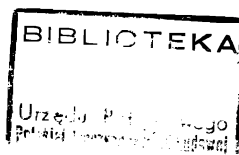


15 czerwca 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



COlg 9/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9895.

Kl. 12 n. 6.

12m, 9/06

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy.)

Sposób otrzymywania soli cynkowych.

Zgłoszono 22 września 1927 r.

Udzielono 21 stycznia 1929 r.

Pierwszeństwo: 7 października 1926 r. (Niemcy).

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania soli cynkowych z ługów, zawierających siarczan sodowy i cynkowy i otrzymywanych np. z odpadków z prażenia błyszczów, zawierających cynk, albo przy fabrykacji litoponu. Przeróbka błyszczów, zawierających miedź i cynk, odbywa się wogóle dotychczas w ten sposób, że błyszczce te po przeprażeniu poddaje się prażeniu chlorującemu, poczem przeprowadzoną w ten sposób w stan rozpuszczalny miedź wytrąca się z ługów w postaci miedzi cementowej przez cementowanie zapomocą żelaza. Soli cynkowych, zawartych jeszcze w tych ługach, dotychczas nie wydobywano, ponieważ nie było w tym celu sposobu, dającego dobre wy-

niki pod względem technicznym i gospodarczym.

Głębsze badania wykazały, że z ługów, zawierających siarczan sodu i siarczan cynku i uwolnionych uprzednio od innych składników, można otrzymywać siarczan cynku w stanie czystym z dużą wydajnością.

Wykryto mianowicie, że stężenie ługów można tak dobrać, że po ostygnięciu, zamiast zawsze dotychczas otrzymywanych podwójnych soli cynkowo-sodowo-siarczanowych, wydziela się czysty siarczan cynku, natomiast siarczan sodowy pozostaje w roztworze. Istnieje więc dotychczas nieznaną możliwość wydzielania osobno siarczanu cynkowego, pod warunkiem, że zawartość

siarczanu sodowego w roztworze nie przekroczy ilości, odpowiadającej jego rozpuszczalności w wodzie w obecności siarczanu cynkowego. W ogólności okazało się, że zawartość siarczanu sodowego w 1 kg ługu nie powinna przekraczać $\frac{1}{2}$ mola.

Ługi rozcieńczone, a więc ubogie w siarczan sodowy, można przerabiać w myśl wynalazku, np. zatażając je aż do otrzymania wyżej wymienionego stężenia siarczanu sodowego (np. 1 mol siarczanu sodowego w 1 kg ługu) i oziębiając je następnie do temperatury wymrażania siarczanu cynkowego, np. poniżej 15°C.

Jeśli stężenie ługów posunąć poza granicę, odpowiadającą zawartości $\frac{1}{2}$ mola siarczanu sodowego w 1 kg ługu, to przy stopniowym studzeniu wytrąca się najprzód podwójna sól siarczanu cynku i siarczanu sodu, aż do chwili osiągnięcia pożądanego stężenia siarczanu sodowego. Optimum wydzielania się soli podwójnej leży, jak stwierdzono, w temperaturze od 40° do 60°C, a szczególnie około 50°C. Następnie po oddzieleniu soli podwójnej, otrzymuje się przez wymrażanie główne ilości siarczanu cynku w stanie wolnym od siarczanu sodowego. Odbywa się to korzystnie przez ochładzanie poniżej 20°C, a w szczególności od temperatury około 10°C. Stwierdzono bowiem, iż w temperaturze około 10°C leży maximum rozpuszczalności siarczanu sodowego w obecności siarczanu cynkowego.

W obu przypadkach ługi pokrystaliczne, a w drugim i wydzieloną sól podwójną można ponownie wprowadzić do procesu.

Dalsze badania wykazały, że z ługów, zawierających siarczan sodowy i cynkowy, można korzystnie otrzymywać ten ostatni przez zadanie ługów kwasem siarkowym i następnie wydzielenia siarczanu cynkowego przez odparowanie. W tym celu np. do ługu dodaje się ilość kwasu siarkowego, potrzebną do przeprowadzenia

zawartego w tym ługu siarczanu sodowego w dwusiarczan. Okazało się przytem korzystnem stosowanie nadmiaru kwasu siarkowego, np. nadmiaru, wynoszącego więcej, niż 10%, a nawet, np. około 20%. Z korzyścią można przytem stosować odługowiny, zawierające kwas siarkowy, np. odługowiny, stanowiące produkt końcowy przy elektrolizie siarczanu cynkowego, otrzymanego sposobem według niniejszego wynalazku.

Przy przeróbce ługu, zawierającego w litrze np. około 300 g siarczanu cynkowego i około 120 g siarczanu sodowego, przez dodanie odpowiedniej ilości kwasu siarkowego i odparowanie aż do 60% objętości pierwotnej ługu, zakwaszonego kwasem siarkowym, udaje się wydzielić w postaci jednowodzianu w stanie czystym około połowy znajdującego się tam cynku. Zbyt daleko posuniętego odparowywania należy unikać, ponieważ po przekroczeniu pewnej granicy stężenia zaczyna się również wydzielać i siarczan sodowy. Ług pokrystaliczny, złożony z kwasu siarkowego, można z korzyścią wprowadzać ponownie do procesu przy obróbce prażonej chlorującą prażonki z piryty, zawierającej cynk, np. przez wprowadzenie jej do procesu odmiedziowania ługów.

Sposób według wynalazku stosuje się do otrzymywania soli cynkowych z zawierającej cynk prażonki pirytovej, jak następuje.

Prażonkę, wyprażoną w zwykły sposób chlorującą, ługuje się i otrzymywany ług, zawierający chlorek miedzi, siarczan cynku i siarczan sodowy, przerabia się dalej, w myśl wynalazku, po uwolnieniu od miedzi i innych domieszek, np. żelaza.

Stężenie ługu, otrzymanego przez wyługowanie prażonej chlorującą prażonki i uwolnionego od miedzi, odpowiada praktycznie stanowi nasycenia solą glauberską, natomiast zawartość siarczanu cynku w tym roztworze jest stosunkowo mała. W

praktyce postępuje się, jak niżej. Przy możliwie niskich temperaturach wymraża się główną ilość soli glauberskiej i roztwór stosuje się następnie do wylugowania dalszych ilości prażonki. Ten obieg kołowy ługu prowadzi się aż do prawie całkowitego nasycenia go siarczanem cynku, co się osiąga po 3—4-rokrotnem powtórzeniu procesu. Taki sposób pracy jest bardzo korzystny, ponieważ pozwala uniknąć stężania rozcieńczonego roztworu siarczanu cynkowego przez odparowywanie.

Ług, wzbogacony w siarczan cynku w procesie kołowym, uwalnia się następnie od zanieczyszczeń, np. w ten sposób, że ślady miedzi cementuje się zapomocą cynku, zaś takie zanieczyszczenia, jak żelazo i kobalt, usuwa się zwykłymi środkami, np. wapnem i chlorkiem wapna. Otrzymany roztwór siarczanu sodowego i cynkowego przerabia się na czysty siarczan cynkowy sposobem, opisanym na wstępie. Wydajność sposobu według wynalazku (nie licząc ilości otrzymywanych przy przeróbce popiółczyn) wynosi 90% i więcej cynku, zawartego w użytej prażonce pirytowej, 96—98% miedzi oraz 95% soli glauberskiej.

Przykład I. Tonnę prażonej chlorująco prażonki pirytowej (zawierającej 2,5% Cu i 2,5% Zn) ługuje się w 1 m³ wody i rozcieńczonego kwasu siarkowego; pozostałość jest wolna od cynku i zawiera jeszcze około 0,06% Cu, poczem ług zadaje się 100—150 kg miedzi cementowej w celu strącenia miedzi w postaci chlorku miedziawego. Roztwór, możliwie dokładnie uwolniony od miedzi, stosuje się do ługowania nowego ładunku prażonki, a otrzymany ług ponownie się uwalnia od miedzi. Po drugiem odmiedziowaniu roztwór jest tak wzbogacony w siarczan sodowy, iż przy ochłodzeniu do około +5°C z jednego metra sześciennego krystalizuje około 200 kg soli glauberskiej. Proces ługowania prażonki, usuwania miedzi i wymrażania soli

glauberskiej powtarza się dopóty, aż zawartość siarczanu cynkowego w roztworze wyniesie około 400 g w litrze, poczem zawarte jeszcze w roztworze tym zanieczyszczenia strąca się pyłkiem cynkowym i wapnem i oczyszczony roztwór, zawierający około 400 g siarczanu cynkowego i 70 g siarczanu sodowego w litrze, stęży się przez odparowywanie aż do zawartości około 80 g siarczanu sodowego w litrze. Po ochłodzeniu do temperatury około 10°C z jednego metra sześciennego ługu krystalizuje około 160 kg czystego siarczanu cynkowego. Ług pokrystaliczny odprowadza się celem wykryształizowania soli glauberskiej, przyczem nadmiar soli glauberskiej wymraża się przy —5°C tak, iż ponownie otrzymuje się roztwór, zawierający 400 g siarczanu cynkowego i 70 kg siarczanu sodowego w litrze.

Przykład II. Ług, otrzymany według przykładu I, wzbogacony siarczanem cynku i oczyszczony, stęży się aż do zawartości 620 g siarczanu cynkowego w litrze. Przez ochłodzenie do 40—60°C wydzieli się 44 g siarczanu sodowego na litr w postaci 115 g podwójnej soli sodowo-cynkowo-siarczanowej. Po oziębieniu ługu pokrystalicznego do +10° C otrzymuje się czysty siarczan cynku w ilości 230 kg z każdego metra sześciennego ługu. Sól podwójną dodaje się przed krystalizacją soli glauberskiej, w ten sposób się ją rozczepia; ług pokrystaliczny po wykryształizowaniu siarczanu cynkowego odparowuje się ze świeżym ługiem.

Przykład III. Ługi otrzymane według przykładu I z prażonek pirytowych po oczyszczeniu odpowiednio się stęży, np. tak, żeby zawierały w litrze 300 g siarczanu cynkowego i 120 g siarczanu sodowego. Na każdy metr sześcienny tego ługu dodaje się 130 kg kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 60° Bé i odparowuje do objętości 600 litrów. Podczas odparowywania wydzieli się okragło 165 kg siarczanu cyn-

kowego w postaci jednowodzianu. Ług pokryształiczny, złożony z kwasu siarkowego, zużytkowuje się przy redukcji chlorku miedziowego na chlorek miedziawy przy pomocy miedzi cementowej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania soli cynkowych z ługów, zawierających siarczan cynkowy i sodowy, znamienny tem, że ługi doprowadza się do takiego stężenia, iż przy ochłodzeniu ich siarczan sodowy pozostaje w roztworze, t. j. np. do zawartości siarczanu sodowego nieprzekraczającej $\frac{1}{2}$ mola tego związku w litrze ługu, poczem siarczan cynkowy można otrzymać przez wymrożenie, np. oziębiając ług poniżej 20°C, a nawet do temperatury około 10°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ługi o wyższym stężeniu siarczanu sodowego uwalnia się najprzód od niepożądanego nadmiaru tego związku przez wydzielenie podwójnej soli sodowo-cynkowo-siarczanowej przez umiarkowane chłodzenie do temperatury 60—40°C, poczem przez oziębienie do temperatury wymrażania otrzymuje się siarczan cynkowy w stanie czystym.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że ługi, zawierające siarczan cynkowy i sodowy, zadaje się kwasem siarkowym, najlepiej w ilości nieco większej, niż ilość, niezbędna do przeprowadzenia obecnego siarczanu sodowego

w dwusiarczan, poczem po odparowaniu do odpowiedniego stopnia stężenia wydzieła się siarczan cynkowy w postaci jednowodzianu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że ługi, zawierające przeważnie siarczan sodowy, najprzód przez wymrażanie uwalnia się od głównej ilości siarczanu sodowego, poczem, w razie potrzeby, po uprzednim wzbogaceniu w siarczan cynkowy, poddaje się dalszej przeróbce według zastrz. 1 i 2.

5. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1—4, do przeróbki ługów otrzymywanych przez wylugowanie prażonych chlorująco prażonek pirytowych po usunięciu z nich miedzi, a, w razie potrzeby, i innych domieszek, np. żelaza.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem, że ługi, otrzymane przez ekstrakcję prażonych chlorująco prażonek, zawierające przeważnie siarczan sodowy, po usunięciu z nich miedzi uwalnia się przez wymrożenie od głównej ilości siarczanu sodowego, poczem stosuje się je do ługowania nowych ilości prażonki i proces ten powtarza się korzystnie aż do otrzymania ługu, mocno nasyconego siarczanem cynkowym.

Metallbank
und Metallurgische
Gesellschaft
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Brokman.
rzecznik patentowy.

