

5 maja 1931 r.

C22d 1/22

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 13342.

Kl. 40 c ~~X~~

1/22

Lucien Sturbelle
(Bruksela, Belgja).]

Sposób otrzymywania metali, zwłaszcza cynku, z ich rud zapomocą elektrolizy.

Zgłoszono 14 czerwca 1929 r.

Udzielono 18 marca 1931 r.

Pierwszeństwo: 15 czerwca 1928 r. (Belgja).

Przedmiot wynalazku niniejszego stanowi elektrolityczny sposób ługowania metali, a zwłaszcza cynku, z ich rud. Sposób ten należy do typu metod stosujących do oczyszczania roztworów soli metali, siarczki tych metali mniej szlachetne, niż wydzielane strącaniem metale. Wynalazek ma na celu dokładny i racjonalny sposób ługowania cynku pod postacią roztworu z jego rud oraz oczyszczenie tego roztworu przed elektrolizą.

Dla uzyskania możliwie metodycznego i racjonalnego ługowania, sposobem stanowiącym przedmiot wynalazku, stosuje się krążenie w przeciwnym kierunku rudy cynkowej i roztworu kwaśnego, przyczem ru-

da w miarę zmniejszenia się w niej zawartości cynku styka się z roztworem coraz to kwaśniejszym, poczem uzyskany w ten sposób roztwór poddaje się czynności oczyszczania w drodze puszczenia zlekką kwaśnego roztworu cynku na siarczek cynku w ten sposób, aby roztwór najbardziej zanieczyszczony spotykał siarczek cynkowy coraz to czystszy, przyczem cynk w siarczku zostaje zastąpiony nieczystościami, usuwanymi metalami jeszcze przed poddaniem roztworu elektrolizie.

Do prowadzenia sposobu tego w praktyce stosuje się aparat, składający się z kadzi z licznymi przedziałami z zanurzonymi ewentualnie w nich cedzidłami, przy-

czem przez przedziały te przepuszcza się ciecz z zawieszonymi w nich materiałami, wskutek czego na cedzidłach wytwarza się osad w rodzaju kuchów bądź z rudy w celu ługowania cynku, bądź z siarczku cynku w celu oczyszczania roztworów tak, iż dzięki przepływowi cieczy przez filtry, przylegające do nich kuchy ulegają stopniowemu wyczerpaniu.

Dla wyjaśnienia wynalazku opisano poniżej jedną z odmian jego wykonania, powołując się na załączony, schematyczny rysunek.

Na rysunku tym litery *a* i *b* oznaczają dwie kadzie z miesadłami, do mieszania przerabianej rudy z elektrolitem. Litera *c* oznacza pierwszy aparat do metodycznego ługowania rudy. Aparat ten, np. okrągły, podzielony jest na cztery komory 1, 2, 3, 4 z zanurzonymi ewentualnie w nich cedzidłami próżniowymi *d*, umocowanymi we wsporniku środkowym *e*, zaopatrzonym w przewody *f*, do wywoływania ssania w cedzidłach po zanurzeniu ich w odpowiednich przedziałach i wprawianiu w ruch obrotowy w kierunku przeciwnym ruchowi wskazówek zegara, przyczem tego ruchu udziela przewodom wirowanie wspornika *e*. Naczynie do dekantowania *g* połączone jest rurą z jednym z przewodów *f* wspornika *e*, np. z przewodem cedzidła *d* w przedziale 3 aparatu ługowniczego *c*. Naczynie *h* służy do gromadzenia (o czem mowa będzie poniżej) osadów kuchów, odpadających od cedzideł *d*, w celu odprowadzania ich do aparatów, przeznaczonych do wydzielania zawartych w nich składników a następnie — do cedzideł.

Woda z naczynia *h* spływa do zbiornika *i*.

Roztwór z naczynia do dekantowania *g* spływa do szeregu kadzi *j*, w celu podania ich pierwszej elektrolizie, przeznaczonej do strącania przeważającej części miedzi, antymonu, arsenu oraz nieznacz-

nych ilości niklu, kobaltu i kadmu. Kadzie te są połączone z aparatem do oczyszczania *K*, o budowie analogicznej do aparatu *c*, lecz o podwójnej ilości przedziałów, ponumerowanych od 1 do 8, w których można również zanurzać i poruszać cedzidła 1, połączone z kanałami ssącymi *m*, znajdującymi się we wsporniku obrotowym *n*.

Litera *o* oznacza zbiornik do siarczku cynku, odprowadzanego do przedziału 1 aparatu *K*.

Naczynie do dekantowania *p* połączone jest z cedzidłem w przedziale 2 aparatu *K*.

Aparat elektrolityczny *q* zaopatrzony jest w anody z ołowiu, a katody z niklu polerowanego, z polerowanej miedzi, niklowanej lub z grafitu, a służący do strącania niklu i kobaltu. Jest on połączony z filtrprasą *r*, do której napływa roztwór z kadzi elektrolitycznych *q*, przesyłany następnie do kadzi elektrolitycznych *s*, wyposażonych w anody ołowiane, katody zaś z glinu lub nieutleniającej się blachy stalowej. Kadzie *s* znajdują się w połączeniu z przedziałem 1 aparatu ługowniczego *c*. Bateria kadzi elektrolitycznych *t* połączona jest przewodem z przedziałem 6 aparatu *K*. Kadzie te służą do strącania kadmu zapomocą prądu. Analogiczny aparat elektrolityczny *u* służy do strącania miedzi.

Przez przewody 9, 10, 11 i 12 (oznaczone na rysunku linjami przerywanymi) krążą roztwory wzbogacane w cynk, zaś przez przewody 13, 14, 15 i 16 — roztwór oczyszczany. Cyfry 18, 19, 20 oznaczają przewody, w których krąży czysty roztwór bogaty w cynk, a cyfry 21 i 22 — przewody w których krąży roztwór kadmu; przez przewody 24 i 25 — roztwór miedzi, zaś przez przewody 26, 27, 28 i 29 — roztwór ubogi w cynk lecz bogaty w kwas, wreszcie w przewodach 30 i 31 — wody przemysłowe. Różne aparaty *j*, *q*, *s*, *t* oraz *u* połączone są przewodami 32 i 33 z siecią 34.

Opisane urządzenie działa w sposób następujący.

Rurą 9 dopływa w sposób ciągły elektrolit, zawierający od 0,5% do 1% kwasu siarkowego, do kadzi *a*, gdzie miesza się z przerabianą rudą, np. z wyprażoną blendą, krzemianem cynkowym lub tlenkami cynku. Mieszanina ta płynie rurą 10 do kadzi *b*, gdzie ruda zubożona słabą kwasowość elektrolitu. Mieszanina ta wchodzi następnie do przedziału 3 aparatu *c*, w którym, jak to już zaznaczono, porusza się zamurzone w nim cedzidło *d*, przyczem płyn ssą pompy czynne w odpowiednim przewodzie *f* i przelewają go do rozdzielacza *g*, gdzie pozbywa się on ostatnich stałych cząsteczek. Przezroczysty roztwór, wypływający z rozdzielacza *g*, przechodzi do oczyszczania w sposób opisany poniżej.

Przy przechodzeniu płynu przez cedzidło *d* w przedziale 3 aparatu *c* ruda osiada na niem w postaci kucha. Gdy cedzidło dojdzie do przegrody, pomiędzy przedziałami 2 i 3, zostaje ono podniesione i utrzymuje na sobie kuch dzięki próżni, wytworzonej ssaniem. Jednocześnie kuch ten schnie; składa się on z nadmiaru rudy, straconych w kadziach *a* i *b* tlenków żelaza oraz znacznej ilości arsenu i antymonu, straconych pod postacią arsenianów i antymonianów żelaza.

Gdy cedzidło przechodzi nad przegrodą, pomiędzy przedziałami 3 i 2, samoczynne zawory łączą je z pompą inną i w chwili, gdy cedzidło styka się z płynem w przedziale 2, płyn ten ulega zassaniu poprzez kuch i przezłączaniem rurą 9 do kadzi *a*. Płyn zawarty w przedziale 2 stanowi roztwór o 6% kwasu siarkowego wolnego i 9 do 10% cynku.

Przesłany do kadzi *a*, po uprzednim przejściu przez kuch, roztwór ten nie zawiera więcej jak to już wskazano, niż 0,5 do 1% kwasu i 12 do 13% cynku.

Gdy cedzidło z przedziału 2 przecho-

dzi do przedziału 1 styka się ono tam z elektrolitem, płynącym rurą 26 z aparatów elektrolitycznych 5; elektrolit ten ogrzany do 65° mianuje się około 12% kwasu i około 5% cynku.

Dzięki tej dość znacznej kwasowości elektrolit rozpuszcza pozostałość cynku, zawartego w kuchu na cedzidło *d*, krążąc w przedziale 1, a również pod postacią ferrytu, dzięki czemu rozpuszcza się żelazo oraz wiele zanieczyszczeń.

Siarczan żelazowy służy do rozpuszczania, gdyż wskutek działania cynku redukuje się do żelazawego. Dla utrzymania żelaza w postaci żelazowej, do rudy dodaje się nadtlenku manganu, oprócz tych wypadków, gdy ruda sama posiada go w dość znacznej ilości.

Skoro cedzidło wchodzi do przedziału 4 do cedzidła tego wprowadza się rurą *f* powietrze sprężone, pod wpływem którego kuch odpada, przyczepia się do wałków podnośnych, poczem woda unosi go do zbiornika *h*.

W zbiorniku tym stęże się go do odpowiedniej konsystencji, przemywa następnie na stołach drgawkowych lub wzbogaca w jakikolwiek inny sposób, w celu odzyskania ołowiu, srebra, związków arsenu i antymonu oraz tlenków żelaza.

Cząsteczki stałe oddziela się od wody, zawierającej nieco siarczanu cynku, przepuszczając ją przez jedno lub kilka cedzideł, jak to wskazano schematycznie w 35. Wody odpływają następnie przewodem 30 do zbiornika *i* i służą do wyrównywania strat.

Roztwór cynkowy doprowadzony rurą 11 do rozdzielacza *g* zawiera obok cynku, miedź, kadm, nieco arsenu, antymonu, niklu i kobaltu. Obojętny ten roztwór odpływa rurą 13 do kadzi elektrolitycznych *j* o dnoch pochyłych, gdzie przy pierwszej elektrolizie strąca się większa część miedzi, antymonu, arsenu i nieco niklu, kobaltu i kadmu.

Produkt z kadzi *j* stanowi prawie czysty roztwór siarczanu cynku, posiadający ewentualnie 0,1 do 0,2% wolnego kwasu siarkowego; płynie on rurą 14 do aparatu oczyszczającego *K*, który działa na podobieństwo aparatu ługowniczego *c*. Do przedziału *I* aparatu *K* dopływa z kadzi *o* siarczek cynku, w postaci zawiesiny wodnej. Cedzidło 1, w przedziale *I*, pokrywa się w ten sposób powłoką siarczku cynku. Siarczek ten przygotowuje się w lekko kwaśnym roztworze z dodatkiem kredy.

Skoro cedzidło 1 przechodzi następnie do przedziału 2 zanurza się w płynie, dopływającym z przedziału 3. W ostatnim tym przedziale styka się ono z płynem z przedziału 4, jak to przedstawiono schematycznie na rysunku. Do przedziału 4 dopływa rurą 15 ciecz z kadzi *j*, wraz ze stałymi cząsteczkami metalicznymi, strąconymi w nich prądem.

Roztwór, przechodząc przez powłokę z siarczku cynku, tworzącą kuch na cedzidle, zastępuje cynk siarczku zanieczyszczonymi metalami.

Jak to już zaznaczono cedzidło w przedziale 1 aparatu *k* pokrywa się siarczkiem cynku, zaś woda przechodzi do zbiornika *i*. Roztwór w przedziale 2 zostaje zassany, oczyszczony i przesłany przez przewód 16 do rozdzielacza *p*. Zassany płyn w przedziale 3 jest prawie czysty, zaś na cedzidle znajduje się jeszcze nieco siarczku cynku. W przedziale 4 wessany płyn jest bardzo zanieczyszczony, wszystek jednak siarczek cynku został usunięty. Płyn, wychodzący z przedziału 2 może jeszcze zawierać w zawieszinie ślady siarczku kadmu, przechodzące przez cedzidło, wskutek tego odprowadza się go zpowrotem do rozdzielacza *g*.

Płyn z tego rozdzielacza nie jest jeszcze zupełnie czysty w przypadku, gdy ruda zawiera nikiel i kobalt. W tym celu roztwór miesza się z elektrolitem ubogim, w celu podniesienia zawartości kwasu do

6—8% i uzyskany roztwór elektrolizuje się w kadziach *q* o anodach ołowianych, a katodach z niklu polerowanego, niklowanej miedzi polerowanej lub grafitu, jak to już zresztą wzmiankowano wyżej. Wypływający z kadzi *q* roztwór jest czysty i płynie przez przewód 18 i filtropasę *r* do baterji kadzi elektrolitycznych *s* z których każda posiada zawsze to samo stężenie cynku lub kwasu. Z aparatów *s* roztwór, zawierający 2% kwasu siarkowego oraz 5% cynku przechodzi rurą 26 do przedziału *I* ługownika *c*, aby znów zapoczątkować obieg operacyi.

Tymczasem cedzidło *I*, poruszając się nadal w aparacie oczyszczającym *k*, dociera do przedziału 5, gdzie je przemywa woda, odprowadzana rurą 31 do zbiornika *i*.

W przedziale 6 cedzidło ssie kwaśny gorący roztwór, pochodzący z elektrolizy kadmu, zachodzącej w kadziach elektrolitycznych *t*; roztwór ten wzbogaca się w kadm przy przechodzeniu przez kuch na cedzidle i powraca rurą 21 do kadzi *t*, gdzie kadm osiada pod wpływem prądu.

W przedziale 7 aparatu *k* kuchy ulegają przemywaniu a w przedziale 8 oddzielaniu od cedzideł pod wpływem sprężonego powietrza i przeróbce w celu wyługowania miedzi. Metal ten rozpuszcza się w naczyniu 36 i regeneruje zapomocą elektrolizy w kadziach *u*.

Gdy w przypadku obróbki rud zawierających siarkę otrzymuje się zwiększenie całkowitej ilości kwasu, co pociąga za sobą stałe zwiększenie ilości roztworu, to przerabia się wówczas najchętniej galman, bądź to oddzielnie, bądź zmieszane z wyprażonymi rudami, by w ten sposób zo-
bojętnić część kwasu.

Należy zaznaczyć, że w wyżej opisanym sposobie, im ruda jest uboższa w cynk, tem roztwór, który ma rozpuścić resztki cynku, musi być kwaśniejszy i bardziej gorący.

Dzięki tej metodzie osiąga się wydajność blisko 100%.

Dodatek kredy lub innego ciała obojętnego do siarczku cynku ma na celu ułatwienie sączenia przez wywiązywanie się gazu obojętnego, jak np. kwasu węglowego, co daje czystość roztworu, nie dającą się porównać z czystością roztworów uzyskiwanych sposobami znanymi. Zastosowana ilość cynku odpowiada dokładnie, bez nadmiaru, zastępowanym zanieczyszczeniom. Z drugiej strony, oczyszczanie elektrolityczne w celu uzyskania kobaltu i niklu, zapomocą dostatecznie kwaśnego elektrolitu i przez zastosowanie katod z niklu polerowanego lub grafitowych, zapobiega wszelkim stratom w cynku. Zastosowanie katod z nieutleniającej blachy stalowej ułatwia osadzanie się, w przypadku gdy w roztworze znajdują się ślady kobaltu lub niklu i gdy napięcie prądu jest wyjątkowo wysokie.

Wreszcie krążenie elektrolitu w ten sposób, aby każda kadź znajdowała się w tych samych warunkach kwasowości i stężenia, daje największą wydajność oraz pozwala w sposób łatwy wyłączyć z obiegu działania jedną z kadzi.

Zgodnie z odmianą wykonania wynalazku można w niektórych przypadkach przesyłać mieszaninę z rud i płynu lub z siarczku i roztworu do rozdzielacza w ten sposób, aby zagęścić przesączoną mieszaninę i przesłać jasne roztwory bezpośrednio do przeróbki dalszej.

Sposób według wynalazku niniejszego opisano powyżej w zastosowaniu do obróbki cynku. Jednak tę samą metodę można

stosować do otrzymywania innych metali, np. żelaza elektrolitycznego, pod warunkiem zastąpienia siarczku cynku — siarczkiem przerabianego metalu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania metali, zwłaszcza cynku, z ich rud zapomocą elektrolizy, znamienny tem, że ruda z metalem oraz kwaśny roztwór krąży w przeciwnym kierunku, przyczem ruda coraz uboższa w metal styka się z roztworem coraz bogatszym w kwas oraz bardziej gorącym, poczem otrzymany w ten sposób roztwór poddaje się oczyszczaniu zapomocą przepuszczania roztworu metalu przez warstwę siarczku tegoż metalu, dla zastąpienia przed elektrolizą metalu siarczku metalami nieczystymi.

2. Aparat do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamienny tem, że składa się z kadzi ługowniczych i z kadzi do oczyszczania z licznymi przedziałami, w których można zanurzać ruchome cedzidła, przez które zawarte w przedziałach roztwory ulegają ssaniu, wytwarzając na cedzidle osad w postaci kuchów (bądź to z rudy z której otrzymuje się metal, bądź z siarczku tego metalu) do oczyszczania roztworów, przyczem przy przechodzeniu obrabianych płynów przez cedzidła, wytwarzane na nich osady ulegają stopniowemu wyczerpywaniu.

Lucien Sturbelle.

Zastępca: K. Czempieński,
rzecznik patentowy.

