

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

56764

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 01.X.1966 (P 116 697)

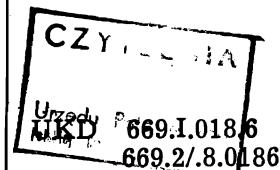
Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 25.II.1969

Kl. 40 a, 61/00

MKP C 22 b

61/00



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Irena Pająk, mgr inż. Anna Bojanowska, mgr inż. Stefan Zieliński

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice-Wielowiec (Polska)

## Sposób otrzymywania metalicznego indu, cyny i innych metali z ołowiu zwłaszcza z ołowiu otrzymanego w procesie rektyfikacji cynku lub z półproduktów powstałych przy otrzymywaniu cynku i ołowiu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku indu, cyny i innych metali metodą hydrometalurgiczną zwłaszcza z ołowiu otrzymanego w procesie rektyfikacji cynku, poprzez: — utlenianie indu, cyny i innych metali zawartych w ołowiu, — przemycanie wodą otrzymanych zgarów (żużli) porafinacyjnych, — rozpuszczenie szlamów pozostałych z wymywania zgarów rafinacyjnych, — oczyszczenie otrzymanego roztworu, — cementację z roztworu indu i stapianie otrzymanej gąbki indu.

W rudach cynkowo-ołowiowych występuje ind w ilości około 0,001% wagowych. W procesach technologicznych przerobu rud cynkowo-ołowiowych na cynk i ołów następuje wzbogacenie w ind niektórych odpadów, półproduktów lub produktów na przykład szlamów z elektrolizy cynku, niektórych żużli w procesach hutniczych, ołowiu z procesu Dörschle'a, cynku z muflowych pieców destylacyjnych.

Przerób cynku uzyskanego w muflowych piecach destylacyjnych w piecach rektyfikacyjnych typu New-Jersey powoduje dalszą koncentrację indu zwłaszcza w ołowiu oddzielonym od cynku w tym procesie. W zasadzie zwykle proces koncentracji indu polega na wydzieleniu ołowiu z surowców zawierających ind, ponieważ ołów jest ośrodkiem w którym gromadzi się przeważającą ilość indu. Jeżeli więc przerabiany surowiec zawiera mało ołowiu to korzystnie jest go wzbogacić tlenkiem ołowiu przed procesem przeróbki na cynk

2

z odzyskiem w końcowej fazie metalicznego ołowiu. Z ołowiu i innych koncentratów metalicznych i niemetalicznych można uzyskać ind przez ich kolejną przeróbkę na drodze ogniowej, hydrometalurgicznej lub elektrolitycznej.

Znany dotychczas sposób otrzymywania indu polega na tym, że ołów zawierający ind poddaje się elektorafinacji w kąpeli amidosulfonowej lub fluorokrzemowej podczas której następuje oddzielenie zanieczyszczeń od ołowiu. Kąpiel zawiera około 100 g/l wolnego kwasu, około 80 g/l ołowiu oraz dodatki poprawiające powierzchnię katod. Zanieczyszczenia częściowo przechodzą do elektrolitu, a częściowo pozostają w szlamie anodowym, zaś czysty rafinowany ołów osadza się na katodzie.

Do zanieczyszczeń pozostających głównie w szlamie anodowym należy także ind. Koniecznym jednak warunkiem pozostania indu w szlamie jest obecność antymonu od 0,3 do 1% wagowego Sb w ołowiu poddawany rafinacji. Antymon zapobiega bowiem przechodzeniu indu do elektrolitu. Zebrany szlam poddaje się następnie prażeniu ze stężonym kwasem siarkowym w temperaturze około 300°C. Prażonkę ługuje się wodą i oddziela roztwór od osadu.

Podczas ługowania ind przechodzi do roztworu razem z miedzią i małą zawartością arsenu. Z roztworu ind zostaje wydzielony przez cementację cynkiem lub aluminium. Surową gąbkę indu zbiera się, prasuje, topi i odlewa w anody. Anody

poddaje się następnie elektrolitycznej rafinacji w kąpeli siarczanowej lub chlorkowej. Otrzymuje się w ten sposób katody z czystego indu, które stapia się pod wodorotlenkiem sodowym i odlewa w prety.

Wadą tego sposobu odzysku indu z ołowiu jest fakt, że cynk znajdujący się w ołowiu przechodzi do roztworu tworząc amidosulfoniany lub fluorkrzemiany cynku, które krystalizują na katodzie i powodują zwiększenie napięcia na wannie elektrolitycznej. Powłoka tych związków cynku pokrywająca katodę powoduje także zwiększenie oporu, że ołów prawie się nie wydziela z elektrolitu i następuje znaczne podwyższenie temperatury elektrolitu służącego do elektrorafinacji ołowiu.

Niedogodnością jest także konieczna zawartość antymonu, ponieważ w przypadku braku antymonu w ołowiu ind przechodzi do elektrolitu skąd dodatkowo trzeba go wydzielać. Poza tym w praktyce okazało się, że ługowanie szlamów anodowych kwasem siarkowym powoduje także przejście do roztworu wraz z indem częściowo ołowiu, którego trzeba usuwać następnie z roztworu.

Dotychczas także znany sposób otrzymywania indu z metalicznego ołowiu polega na tym, że ołów stapia się w metalowym kotle i podgrzewa do temperatury od 400 do 500°C, po czym z powierzchni ołowiu usuwa się metaliczne zgazy cynku i następnie prowadzi się rafinację ołowiu solami w sposób dwustopniowy. W pierwszym stopniu rafinacji dla związania pozostałych ilości cynku zawartego w ołowiu do kotła dodaje się porcjami techniczny wodorotlenek sodowy lub potasowy w ilości od 5 do 20 kg na jedną tonę ołowiu w zależności od zawartości cynku w rafinowanym ołowiu.

Po jednogodzinnym mieszaniu kąpeli metalowej o temperaturze od 400 do 500°C zbiera się pierwszy żużel zawierający nieznaczną ilość indu, z którego nie odzyskuje się tego metalu.

Z kolei na kąpiel ołowiu kieruje się nową porcją wodorotlenku sodowego lub potasowego z dodatkiem azotanu sodowego lub azotanu potasowego. Całkowite zużycie wodorotlenku sodowego lub potasowego w obu stopniach rafinacji wynosi średnio od 5 do 10% wagowych w stosunku do ołowiu a azotanu sodowego lub potasowego około 3% wagowych.

Kąpiel ołowiu w drugim stopniu rafinacji miesza się mieszałem do momentu zabarwienia żużla na kolor czerwono-brązowy pochodzący od tlenków ołowiu, przy czym średnio czas mieszania wynosi około dwie godziny. Żużel z drugiego stopnia rafinacji ściąga się z kąpeli metalowej a czysty ołów odlewa się w płyty. Zawartość indu w żużlu jest od 10 do 15 razy większa niż w nierafinowanym ołowiu. Żużel bogaty w ind przerabia się metodą hydrometalurgiczną, przy czym w pierwszej fazie żużel wymywa się w zbiorniku wodą zachowując stosunek żużla do wody jak 1:10.

Wymywanie żużla wodą ma na celu usunięcie nadmiaru wodorotlenku sodowego lub potasowego oraz wstępne oczyszczenie indu od cyny, przy czym operacje wymywania stosuje się dwukrotnie. Wymyty szlam zawierający około 20% wagowych indu

przenosi się do ługownika dodając wodę i kwas siarkowy w takiej ilości, aby jego stężenie po ługowaniu wynosiło 200 g/l. Ługowanie prowadzi się w kwasie siarkowym przy temperaturze do 90°C w czasie jednej godziny mieszając ciągle roztwór.

Po ochłodzeniu roztworu do temperatury pokojowej do reaktora wprowadza się roztwór siarczku sodu w celu usunięcia z roztworu takich zanieczyszczeń jak cyna, antymon i innych metali. Dodatek siarczku sodu uzależniony jest od ilości głównie cyny i innych zanieczyszczeń które każdorazowo zwykle powinny być oznaczone.

Pulpę ponownie podgrzewa się do wrzenia i pozostawia do opadnięcia osadu. Zdekantowany roztwór zlewa się a gęstwą filtruje się i następnie łączy oba roztwory w naczyniu kamionkowym. Z kolei do roztworu dodaje się chlorek sodu w ilości 50 g/l lub stężony kwas solny w ilości 20 cm<sup>3</sup>/l. Przed wydzieleniem indu przez cementację na uprzednio wytrawionych płytach cynku lub aluminium roztwór podgrzewa się i przedmucha powietrzem w celu usunięcia wodoru.

Czas cementacji uzależniony jest od temperatury roztworu i wynosi dla roztworu podgrzanego od 60 do 70°C około sześciu godzin, dla roztworu o temperaturze pokojowej około 24 godziny. Gąbkę indu zbiera się z powierzchni roztworu lub z płyt cynku, przemywa wodą, prasuje i topi pod ochronną warstwą wodorotlenku sodowego lub potasowego.

Wadą tego sposobu otrzymywania indu jest stosowanie siarczku sodu do wydzielania zwłaszcza cyny, który powodował powstawanie szkodliwego dla otoczenia siarkowodoru. Stosowanie siarczku sodu nie zapewniało także dostatecznie skutecznego oddzielenia cyny, antymonu i innych metali, przy czym w czasie tego procesu powstawały znaczne straty indu. Poza tym sposób ten nie umożliwiał odzyskiwania cyny, antymonu i innych metali znajdujących się w ołowiu otrzymywanym w procesie rektyfikacji cynku.

Celem wynalazku jest usunięcie lub przynajmniej zmniejszenie niedogodności powstałych w znanych sposobach otrzymywania indu metalicznego oraz odzysk zwłaszcza cyny, antymonu i innych metali z ołowiu bogatego w ind oraz innych materiałów zawierających ind w małych ilościach.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że na przykład ołów otrzymany w procesie rektyfikacji cynku zawierający od 0,2 do 1,2% wagowych indu lub powyżej albo poniżej tej granicy poddaje się odmiedziowaniu głównie przez ochłodzenie kąpeli do temperatury od 330 do 350°C.

Z powierzchni kąpeli wraz z kryształami miedzi i niektórych innych metali (Ni, Co) ściąga się także metaliczny cynk zawarty w ołowiu. Usunięty cynk wraz z nieznaczną zawartością miedzi kieruje się do procesu rektyfikacji cynku w którym dokonuje się koncentracja indu. Następnie ołów podgrzewa się do temperatury od 400 do 500°C i rafinuje się solami jednostopniowo lub dwustopniowo albo metodą Harrisa w celu usunięcia indu, cyny, antymonu i arsenu.

Najkorzystniej jest rafinować ołów za pomocą wodorotlenku sodowego i azotanu sodu, przy czym proces rafinacji prowadzi się aż do dysocjacji azotanu sodowego lub potasowego na  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$ . Przy rafinacji dwustopniowej ołowiu rafinacja w pierwszym stopniu prowadzi się za pomocą wodorotlenku sodowego lub wodorotlenku potasowego a w drugim stopniu za pomocą wodorotlenku sodowego lub wodorotlenku potasowego z dodatkiem azotanu sodowego lub azotanu potasowego. Żużel z rafinacji przerabia się metodą hydrometalurgiczną, przy czym żużel z pierwszego i drugiego stopnia rafinacji wymywa się wodą oraz parą wodną oddzielnie stosując przeważnie dwukrotne wymywanie każdego żużla.

W celu wzbogacenia roztworu w cynę roztwór z końcowego wymywania używa się do pierwszego wymywania żużla, przy czym roztwór z przemycania żużla z drugiego stopnia rafinacji ołowiu korzystnie jest stosować do wymywania żużla z pierwszego stopnia rafinacji ołowiu, ale tylko do stężenia około 100 g/l NaOH w roztworze służącym do wymywania.

Z roztworu zwłaszcza bogatego w cynę i arsen odzyskuje się cynę w znany sposób. Wymyty szlam zawierający poniżej 20% wagowych indu lub znacznie poniżej tej zawartości ługuje się kwasem siarkowym lub kwasem solnym. W przypadku ługowania szlamów kwasem siarkowym do roztworu dodaje się chlorek sodu lub kwas solny. Pozostałość po ługowaniu szlamów zawierająca Sn, Pb i Sb oraz niekiedy miedź kieruje się do odzysku tych metali, przy czym najkorzystniej rozpuścić jest cynę w wodorotlenku sodowym i następnie metodą elektrolityczną odzyskiwać cynę metaliczną a pozostałość poddaje się redukcji znany sposóbem i otrzymuje się antymon metaliczny.

Roztwór powstały z rozpuszczenia szlamów zanieczyszczony głównie cyną poddaje się oczyszczeniu przez cementację indem metalicznym. W czasie tego procesu wytrąca się cynę i inne metale o większym potencjale normalnym w roztworach wodnych od środka cementującego — indu. Na dnie naczynia w którym dokonuje się ten proces zbiera się gąbkę cynową zawierającą nieznaczne zanieczyszczenia indu i innych metali. Gąbkę cynową przemycia się wodą, suszy, brykietuje i stapia na cynę metaliczną, po czym otrzymany metal rafinuje się znaną metodą.

Z oczyszczonego roztworu podgrzanego do temperatury od 60 do 70°C lub w temperaturze pokojowej wytrąca się gąbkę indu przez cementację metalicznym cynkiem lub aluminium. Z kolei otrzymaną gąbkę przemycia się wodą, suszy, prasuje i topi się pod ochronną warstwą wodorotlenku sodowego. Roztwór z przemycia gąbki cynowej, gąbki indowej kieruje się do procesu ługowania szlamów, a żużel powstały w czasie stapiania gąbki indowej kieruje się do zbiornika w którym dokonuje się wymywanie żużla po rafinacji ołowiu bogatego w ind.

Wprowadzenie zwłaszcza cementacji indem metalicznym roztworu zawierającego ind spowodowało nieoczekiwane oczyszczenie tego roztworu

zwłaszcza od cyny oraz dało możliwość uzyskania jednocześnie gąbki cynowej.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na podstawie jego przykładów wykonania.

5    Przykład I. Ołów otrzymany w procesie rektyfikacji cynku zawierający od 0,2 do 1,2% wagowych indu lub poniżej tej granicy poddaje się odmiędiowaniu przez ochłodzenie kąpeli ołowiu do temperatury od 330 do 350°C. Z powierzchni kąpeli wraz z kryształami miedzi i niektórych innych metali (Ni i Co) ściągą się także metaliczny cynk zawarty w ołowiu. Usunięty cynk wraz z nieznaczną zawartością miedzi kieruje się do procesu rektyfikacji cynku w którym dokonuje się koncentracji indu.

10    Następnie ołów podgrzewa się do temperatury od 400 do 500°C i rafinuje się wodorotlenkiem sodowym. Dla zapewnienia lepszego kontaktu płynnego metalu z wodorotlenkiem sodowym kąpiel miesza się usytuowanym pionowo do kąpeli mieszadłem. Wodorotlenek sodowy do kotła rafinacyjnego dodaje się porcjami w ilości do 50 kg na jedną tonę ołowiu w zależności od zawartości zanieczyszczeń.

25    Po mieszaniu kąpeli metalowej do 2 godzin, zbiera się z powierzchni kąpeli żużel zawierający niedużą ilość indu. Z kolei na kąpiel ołowiu kieruje się porcjami wodorotlenek sodowy i azotan sodowy. Metalowa kąpiel jest w dalszym ciągu mieszana mieszadłem. Całkowite zużycie wodorotlenku sodowego i azotanu sodowego do rafinacji ołowiu wynosi do około 15% wagowych NaOH w stosunku do ołowiu i do około 5% azotanu sodowego. Kąpiel ołowiu miesza się mieszadłem do momentu zabarwienia żużla na kolor czerwono-brązowy pochodzący od tlenków ołowiu i do pełnej dysocjacji azotanu sodowego na  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$ . Żużel z tego stopnia rafinacji jest bogaty w ind i stanowi podstawowy surowiec do otrzymania indu metalicznego.

40    Żużel pierwszy otrzymany z rafinacji ołowiu wodorotlenkiem sodowym i żużel drugi otrzymany z rafinacji ołowiu wodorotlenkiem sodowym i azotanem sodowym oddzielnie poddaje się wymywaniu wodą, przy czym wymywanie drugiego żużla dokonuje się używając wody podgrzanej parą w stosunku do żużla jak 10 : 1. Operację wymywania żużla pierwszego i drugiego prowadzi się dwustopniowo.

50    Do końcowego wymywania stosuje się wodę świeżą a do pierwszego roztwór z pierwszego wymywania przez co uzyskuje się zwiększone stężenie zwłaszcza cynianów sodu w roztworze. Roztwór z wymywania żużla drugiego kieruje się przeważnie do wymywania pierwszego żużla. Korzystnie jest prowadzić proces wymywania w zależności od składu żużla w ten sposób, że pierwszą fazę wymywania żużla pierwszego dokonuje się wodą a następnie uzyskanym roztworem przemycia się żużel drugi. Druga faza wymywania żużla drugiego dokonuje się wodą, a następnie uzyskanym roztworem wymywa się pierwszy żużel wymyty poprzednio czystą wodą. W celu intensyfikacji wymywania żużli miesza się pulpę parą wodną lub mieszadłem zainstalowanym w zbiorniku w któ-

rym dokonuje się proces wymywania. Roztwór po wymywaniu zawiera głównie wodorotlenek sodowy, cynian sodowy i arsenian sodowy. Kieruje się go do odzysku zwłaszcza cyny.

Z gorącego roztworu zawierającego znaczną ilość arsenu wytrąca się działaniem wapnia cynian wapniowy, który oddziela się przez filtrowanie. Przesącz z filtrów ochładza się wskutek czego osadza się z niego arsenian wapniowy. Po odfiltrowaniu osadu roztwór odparowuje się częściowo lub całkowicie otrzymując stałą resztę, która składa się głównie z NaOH którą używa się ponownie do procesu rafinacji ołowiu. Z osadu cynianu wapniowego otrzymuje się cynę a osad arsenianu wyzyskuje się na przykład do wyrobu środków do zwalczania szkodników roślin.

Roztwór po wymywaniu żużli zawierający głównie wodorotlenek sodowy i cynian sodowy a tylko nieznacznie zawartość arsenianu sodowego zagęszcza się w temperaturze około 95°C po czym zagęszczony roztwór kieruje się do odcynowania metodą elektrolityczną lub dodaje się do elektrolitu służącego do odcynowania odpadów blach białych.

Wymyty szlam zawierający około 20% wagi indy ługuje się w ługowniku kwasem siarkowym w temperaturze około 90°C mieszając ciągle roztwór. Stężenie  $H_2SO_4$  w czasie ługowania utrzymuje się w granicach 200 g/l. Pozostałość po ługowaniu szlamów przemycia się przeważnie wodą, po czym z tego materiału zawierającego Sn, Pb i Sb odzyskuje się poszczególne metale. Najkorzystniej jest rozpuścić cynę w wodorotlenku sodowym lub na przykład stopić pozostałość po ługowaniu z wodorotlenkiem sodowym i następnie przemycić w wodzie.

Wodorotlenek sodowy oraz cynian sodowy następnie kieruje się jako dodatek do elektrolitu służącego do odzysku cyny z odpadów blach białych. Osad antymonianu sodowego oddziela się od ołowiu przez mieszanie i odstanie, po czym poddaje się go redukcji znanym sposobem i otrzymuje się w efekcie tego metaliczny antymon. Pozostałość po ługowaniu szlamów można także skierować jako dodatek do wsadu pieca szybowego służącego do usytuowania ołowiu w przypadku znacznej zawartości ołowiu.

Roztwór powstały z ługowania szlamów oraz roztwór z przemycania pozostałości po ługowaniu szlamów łączy się razem w jednym zbiorniku, po czym dodaje się do roztworu chlorek sodu w ilości 50 g/l lub stężony kwas solny w ilości 20 cm<sup>3</sup>/l. Następnie do zbiornika zwykle w postaci naczynia kamionkowego kieruje się metaliczny ind i wytrąca się z roztworu cynę, antymon, ołów i inne metale. Proces cementacji prowadzi się do niepełnego rozpuszczenia metalicznego indy zwykle mieszając roztwór, przy jednoczesnym maksymalnym oczyszczeniu roztworu zwłaszcza od cyny.

Na dnie naczynia lub metalicznym indzie zbiera się gąbkę cynową, którą po oddzieleniu od roztworu przemycia się wodą, suszy, brykietuje i stapia się na cynę metaliczną, po czym otrzymany metal rafinuje się znaną metodą. Oczyszczony roztwór podgrzewa się do temperatury 70°C i wytrąca się gąbkę indy przez cementację metalicz-

nym cynkiem. Otrzymaną gąbkę indy przemycia się wodą, suszy, prasuje i topi się pod ochronną warstwą wodorotlenku sodowego. Roztwór z przemycia gąbki cynowej, gąbki indowej kieruje się do procesu ługowania szlamów bogatych w ind w powstały żużel w czasie stapiania gąbki indowej do procesu wymywania żużla drugiego z rafinacji ołowiu.

Roztwór po cementacji gąbki indowej, złożony głównie z siarczanu cynkowego kieruje się do odzysku cynku lub wysala się siarczan cynkowy w stężonym kwasie siarkowym.

Przykład II. Ołów otrzymany w procesie rektyfikacji cynku odmiedziowuje się tak jak w przykładzie I. Następnie ołów podgrzewa się do temperatury od 400 do 500°C i rafinuje wodorotlenkiem sodowym z dodatkiem azotanu sodowego lub wodorotlenkiem potasowym z dodatkiem azotanu potasowego albo kombinacją wyżej podanych składników. Kąpiel ołowiu miesza się mieszałem do momentu zabarwienia żużla na kolor czerwono-brązowy pochodzący od tlenków ołowiu i do pełnej dysocjacji azotanu sodowego i potasowego na  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $N_2$  i  $O_2$ .

Otrzymany żużel wymywa się wodą stosując podobne ilości jak w przykładzie I. Operację wymywania prowadzi się dwustopniowo, przy czym pierwsze wymywanie dokonuje się roztworem z końcowego wymywania żużla, które dokonuje się wodą lub odwrotnie w zależności od składu żużla. W czasie wymywania, pulę miesza się parą wodną lub mieszałem. Uzyskany roztwór kieruje się do odzysku zwłaszcza cyny podobnie jak w przykładzie I. Wymyty szlam zawierający ind ługuje się w ługowniku kwasem solnym najlepiej w temperaturze około 90°C mieszając ciągle roztwór. Stężenie HCl w czasie ługowania utrzymuje się w granicach do około 200 g/l, przy czym kwas solny dodaje się porcjami przeważnie aż do całkowitego rozpuszczenia szlamów i osiągnięcia pH roztworu od 1 do 3.

Roztwór powstały z ługowania szlamów kieruje się do zbiornika i następnie po podgrzaniu roztworu do zbiornika zawierającego bogaty w ind roztwór kieruje się metaliczny ind oraz wytrąca się z roztworu cynę i inne zanieczyszczenia. Zebraną gąbkę cynową przemycia się wodą i poddaje się przeróbce tak jak w przykładzie I. Oczyszczony roztwór podgrzewa się nieznacznie i wytrąca się gąbkę indy przez cementację metalicznym cynkiem przy pH roztworu od 1 do 3.

Otrzymaną gąbkę indy przemycia się wodą, suszy, brykietuje i stapia się pod warstwą wodorotlenku sodowego.

Roztwór po cementacji gąbki indowej złożony głównie z chlorku cynku zagęszcza się, po czym krystalizuje się z roztworu  $ZnCl_2$ , który kieruje się do produkcji litoponu.

Przykład III. Półprodukty powstałe przy otrzymywaniu cynku i ołowiu zawierające nieznaczne ilości indy w którym ind, cyna i inne metale znajdują się w postaci metalicznej lub w postaci tlenków stapia się z wodorotlenkiem sodowym a następnie otrzymany stop poddaje się przerobowi podobnie jak w przykładzie I. lub II. W

przypadku znacznej zawartości indu w półprodukcie będącym koncentratem indu cały materiał łąguje się w kwasie siarkowym lub w kwasie solnym a następnie przerabia się tak jak w przykładzie I lub II.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania metalicznego indu, cyny i innych metali z ołowiu zwłaszcza z ołowiu otrzymanego w procesie rektyfikacji cynku, lub z półproduktów powstałych przy otrzymywaniu cynku i ołowiu, złożony z procesu utleniania indu, cyny i innych metali, przemycania wodą otrzymanych zgarów (żużli) porafinacyjnych, rozpuszczania szlamów pozostałych z wymywania zgarów rafinacyjnych, oczyszczania otrzymanego roztworu, cementacji z roztworu indu i stapiania otrzymanej gąbki indu, **znamienny tym**, że żużel pierwszy otrzymany z rafinacji ołowiu wodorotlenkiem sodowym i żużel drugi otrzymany z rafinacji wodorotlenkiem sodowym i azotanem sodowym oddzielnie lub dwustopniowo wymywa się, przy czym wymywanie końcowe żużla prowadzi się wodą a do pierwszego wymywania żużla stosuje się roztwór z pierwszego wymywania, z kolei uzyskany roztwór zawierający przeważnie poniżej 100 g/l NaOH kieruje się do wymywania żużla pierwszego, po czym z tego roztworu po jego zagęszczeniu w temperaturze 95°C wytrąca się cynę metodą elektrolityczną lub dodaje się do elektrolitu służącego do odcynowania odpadów blach białych albo na gorąco wytrąca się cynian wapnia działaniem wapna, a po ochłodzeniu arsenian wapniowy, podczas gdy wymyty szlam wzbogacony w ind w znany sposób łąguje się kwasem siarkowym, a otrzymany roztwór z łągowania szlamów po dodaniu chlorku sodu lub kwasu solnego oczyszcza się przez cementację metalicznym indem, prowadząc proces do niepełnego rozpuszczania indu metalicznego, natomiast otrzymaną gąbkę cynową oddziela się od roztworu, przemycza wodą, suszy, brykietuje i stapia się na cynę metaliczną oraz następnie kieruje się otrzymany metal do rafinacji, przy czym uzyskany roztwór oczyszczony od cyny podgrzewa się do temperatury 70°C i wytrąca się gąbkę indu przez cementację cynkiem w

- znany sposób a następnie gąbkę indu stapia się pod warstwą ochronną wodorotlenku sodowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymywa się pierwszy żużel wodą i uzyskanym roztworem przemycza się żużel drugi, przy czym końcowe wymywanie żużla drugiego dokonuje się wodą a następnie uzyskanym roztworem wymywa się pierwszy żużel wymyty poprzednio czystą wodą.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że pozostałość po łągowaniu szlamów wzbogaczonych w ind przemycza się przeważnie wodą, po czym z osadu rozpuszcza się cynę w wodorotlenku sodowym, lub stapia się z wodorotlenkiem sodowym, po czym cynian sodowy rozpuszcza się w wodzie wraz z wodorotlenkiem sodowym i kieruje się do odzysku cyny, a osad antymonianu sodowego oddziela się od ołowiu przez mieszanie i odstanie, po czym poddaje się go redukcji znanym sposobem i otrzymuje się metaliczny antymon.
4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, **znamienny tym**, że roztwór z przemycia gąbki cynowej i gąbki indowej kieruje się do procesu łągowania szlamów bogatych w ind a pozostały żużel w czasie stapiania gąbki indowej kieruje się do procesu wymywania zwłaszcza żużla drugiego z rafinacji ołowiu.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymyty szlam zawierający ind łąguje się w kwasie solnym utrzymując stężenie HCl w granicach do około 200 g/l, przy czym kwas dodaje się porcjami aż do całkowitego rozpuszczenia szlamów i osiągnięcia pH roztworu od 1 do 3 utrzymywanego także podczas cementacji z roztworu cyny i innych metali indem oraz indu metalicznym cynkiem.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że półprodukty powstałe przy otrzymywaniu cynku i ołowiu zawierające nieznaczne ilości indu w którym ind, cyna i inne metale znajdują się w postaci metalicznej lub w postaci tlenków stapia się z wodorotlenkiem sodowym i następnie z otrzymanego stopu odzyskuje się ind, cynę i inne metale, przy czym półprodukty o znacznej zawartości indu łąguje się w kwasie siarkowym lub w kwasie solnym i odzyskuje ind, cynę i inne metale.