanego szlamu manganowego z wanien elektrolitycznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **z n a m i e n n y t y m**, że otrzymany roztwór siarczanu manganowego dozuje się do obiegu głównego poprzez ługowniki prażonych surowców cynkonośnych w takich ilościach aby stosunek zawartości manganu do cynku wynosił wagowo jak 1 do 40.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **z n a m i e n n y t y m**, że redukcję dwutlenku manganowego do tlenku manganowego przeprowadza się w płaskich pojemnikach redukcyjnych z ceramicznego materiału karborundowego na wiązaniu azotkowym.