MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	**101981900000460**
Data Deposito	**18/02/1981**
Data Pubblicazione	**18/08/1982**

Priorità	345.935
Nazione Priorità	CA
Data Deposito Priorità	19-FEB-80

Titolo

PROCESSO DI SEPARAZIONE ELETTROLITICA DI ZINCO DA UNA SOLUZIONE DI SOLFATO ACIDO DI ZINCO

Traduzione del documento estero di priorità relativo alla domanda di brevetto di Invenzione Industriale di COMINCO LTD., di nazionalità canadese, a VANCOUVER (Canada); depositata il 18 Febbraio 1981, N° Prot. 9337 A/81

CONSUMO E AFFARI CORPORATIVI

CANADA

Ufficio Brevetti

Certificazione

Si certifica che i documenti qui allegati e sotto elencati sono copie autentiche dei documenti depositati presso l'Ufficio Brevetti del Canada.

Descrizione, come originariamente depositata, con la domanda di brevetto N. di serie 345.935 il 19 Febbraio 1980 da Richard T. Chow, Clifford J. Krauss e Sauwe Ybema, cedenti alla Cominco Ltd., dell'Invenzione "PERFEZIONAMENTO NELLA SEPARAZIONE ELETTROLITICA DI ZINCO".

A testimonianza di quanto sopra ho firmato e fatto apporre il sigillo dell'Ufficio Brevetti, a Hull, Canada, il 7/10/80.

F.to

(sigillo) A. Pigeon

Funzionario per le Autenticazioni

RIASSUNTO

Nel processo per l'elettroseparazione cioè separazione elettrolitica di zinco da un elettrolita di solfato acido di zinco, l'elettrolita viene ricircolato alle celle ed una porzione dell'elettrolita viene fatta ritornare cioè riportata all'operazione di lisciviazione del materiale portante cioè contenente lo zinco. Facendo ritornare soltanto l'elettrolita traboccante dalle celle elettrolitiche che contengono anodi nuovi e/o recentemente puliti all'operazione di lisciviazione, la quantità di fanghiglia nelle celle può essere ridotta, il periodo fra le pulitura delle celle può essere allungato e la quantità di agente di addizione per il controllo del contenuto di piombo nello zinco depositato può essere ridotta. L'elettrolita che trabocca soltanto da dette celle che contengono anodi nuovi e/o recentemente puliti viene deviato e tenuto separato dall'elettrolita di ricircolazione da tutte le altre celle,

[illegible]

[illegible] come [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

nee generali è esposto nel libro, C.E. Matheson, una monografia A.C.S., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1939, pag. 174-223 e viene usato con variazioni di scarsa importanza nella maggior parte degli impianti elettrolitici di zinco nel mondo. La circolazione dell'elettrolita, in particolare, è esposta nel Brevetto degli Stati Uniti 1.282.327, secondo il quale metalli vengono ricuperati in un processo consistente nella lisciviazione di materiale metallifero con elettrolita già impiegato, nell'elettrolizzazione della soluzione di lisciviazione nella circolazione dell'elettrolita attraverso le celle elettrolitiche e nel prelievo di una porzione dell'elettrolita in circolazione per riportarlo alla lisciviazione.

Durante l'elettrolisi una soluzione depurata di solfato acido di zinco si forma una fanghiglia che consiste per la maggior parte di biossido di manganese, composti per [illegible] solfato di [illegible] e di stagno [illegible] e piccole [illegible] per [illegible] [illegible] solfato di piombo e [illegible]. La maggior parte della fanghiglia [illegible] [illegible] fa [illegible] alla cella [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] di [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

In tal caso si è trovato che si ha una quantità di particelle di fanghiglia che è considerevolmente più minore che nell'elettrolita proveniente da celle contenenti anodi che sono stati in funzione per cinque o sei giorni. Inoltre si è osservato che il grado di corrosione degli anodi è più elevato per anodi nuovi o recentemente puliti, e che il grado di corrosione diminuisce in modo marcato dopo che gli anodi nuovi e recentemente puliti sono stati in uso per circa un giorno. Di conseguenza, il consumo di agenti additivi come carbonato di bario o di stronzio per controllare cioè mantenere ridotto il contenuto in piombo nell'elettrolita e nello zinco depositato è più elevato in celle che contengono anodi nuovi e recentemente puliti.

Si è ora scoperto che la quantità di fanghiglia nelle celle elettrolitiche può essere ridotta, che il periodo fra le puliture di una cella può essere allungato e che la quantità di carbonato di bario o carbonato di stronzio aggiunto può essere ridotta quando soltanto l'elettrolita che trabocca da celle contenenti anodi nuovi e/o recentemente puliti viene riportato cioè ritornato nell'operazione di lisciviazione del materiale permanente cioè contenente zinco.

Secondo l'invenzione il processo per l'elettrodeposizione di zinco comprende la lisciviazione in

un materiale contenente zinco con elettrolita già impiegato contenente acido solforico, la depurazione della soluzione di lisciviazione risultante, l'elettrolizzazione della soluzione depurata in una pluralità di celle elettrolitiche contenenti catodi ed anodi per la deposizione di zinco sui catodi, la ricircolazione dell'elettrolita che trabocca dalle celle, il ritorno di una porzione dell'elettrolita ricircolante quale elettrolita già impiegato a detta lisciviazione e la sostituzione periodica di anodi nelle celle - è previsto il miglioramento che comprende la scelta, quale elettrolita già impiegato, dell'elettrolita di ritorno che trabocca dalle celle contenenti anodi scelti da anodi nuovi o recentemente ripuliti.

Sotto un altro aspetto, la presente invenzione prevede una apparecchiatura per il recupero di zinco comprendente in combinazione un'unità di lisciviazione ed un'unità di elettroseparazione; detta unità di elettroseparazione includendo una pluralità di celle di elettrolisi presentanti mezzi di entrata per l'elettrolita e mezzi di trabocco dell'elettrolita; un circuito di ricircolazione dell'elettrolita che collega detti mezzi di trabocco per l'elettrolita con detti mezzi di entrata per l'elettrolita; mezzi di mantenimento che [illegible] l'elettrolita da

detto circuito di ricircolazione a detta unità di lisciviazione, detti mezzi di trasferimento essendo collegati fra detti mezzi di traboccamento e detta unità di lisciviazione; mezzi per deviare l'elettrolita che trabocca in detto circuito di ricircolazione; e mezzi per deviare l'elettrolita che trabocca da una qualsiasi cella di elettrolisi prescelta in detti mezzi di trasferimento.

L'invenzione sarà ora descritta in dettaglio con riferimento alla realizzazione preferita dell'invenzione. Una soluzione di solfato acido di zinco purificato viene elettrolizzata in una pluralità di celle elettrolitiche disposte in gruppi paralleli di file di celle. L'elettrolita viene alimentato ad ogni cella, scorre attraverso la cella e trabocca in un circuito chiuso di ricircolazione per il ritorno dell'elettrolita nelle celle. Il traboccamento delle celle viene raccolto in un serbatoio di compensazione che è posizionato nel circuito di ricircolazione. L'elettrolita viene mantenuto a una quantità richiesta di agenti additivi organici [illegible] in un quanto opportuno [illegible] serbatoio di compensazione. L'elettrolita viene pompato dal serbatoio di compensazione [illegible] una torre di [illegible] [illegible] la temperatura del

1' [illegible] [illegible] [illegible] all'[illegible] bito [illegible] [illegible] fra 25 e 30°, [illegible] [illegible] bito fra circa [illegible] e 30°C. L'elettrolito proveniente dallo scambiatore di calore viene successivamente distribuito ad ogni cella elettrolitica. Il volume di elettrolito che trabocca dalle celle [illegible] regolato tenendo [illegible] [illegible] [illegible] sulle celle, ed il volume dovrebbe essere sufficiente per mantenere il tenore di zinco e la temperatura dell'elettrolito ai valori desiderati.

Gli anodi nelle celle elettrolitiche vengono puliti [illegible] [illegible] per [illegible] il materiale, come per esempio biossido di manganese, che aderisce alle superfici degli anodi. La frequenza di pulitura, cioè il ciclo di anodo, è in relazione alla composizione e temperatura dell'elettrolito [illegible] [illegible], di [illegible] al contenuto in piombo dello zinco depositato.

La [illegible] [illegible] delle celle elettrolitiche, il ciclo di anodo e la durata di servizio degli anodi determinano il [illegible] [illegible] che devono essere sostituiti [illegible] vengono [illegible]

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

[illegible] di [illegible] alla fine [illegible] ciclo di [illegible], gli anodi poco buoni vengono sostituiti con nuovi anodi secondo necessità, mentre gli altri rimanenti vengono puliti. Anodi nuovi e/o appena puliti vengono immessi nelle celle. In una buona [illegible] elettrolisi [illegible] la quantità di anodi nuovi è molto [illegible] in [illegible] alla quantità di anodi appena puliti. [illegible] sione di elettrolisi, una cella [illegible] celle [illegible] [illegible] da anodi usati, alla fine del ciclo [illegible], e anodi nuovi e/o appena puliti.

Secondo l'[illegible], [illegible] delle celle che contengono anodi nuovi e/o recentemente puliti, cioè celle [illegible] nuovi o che sono [illegible] pulita [illegible] cella

che contengono nuovi elementi [illegible] all'operazione di lisciviazione. Tali mezzi di trasferimento dell'elettrolita all'impianto di lisciviazione possono comprendere un sistema separato di tubazioni che collega i mezzi di traboccamento di ogni cella con l'impianto di lisciviazione, sono previsti mezzi per rendere possibile dirigere il traboccamento di cella al circuito di ricircolazione o ai mezzi di trasferimento per l'acido di ritorno.

In una forma preferita di realizzazione, il mezzo di traboccamento delle celle comprende due tubi di traboccamento separati. Il primo tubo di traboccamento è collegato al circuito di ricircolazione, ed il secondo tubo di traboccamento è collegato ai mezzi di trasferimento per l'acido di ritorno nell'operazione di lisciviazione. Viene previsto un mezzo di chiusura, cioè di [illegible] come un rubinetto, un dispositivo di arresto o una valvola, che può essere unito per far sì che la cella traboccha nel circuito di ricircolazione e nell'impianto di lisciviazione, o in entrambi, secondo come desiderato. Così l'elettrolita che traborda da una cella può essere diretto cui [illegible] nel circuito di ricircolazione per il ritorno [illegible] o [illegible] il traboccamento nei mezzi di trasferimento, oppure [illegible] per l'acido di

[illegible] chiudendo il [illegible] nel primo tubo di traboccamento, oppure il traboccamento può essere diviso e diretto in ambedue, cioè sia nel circuito di ricircolazione che nel mezzo di trasferimento. Le dimensioni dei tubi di traboccamento sono scelte in modo tale che tutto il traboccamento di una cella può essere accolto cioè ricevuto da ogni tubo di traboccamento. Preferibilmente le dimensioni dei tubi di traboccamento sono le stesse, di modo che quando non vengono usati i mezzi di chiusura cioè di esclusione, il traboccamento di una cella si divide in porzioni all'incirca uguali fra i due tubi di traboccamento.

Il volume di [illegible] identificato all'operazione di lisciviazione deve essere preferibilmente all'incirca uguale al volume [illegible] aggiunto nel processo. Per compensare le perdite di evaporazione e perdite causate dall'elettrolisi, può essere aggiunto un volume di acqua di [illegible].

L'informazione verrà [illegible] per mezzo [illegible] non limitativo.

Esempio comparativo.

[illegible]

[illegible] Le celle sono disposte [illegible] ognuna contenente 49 anodi e 48 catodi. L'unità venne fatta funzionare secondo il seguente schema: ciclo di servizio che consisteva nell'eliminare 200 l/min di elettrolita dal circuito chiuso di ricircolazione di elettrolita ad ogni cella. Mentre successivamente dalle celle veniva ricircolato con una portata di 5000 l/min. Una corrente di processo con elementi di [illegible] veniva riportata all'ossidazione di [illegible] solviandone con una portata di 200 l/min. Successivamente aggiunto elettrolita nuovo, si circola il ricircolazione con una portata di 270 l/min. [illegible] di pulitura degli anodi con di 2% giorni. Per controllare, cioè contenere il crescente [illegible] nell'elettrolita e nelle placche depositate vengono aggiunti per vane continue [illegible] di cromato di [illegible] per tonnellata di [illegible] lungo un periodo di 8 settimane il trattamento di [illegible] depositate, [illegible], ogni caso [illegible] [illegible] di 10 gm. [illegible] per [illegible] [illegible] di [illegible]. [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] 21,9 mm.

Esempio 1

Questo esempio si riferisce all'unità di 30 celle elettrolitiche come descritta nell'esempio comparativo, ma modificata per mettere in pratica il metodo secondo l'invenzione. L'alimentazione di elettrolita ad ogni cella viene fornita da un circuito chiuso di ricircolazione di elettrolita comprendente un serbatoio di compensazione ed uno scambiatore di calore. L'elettrolita trabocca da ogni cella in un mezzo di traboccamento che comprende due tubi di traboccamento, uno collegato al circuito di ricircolazione, l'altro collegato a tubazioni per trasferire il traboccamento all'operazione di lisciviazione del materiale contenente zinco. Sono forniti mezzi di arresto per chiudere il traboccamento di elettrolita attraverso uno dei due tubi di traboccamento.

L'unità venne fatta funzionare con un flusso di elettrolita neutro (nuovo) al serbatoio di compensazione di 270 l/min. e con un flusso di elettrolita ricircolato ad ogni cella di 120 l/min. Il traboccamento di elettrolita da ogni cella nel circuito di ricircolazione era di 180 l/min. per una portata totale di circolazione dell'elettrolita di 5400 l/min. Il flusso totale di acido di ritorno all'operazione di lisciviazione era di 270 l/min.

[illegible]

[illegible] di [illegible] è [illegible] la pu-
[illegible] di [illegible] di un [illegible]
[illegible] di grossi 5 [illegible]. [illegible] ottenere il flusso
di acido di ritorno di 270 l/ [illegible] mantenere una ca-
colazione di 100 l/h [illegible] cella, [illegible] il trabocca-
mento [illegible] dal trabocca[illegible]mento di una
seconda cella [illegible] dalla [illegible]
[illegible]

Nel processo di elettrolisi continua questo trabocca[illegible] "1 1/2" da due celle [illegible] ottenuto chiudendo il trabocca[illegible]mento al circuito di ricircolazione nella cella, nella quale gli anodi erano stati sostituiti con anodi [illegible] e [illegible] aperto il tubo di trabocca[illegible]mento per l'acido di ritorno per il primo giorno di funzionamento della cella con un flusso di acido di ritorno di 100 l/h e tenendo aperti entrambi i tubi [illegible] cella dove gli anodi erano stati [illegible] dando luogo ad un [illegible] elettrolisi di 50 [illegible] di [illegible] e di 20 [illegible] di [illegible] ciclo di [illegible] i flussi di [illegible] [illegible]

CICLO DI LAVORAZIONE PER LA PULITURA DEGLI ANODI E PER L'ACIDO DI RITORNO

Giorno	Lun.	Mart.	Merc.	Giov.	Ven.	Sab.	Dom.	Lun.	Mart.	Giov.	Ven.	Sab.	Do
Settimana	1							2		6			
Cella n°	1	2	3	4	5	-	-	6	7	29	30	-	
Acido gr. [illegible] in [illegible]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	=
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	4	4	4	4	5	6	28	29	29	2[illegible]
[illegible]	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	[illegible]
Vasca n°	1	2	3	4	5	5	5	6	7	29	30	30	[illegible]

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Esempio 2

L'unità modificata di celle elettrolitiche venne fatta funzionare per un periodo di 6 settimane come descritto nell'esempio 1 con l'aggiunta di 1 Kg di carbonato di bario per tonnellata di zinco depositato. Il contenuto medio in piombo dello zinco depositato venne determinato dopo ogni ciclo di deposizione. Il contenuto medio in piombo era di 8,9 ppm. L'aggiunta di carbonato di bario venne successivamente sospesa e il funzionamento dell'unità fu continuato per un periodo di 3 settimane. Il contenuto medio di piombo dello zinco depositato aumentò fino a 13,9 ppm.

Confrontando i risultati dell'Esempio comparativo e dell'Esempio 2, si può vedere che il contenuto in piombo dello zinco depositato può essere ridotto deviando l'elettrolita che trabocca da celle che contengono anodi recentemente puliti nell'operazione di lisciviazione. Si può anche vedere che la quantità di prodotto additivo aggiunta per il controllo del contenuto di piombo nello zinco depositato può essere considerevolmente ridotta, pur mantenendo un basso contenuto di piombo nello zinco depositato.

Un risultato naturale del funzionamento dell'il

pianto secondo il processo dell'invenzione sarebbe che durante lunghi periodi di funzionamento l'accumulo di solidi verrebbe ridotto in modo significativo richiedendo perciò una pulitura meno frequente delle celle.

Naturalmente si comprenderà che si possono fare modifiche nella realizzazione dell'invenzione qui illustrata e descritta senza uscire dallo scopo e dall'ambito dell'invenzione come definita dalle rivendicazioni allegate.

RIVENDICAZIONI

1) In un processo per l'elettroseparazione di zinco comprendente la lisciviazione di materiale contenente zinco con elettrolita già impiegato contenente acido solforico, la depurazione della soluzione di lisciviazione risultante, l'elettrolizzazione della soluzione depurata in una pluralità di celle elettrolitiche contenenti catodi e anodi per la deposizione di zinco sui catodi, la ricircolazione dell'elettrolita che trabocca dalle celle, il ritorno di una porzione dell'elettrolita ricircolante quale elettrolita già impiegato a detta lisciviazione e la sostituzione periodica degli anodi nelle celle; il miglioramento che comprende la scelta quale elettrolita già impiegato dell'elettro

[illegible]

[illegible]

circa [illegible] giorni [illegible] giorni dopo [illegible] sono stati sostituiti.

3) Un processo [illegible] di zinco da una soluzione di solfato acido di zinco in una pluralità di celle contenenti catodi ad acqua, che comprende la rimozione dei materiali [illegible] tante cioè contenenti lo zinco con elettrolita già impiegato, la depurazione della soluzione e di alcuni viazione simultanea [illegible] di un volume di soluzione depurata quale elettrolita fresco [illegible] ottenuta da [illegible] di celle [illegible] elettrolizzazione di [illegible] fresco e la deposizione di [illegible] che [illegible] periodica [illegible] di zinco [illegible] in un bagno [illegible] dei [illegible]

[illegible] analogo [illegible] di [illegible] a [illegible] lisciviazione quale [illegible] già impiegato [illegible] do [illegible] indica [illegible] [illegible] elettrolita [illegible] sono [illegible] a detta [illegible] di cella.

4) Il processo come rivendicato nella rivendicazione 1, 2 o 3 in cui l'elettrolita che trabocca dalle celle contenenti anodi recentemente puliti viene riportato a detta lisciviazione per un periodo di tempo nell'ambito fra circa un giorno ed un giorno e mezzo dopo che detti anodi puliti sono stati risistemati nelle celle.

5) Un'apparecchiatura per il recupero di zinco comprendente in combinazione un'unità di lisciviazione ed un'unità di elettroseparazione; detta unità di elettroseparazione includendo una pluralità di celle di elettrolisi presentanti mezzi di entrata per l'elettrolita e mezzi di traboccamento dell'elettrolita; un circuito di ricircolazione dell'elettrolita che collega detti mezzi di traboccamento dell'elettrolita con detti mezzi di entrata dell'elettrolita; mezzi di trasferimento per deviare l'elettrolita da detto circuito di ricircolazione a detta unità di lisciviazione [illegible] mezzi di trasferimento secondo [illegible] i mezzi di

[illegible]

[illegible]

qualsiasi [illegible] mezzi di trasferimento.

6) Un'apparecchiatura come definita nella rivendicazione 5, in cui detto mezzo di traboccamento comprende un primo ed un secondo tubo di traboccamento, detto primo tubo di traboccamento essendo collegato a detto circuito di ricircolazione e detto secondo tubo di traboccamento essendo collegato a detti mezzi di trasferimento.

7) Un'apparecchiatura come definito nella rivendicazione 6, in cui detti primo e secondo tubo di traboccamento sono corredati di mezzi di chiusura.

8) Un'apparecchiatura come definita nella rivendicazione 6 o 7, in cui detti primo e secondo tubo di traboccamento presentano le stesse dimensioni.

I' Leggi invece: Le realizzazioni dell'Invenzione in cui si rivendica una proprietà o privilegio esclusivo sono definite come segue:

P.A.

Il testo italiano qui sopra steso è la fedele traduzione dell'annessa Copia Autentica.-

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

[illegible] DA
[illegible] a VANCOUVER,
British Columbia, Canada, descritta il 18 FEBBRAIO 1981
[illegible]

RIASSUNTO

[illegible]

[illegible]

[illegible] iazione [illegible]

[illegible], con [illegible] sia nel circuito di [illegible] sia [illegible] ne di [illegible]iviazione, oppure [illegible] come richiesto.

[illegible]

La pres[illegible] [illegible] miglioramento dell'[illegible] elettrolitica di [illegible] una [illegible] acido di [illegible].

N[illegible] [illegible] luzione di [illegible] di [illegible] to o le zinc[illegible] [illegible] ed [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] il [illegible]

piombo argento. A [illegible]

[illegible]

[illegible] ne normalmente usato un periodo di deposito di zinco fra 24 e 72 ore, dopo di che i catodi vengono rimossi dalle celle per il recupero dello zinco depositato e vengono sostituiti con catodi freschi, cioè nuovi. Gli anodi vengono rimossi periodicamente per essere puliti e vengono successivamente rimessi nelle celle. Il lasso di tempo fra le puliture degli anodi varia ma è abitualmente fra tre e cinque settimane. Le celle elettrolitiche vengono periodicamente [illegible]se, cioè disinserite e pulite per asportare la melma della cella. L'elettrolita trabocca dalla cella e viene abitualmente fatto ricircolare in un circuito chiuso. [illegible] di [illegible] [illegible]

circolazione [illegible]
spesta nel [illegible]
cuolo il qu[illegible] vengono [illegible]
cosro consis[illegible]
metallifero [illegible]
lettrolizzazi[illegible]
nella circola[illegible]
delle elettroli[illegible] e nel prodotto di una parte
dell'elettrolit[illegible]
la liscivia[illegible]

Durante [illegible]
ta di solfato [illegible]
che consiste [illegible]
manganese, [illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

porzione più piccola viene asportata con l'elettrolita che viene riportata all'operazione di lisciviazione, ed il resto viene fatto ricircolare. Secondo il Brevetto USA 2.3[illegible] viene descritto un metodo per [illegible] l'utilizzazione di un elettrolita privo di fanghiglia contenente zinco. [illegible] di passaggio dell'elettrolita attraverso una cella elettrolitica con velocità sufficiente per portare via la fanghiglia formata dalla cella [illegible] la fanghiglia [illegible] con materiale [illegible] zinco, per [illegible] zinco nell'elettrolita. Il metodo per [illegible] la fanghiglia in conformità di questo brevetto [illegible] per[illegible] è [illegible] [illegible] di [illegible] fanghiglia [illegible] dei [illegible] fanghi [illegible]

ta che trabocca da queste celle contiene una quantità di particelle di fanghiglia che è considerevolmente più elevata che nell'elettrolita traboccante da celle contenenti anodi che sono stati in funzione per almeno un giorno. Inoltre si è osservato che il grado di corrosione degli anodi è più elevato per anodi nuovi e recentemente puliti, e che il grado di corrosione diminuisce in modo marcato dopo che gli anodi nuovi e recentemente puliti sono stati in uso per circa un giorno. Di conseguenza, il consumo di agenti additivi come carbonato di bario o di stronzio per controllare cioè mantenere ridotto il contenuto in piombo nell'elettrolita e nello zinco depositato è più elevato in celle che contengono anodi nuovi e recentemente puliti.

Si è ora scoperto che la quantità di fanghiglia nelle celle elettrolitiche può essere ridotta, che il periodo fra le puliture di una cella può essere allungato e che la quantità di carbonato di bario o carbonato di stronzio aggiunto può essere ridotta quando soltanto l'elettrolita che trabocca da celle contenenti anodi nuovi e/o recentemente puliti viene riportato cioè ritornato nell'operazione di lisciviazione del materiale poroso cioè contenente zinco.

Secondo l'invenzione - nel processo per l'elettrodeposizione di zinco mediante [illegible] di

un materiale contenente zinco con elettrolita già impiegato contenente acido solforico, la depurazione della soluzione di lisciviazione risultante, l'elettrolizzazione della soluzione depurata in una pluralità di celle elettrolitiche a elementi catodi ed anodi per la deposizione di zinco sui catodi, la ricircolazione dell'elettrolita che trabocca dalle celle, il [illegible] una porzione de[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] già impiegato [illegible] [illegible] lisciviazione [illegible] soluzione [illegible] [illegible] nelle celle [illegible] previsto [illegible].

Secondo un altro aspetto [illegible] la presente invenzione prevede un [illegible] [illegible] per esempio [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] di [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

detto circuito di ricircolazione a detta unità di lisciviazione, detti mezzi di trasferimento essendo collegati fra detti mezzi di traboccamento e detta unità di lisciviazione; mezzi per deviare l'elettrolita che trabocca in detto circuito di ricircolazione; e mezzi per deviare l'elettrolita che trabocca da una qualsiasi cella di elettrolisi prescelta in detti mezzi di trasferimento.

L'invenzione sarà ora descritta in dettaglio con riferimento alla realizzazione preferita dell'invenzione. Una soluzione di solfato acido di zinco purificato viene elettrolizzata in una pluralità di celle elettrolitiche disposte in gruppi paralleli di file di celle. L'elettrolita viene alimentata ad ogni cella, scorre attraverso la cella e trabocca in un circuito chiuso di ricircolazione per il ritorno dell'elettrolita nelle celle. Il traboccamento delle celle viene raccolto in un serbatoio di compensazione che è posizionato nel circuito di ricircolazione. Elettrolita puro o neutro in una quantità richiesta di aggiunta ad [illegible] viene aggiunta in un punto opportuno per [illegible] di compensa- [illegible] per esempio [illegible]

l'elettrolita viene regolata nell'ambito desiderato fra 25 e 40°C, preferibilmente nell'ambito fra circa 25 e 30°C. L'elettrolita proveniente dallo scambiatore di calore viene successivamente distribuito ad ogni cella elettrolitica. Il volume di elettrolita che trabocca dalle celle può essere regolato tramite la regolazione dell'alimentazione alle celle, ed il volume dovrebbe essere sufficiente per mantenere il tenore di zinco e la temperatura dell'elettrolita ai valori desiderati.

Gli anodi nelle celle elettrolitiche vengono puliti periodicamente per asportare materiale come per esempio biossido di manganese, che aderisce alle superfici degli anodi. La frequenza di pulitura, cioè il ciclo di anodo, è in relazione alla composizione e temperatura dell'elettrolita, al rendimento di corrente ed al contenuto in piombo dello zinco depositato.

La quantità di anodi nelle celle elettrolitiche, il ciclo di anodo e la durata di servizio degli anodi determinano il numero di anodi che devono essere sostituiti da anodi nuovi o appena puliti ogni giorno e il numero di celle che devono essere ogni giorno fornite con anodi nuovi e/o appena puliti. La pulitura degli anodi può essere eseguita con uno qualsiasi dei diversi metodi adatti allo scopo. Si preferisce pulire gli anodi meccanicamente. Pertanto gli anodi vengono ri-

Rossi dalle celle alla fine del ciclo di anodo, gli anodi poco buoni vengono sostituiti con nuovi anodi secondo necessità, mentre gli anodi rimanenti vengono puliti. Anodi nuovi e/o appena puliti vengono rimessi nelle celle. In una buona cioè efficiente operazione la quantità di anodi nuovi è molto ridotta rispetto alla quantità di anodi appena puliti. Durante l'operazione di elettrolisi, un certo numero di celle viene rapportato temporaneamente al cambiamento da anodi usati, alla fine del ciclo di anodo, a anodi nuovi e/o appena puliti.

Secondo l'invenzione, l'elettrolita che trabocca dalle celle, che contengono anodi nuovi e/o recentemente puliti, cioè anodi che sono nuovi o che sono stati puliti di poco e che sono stati in uso per un periodo di tempo compreso fra una prima giornata e due giorni, preferibilmente tra una giornata e una giornata e mezzo, viene riportato quale scarto di ritorno o elettrolita che si ricicla all'operazione di lisciviazione. Questo volume di scarto di ritorno viene deviato dal tanto parlato [illegible] oltre che trabocca da tutte le celle al circuito di ricircolazione. [illegible] questo tempo [illegible] sono [illegible] celle

che contengono anodi nuovi e/o recentemente puliti all'operazione di lisciviazione. Tali mezzi di trasferimento dell'elettrolita all'impianto di lisciviazione possono comprendere un sistema separato di tubazioni che collega i mezzi di traboccamento di ogni cella con l'impianto di lisciviazione. Sono previsti mezzi per rendere possibile dirigere il traboccamento di celle al circuito di ricircolazione o ai mezzi di trasferimento per l'acido di ritorno.

In una forma preferita di realizzazione, il mezzo di traboccamento delle celle comprende due tubi di traboccamento separati. Il primo tubo di traboccamento è collegato al circuito di ricircolazione, ed il secondo tubo di traboccamento è collegato ai mezzi di trasferimento per l'acido di ritorno nell'operazione di lisciviazione. Sono previsti un mezzo di chiusura, cioè di esclusione come un tappo, un dispositivo di arresto o una valvola, che può essere usato per far sì che la della traboccata nel circuito di ricircolazione e nell'operazione di lisciviazione [illegible] secondo come desiderato. [illegible] che [illegible] in una cella può essere [illegible] completamente [illegible] di ricircolazione per il ritorno [illegible] della cella [illegible] [illegible] di

ritorno chiudendo il trabocca mento nel primo tubo di trabocca mento, oppure il trabocca mento può essere diviso e diretto in 2 bacini, cioè sia nel circuito di ricircolazione che nel vano di trasferimento. Le dimensioni dei tubi di trabocca mento sono scelte in modo tale che tutto il trabocca mento di una cella può essere accolto dal vicinato da ogni tubo di trabocca mento. Normalmente le dimensioni dei tubi di trabocca mento sono le stesse, di modo che quando non vengono usati i dispositivi di chiusura cioè di esclusione, il trabocca mento di una cella si divide in porzioni all'incirca uguali fra i due tubi di trabocca mento.

Il volume di elettrolita ritornante all'operazione di lisciviazione deve essere periodicamente all'incirca uguale al volume di elettrolita fresco aggiunto nel processo. Per compensare le perdite di evaporazione e trascinamento dell'elettrolisi, può essere aggiunto un [illegible] di acqua di [illegible].

L'[illegible] [illegible] per mezzo dei [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] di [illegible]
[illegible] ogni [illegible] forma la un circuito
chiuso di circolazione di ammoniaca comprendente
un serbatoio di [illegible] ed uno scambiatore
di calore. L'ammoniaca trabocca da ogni cella
in un vaso di trabocca [illegible] che comprende due tubi di
trabocca [illegible], uno collegato al circuito di raffreddamento
ad aria, l'altro collegato a [illegible] per [illegible]
rire il trabocca[illegible] ad operazione di lisciviazione
dei materiali contenenti uranio. Sono formati [illegible]
ai di [illegible] per chiudere il trabocca[illegible] di [illegible]
[illegible] al [illegible] uno dei due tubi di trabocca[illegible]

[illegible] unità [illegible] transitoria con un filtro [illegible]
[illegible] (vuoto) [illegible] di [illegible]
[illegible] di 270 [illegible] [illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

La pulitura degli anodi venne effettuata per 5 giorni ogni settimana e venne adottato un ciclo di anodi di 42 giorni. Ciò rendeva necessarie la pulitura e la sostituzione dei 49 anodi di una cella per ognuno di questi 5 giorni. Per ottenere il flusso di acido di ritorno di 270 l/min e mantenere una circolazione di 180 l/min per cella, tutto il traboccamento da una cella e metà del traboccamento di una seconda cella vennero deviati nell'operazione di liscviazione.

Nel processo di elettrolisi continuo, questo traboccamento "1 1/2" da due celle venne ottenuto chiudendo il traboccamento al circuito di ricircolazione nella cella, nella quale gli anodi erano stati sostituiti con anodi appena puliti e tenendo aperto il tubo di traboccamento per l'acido di ritorno per il primo giorno di funzionamento dando luogo ad un flusso di acido di ritorno di 180 l/min e tenendo aperti ambedue i tubi di traboccamento nella cella dove gli anodi erano stati puliti il giorno precedente dando luogo ad un flusso di elettrolita di 90 l/min all'operazione di liscviazione e di 90 l/min al circuito di ricircolazione. Il ciclo di lavorazione [illegible]

	Lun.	Mar.	Mer.	Giov.	Ven.	Sab	Dom.	Lun.	Mar.	[illegible]	[illegible]	Sab
	1							2				
		2	3	[illegible]	3	[illegible]	[illegible]	5	[illegible]		[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	50	90	50	90	50	50		[illegible]	90
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	5	5		[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	180	[illegible]	180	180	130	180	180		[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5	5	5	5	[illegible]		[illegible]	[illegible]

[illegible]

[illegible] funzionamento per un periodo di 5 settimane con [illegible] di [illegible] di zinco depositato. Il contenuto medio in piombo dello zinco depositato venne determinato dopo ogni ciclo di deposizione. Il contenuto medio in piombo era di 8,9 ppm. L'aggiunta di carbonato di bario venne successivamente sospesa e il funzionamento dell'unità fu continuato per un periodo di 3 settimane. Il contenuto medio di piombo dello zinco depositato aumentò fino a 12,9 ppm.

Confrontando i risultati dell'esempio con quelli dell'esempio 2 si può notare che il contenuto in piombo dello zinco depositato può essere ridotto lavorando in presenza di carbonato di calcio che contengono quantità notevolmente più basse di piombo. Si può anche notare che [illegible]

pianto secondo il processo dell'invenzione avrebbe che durante lunghi periodi di funzionamento il accumulo di solidi verrebbe ridotto in modo significativo richiedendo l'asportazione [illegible] delle celle.

Naturalmente si comprenderà che si possono fare modifiche nella realizzazione dell'invenzione qui illustrata e descritta senza uscire dallo scopo e dall'ambito dell'invenzione come definita dalle rivendicazioni allegate.

RIVENDICAZIONI

1) In un processo per l'elettroseparazione di zinco comprendente la lisciviazione di materiale contenente zinco con elettrolita già impiegato contenente acido solforico, la depurazione della soluzione di lisciviazione risultante, l'elettrolizzazione della soluzione depurata in una pluralità di celle elettrolitiche contenenti catodi e anodi per la deposizione di zinco sui catodi, la ricircolazione dell'elettrolita che trabocca dalle celle, il ritorno di una porzione dell'elettrolita ricircolante quale elettrolita già impiegato a detta lisciviazione e la sostituzione [illegible] anodi [illegible] accolta qua [illegible]

lita di ritorno trattenuta [illegible] celle contenenti anodi scelti da anodi nuovi o recentemente puliti.

2) Il miglioramento della rivendicazione 1 [illegible] lisciviazione per un periodo di tempo nell'ambito fra circa 1/2 giornata e 2 giorni dopo che detti anodi sono stati sostituiti.

3) Un processo per l'elettroseparazione di zinco da una soluzione di solfato acido di zinco in una pluralità di celle contenenti catodi ed anodi, che comprende la lisciviazione del materiale portante cioè contenente lo zinco con elettrolita già impiegato, la depurazione della soluzione di lisciviazione risultante, l'alimentazione di un volume di soluzione depurata quale elettrolita fresco ad ognuna di detta pluralità di celle, l'elettrolizzazione di detto elettrolita fresco per la deposizione di zinco, la ricircolazione dell'elettrolita che trabocca dalle celle [illegible] celle, la rimozione periodica degli anodi dalle celle alla fine del ciclo di anodo, la pulitura degli anodi rimossi in un modo e [illegible] per cui tutti gli anodi vengono [illegible]

[illegible]

[illegible]

lisciviazione [illegible] già impiegato essendo [illegible] so alimentato a detta [illegible] celle.

4) Il processo come rivendicato nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui l'elettrolita che trabocca dalle celle contenenti anodi recentemente puliti viene riportato a detta lisciviazione per un periodo di tempo nell'ambito fra circa un giorno ed un giorno e mezzo dopo che detti anodi puliti sono stati risistemati nelle celle.

5) Un'apparecchiatura per il recupero di zinco comprendente in combinazione un'unità di lisciviazione ed un'unità di elettroseparazione; detta unità di elettroseparazione includendo una pluralità di celle di elettrolisi presentanti mezzi di entrata per l'elettrolita e mezzi di traboccamento dell'elettrolita; un circuito di ricircolazione dell'elettrolita [illegible] collegante detti mezzi di traboccamento dell'elettrolita con detti mezzi di entrata dell'elettrolita; mezzi [illegible] per derivare elettrolita [illegible] da detto circuito di ricircolazione [illegible]

[illegible]

[illegible] di scarti [illegible]

[illegible] dedicata [illegible] che siano [illegible] presso [illegible] mezzi di [illegible].

6) Un'apparecchiatura [illegible] definita nella rivendicazione 5 in cui detto [illegible] di un boccaporto comprende un primo ed un secondo tubo di trabocca-mento, detto primo tubo di trabocamento essendo collegato a detto circuito di ricircolazione e detto secondo tubo di trabocamento essendo collegato a detti mezzi di trasferimento.

7) Un'apparecchiatura come definito nella rivendicazione 6, in cui detti primo e secondo tubo di trabocamento sono provvisti di mezzi di chiusura.

8) Un'apparecchiatura come definita nella rivendicazione 6 o 7 in cui detti primo e secondo tubo di trabocamento [illegible] diametro [illegible].

FIRENZE 18 FEB. 1981

UFFICIO TECNICO ING. A. MANNUCCI

PER INCARICO

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

ORIGINALE
PESSIMO

9337 A/81

(Caso 278-193)

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Descrizione dell'Invenzione Industriale dal titolo: "PROCESSO DI SEPARAZIONE ELETTROLITICA DI ZINCO DA UNA SOLUZIONE DI SOLFATO ACIDO DI ZINCO" di COMINCO LTD, di nazionalità canadese, a VANCOUVER, British Columbia, Canada, depositata il 18 FEBBRAIO 1981 N° Prot.

RIASSUNTO

Nel processo per l'elettroseparazione cioè separazione elettrolitica di zinco da un elettrolita di solfato acido di zinco, l'elettrolita viene ricircolato alle celle ed una porzione dell'elettrolita viene fatta ritornare cioè riportata all'operazione di lisciviazione del materiale portante cioè contenente lo zinco. Facendo ritornare soltanto l'elettrolita traboccante dalle celle elettrolitiche che contengono anodi nuovi e/o recentemente puliti all'operazione di lisciviazione, la quantità di fanghiglia nelle celle può essere ridotta, il periodo fra le puliture delle celle può essere allungato e la quantità di agente di addizione per il controllo del contenuto di piombo nello zinco depositato può essere ridotta. L'elettrolita che trabocca soltanto da dette celle che contengono anodi nuovi e/o recentemente puliti viene deviato e tenuto separato dall'elettrolita di ricircolazione da tutte le altre celle

essendo previsti mezzi separati per la raccolta ed il trasferimento dell'elettrolita dall'operazione di lisciviazione. Tali mezzi possono consistere in due tubi di traboccamento separati o tubi di traboccamento di una cella, ed in mezzi di chiusura cioè di esclusione, con cui l'elettrolita può essere diretto sia nel circuito di ricircolazione sia nell'operazione di lisciviazione, oppure in ambedue, a seconda di come richiesto.

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un miglioramento dell'elettroseparazione cioè separazione elettrolitica di zinco da una soluzione di solfato acido di zinco.

Nel processo per il recupero di zinco dalla soluzione di solfato acido di zinco, lo zinco calcinato o lo zinco concentrato viene lisciviato a temperatura elevata ed a pressione atmosferica o a pressione elevata con il ritorno di acido solforico o di elettrolita già impiegato, dal processo di elettroseparazione. La soluzione di lisciviazione viene neutralizzata ed assoggettata ad un certo numero di stadi di depurazione usando biossido di manganese e polvere di zinco, e la soluzione depurata viene assoggettata all'elettrolisi per l'elettroseparazione dal

lo zinco. L'elettrolisi viene effettuata in celle elettrolitiche usando catodi di alluminio e anodi di piombo-argento. Agenti additivi come colla e carbonato di stronzio o di bario vengono usati per ottenere depositi uniformi di zinco sostanzialmente puro. Viene normalmente usato un periodo di deposito di zinco fra 24 e 72 ore, dopo di che i catodi vengono rimossi dalle celle per il recupero dello zinco depositato e vengono sostituiti con catodi freschi, cioè nuovi. Gli anodi vengono rimossi periodicamente per essere puliti e vengono successivamente rimessi nelle celle. Il lasso di tempo fra le puliture degli anodi varia ma è abitualmente fra tre e dieci settimane. Le celle elettrolitiche vengono periodicamente esaurite, cioè disinserite e pulite per asportare la melma dalla cella. L'elettrolita trabocca dalle celle e viene abitualmente fatto ricircolare in un circuito chiuso. Se necessario, il circuito di ricircolazione comprende uno scambiatore di calore per raffreddare l'elettrolita in circolazione. Una porzione dell'elettrolita ricircolante viene normalmente prelevata dal sistema e riportata quale acido di ritorno o elettrolita già impiegato al operazione di lisciviazione del prodotto calcinato o concentrato.

Il processo, come descritto sopra, nelle sue fasi

nee generali è esposto nel Zinc [illegible] dalla sua monografia A.C.S., Reinhold Pub. Corp., New York, 1959, pag. 174-[illegible] usate con variazioni di scarsa importanza [illegible] la maggior parte degli impianti elettrolitici di zinco nel mondo. La circolazione dell'elettrolita, in particolare, è esposta nel Brevetto degli Stati Uniti 1.282.521, secondo il quale metalli vengono ricuperati in un processo consistente nella lisciviazione di materiale metallifero con elettrolita già impiegato, nell'elettrolizzazione della soluzione di lisciviazione, nella circolazione dell'elettrolita attraverso le celle elettrolitiche e nel prelievo di una porzione dell'elettrolita in circolazione per riportarla alla lisciviazione.

Durante l'elettrolisi di una soluzione depurata di solfato acido di zinco si forma una fanghiglia che consiste per la maggior parte di biossido di manganese, composti precipitati come solfato di bario e di stronzio e solfato di [illegible] e prodotti precipitati di corrosione dell'anodo come solfato di piombo e ossidi di piombo. La maggior parte della fanghiglia formata si deposita in fondo alle celle, mentre una parte più piccola rimane sospesa nell'elettrolita circolante. Soltanto una parte di questa

porzione più piccola viene asportata con l'elettrolita che viene riportato all'operazione di lisciviazione, ed il resto viene fatto ricircolare. Secondo il Brevetto USA 2.072.311 viene descritto un metodo per l'elettrolizzazione di un elettrolita privo di fanghiglia contenente zinco, il quale comprende il passaggio dell'elettrolita attraverso una cella elettrolitica con velocità sufficiente per portare via la fanghiglia formata dalla cella ed il mettere a contatto la fanghiglia contenente elettrolita con materiale portante cioè contenente zinco per sciogliere lo zinco nell'elettrolita. Il metodo per rimovere la fanghiglia in conformità di questo brevetto menzionato per ultimo è veramente poco pratico, perchè le velocità di flusso che sono necessarie per asportare tutta la fanghiglia dalla cella sarebbero elevate in modo indesiderato. Perciò nella maggior parte degli impianti commerciali per l'elettroseparazione di zinco, la fanghiglia formata durante l'elettrolisi e non aderente agli anodi si depone nelle celle elettrolitiche. Ciò rende necessaria la pulitura periodica delle celle.

Si è però osservato che la formazione di una maggiore porzione di fanghiglia si verifica nelle celle che contengono anodi nuovi e/o che sono stati recentemente puliti. Abbiamo anche trovato che l'elettroli

ta che trabocca da queste celle contiene una quantità di particelle di fanghiglia che è considerevolmente più elevata che nell'elettrolita traboccante da celle contenenti anodi che sono stati in funzione per almeno un giorno. Inoltre si è osservato che il grado di corrosione degli anodi è più elevato per anodi nuovi e recentemente puliti, e che il grado di corrosione diminuisce in modo marcato dopo che gli anodi nuovi e recentemente puliti sono stati in uso per circa un giorno. Di conseguenza, il consumo di agenti additivi come carbonato di bario o di stronzio per controllare cioè mantenere ridotto il contenuto in piombo nell'elettrolita e nello zinco depositato è più elevato in celle che contengono anodi nuovi e recentemente puliti.

Si è ora scoperto che la quantità di fanghiglia nelle celle elettrolitiche può essere ridotta, che il periodo fra le puliture di una cella può essere allungato e che la quantità di carbonato di bario o carbonato di stronzio aggiunto può essere ridotta quando soltanto l'elettrolita che trabocca da celle contenenti anodi nuovi e/o recentemente puliti viene riportato cioè ritornato nell'operazione di lisciviazione del materiale portante cioè contenente zinco.

Secondo l'invenzione - nel processo per l'elettroseparazione di zinco mediante la lisciviazione di

un materiale contenente zinco con elettrolita già impiegato contenente acido solforico, la depurazione della soluzione di lisciviazione risultante, l'elettrolizzazione della soluzione depurata in una pluralità di celle elettrolitiche contenenti catodi ed anodi per la deposizione di zinco sui catodi, la ricircolazione dell'elettrolita che trabocca dalle celle, il ritorno di una porzione dell'elettrolita ricircolante quale elettrolita già impiegato a detta lisciviazione e la sostituzione periodica di anodi nelle celle - è previsto il miglioramento che comprende la scelta, quale elettrolita già impiegato, dell'elettrolita di ritorno che trabocca dalle celle contenenti anodi scelti da anodi nuovi o recentemente ripuliti.

Sotto un altro aspetto, la presente invenzione prevede una apparecchiatura per il recupero di zinco comprendente in combinazione un'unità di lisciviazione ed un'unità di elettroseparazione; detta unità di elettroseparazione includendo una pluralità di celle di elettrolisi presentanti mezzi di entrata per l'elettrolita e mezzi di traboccamento dell'elettrolita; un circuito di ricircolazione dell'elettrolita che collega detti mezzi di traboccamento per l'elettrolita con detti mezzi di entrata per l'elettrolita; mezzi di trasferimento per deviare l'elettrolita da

detto circuito di ricircolazione a detta unità di lisciviazione, detti mezzi di trasferimento essendo collegati fra detti mezzi di traboccamento e detta unità di lisciviazione; mezzi per deviare l'elettrolita che trabocca in detto circuito di ricircolazione; e mezzi per deviare l'elettrolita che trabocca da una qualsiasi cella di elettrolisi prescelta in detti mezzi di trasferimento.

L'invenzione sarà ora descritta in dettaglio con riferimento alla realizzazione preferita dell'invenzione. Una soluzione di solfato acido di zinco purificato viene elettrolizzata in una pluralità di celle elettrolitiche disposte in gruppi paralleli di file di celle. L'elettrolita viene alimentato ad ogni cella, scorre attraverso la cella e trabocca in un circuito chiuso di ricircolazione per il ritorno dell'elettrolita nelle celle. Il traboccamento delle celle viene raccolto in un serbatoio di compensazione che è posizionato nel circuito di ricircolazione. Elettrolita nuovo o neutro e le quantità richieste di agenti additivi vengono aggiunti in un punto opportuno, per esempio nel serbatoio di compensazione. L'elettrolita viene pompato dal serbatoio di compensazione ad uno scambiatore di calore, come per esempio una torre di raffreddamento dove la temperatura del

l'elettrolita viene regolata nell'ambito desiderato fra 25 e 40°C, preferibilmente nell'ambito fra circa 25 e 30°C. L'elettrolita proveniente dallo scambiatore di calore viene successivamente distribuito ad ogni cella elettrolitica. Il volume di elettrolita che trabocca dalle celle può essere regolato tramite la regolazione dell'alimentazione alle celle, ed il volume dovrebbe essere sufficiente per mantenere il tenore di zinco e la temperatura dell'elettrolita ai valori desiderati.

Gli anodi nelle celle elettrolitiche vengono puliti periodicamente per asportare materiale come per esempio biossido di manganese, che aderisce alle superfici degli anodi. La frequenza di pulitura, cioè il ciclo di anodo, è in relazione alla composizione e temperatura dell'elettrolita, al rendimento di corrente ed al contenuto in piombo dello zinco depositato.

La quantità di anodi nelle celle elettrolitiche, il ciclo di anodo e la durata di servizio degli anodi determinano il numero di anodi che devono essere sostituiti da anodi nuovi o appena puliti ogni giorno e il numero di celle che devono essere ogni giorno fornite con anodi nuovi e/o appena puliti. La pulitura degli anodi può essere eseguita con uno qualsiasi dei diversi metodi adatti allo scopo. Si preferisce pulire gli anodi meccanicamente. Pertanto gli anodi vengono ri-

mossi dalle celle alla fine del ciclo di anodo, gli anodi poco buoni vengono sostituiti con nuovi anodi secondo necessità, mentre gli anodi rimanenti vengono puliti. Anodi nuovi e/o appena puliti vengono rimessi nelle celle. In una buona cioè efficiente operazione la quantità di anodi nuovi è molto ridotta rispetto alla quantità di anodi appena puliti. Durante l'operazione di elettrolisi, un certo numero di celle viene assoggettato temporaneamente al cambiamento da anodi usati, alla fine del ciclo di anodo, a anodi nuovi e/o appena puliti.

Secondo l'invenzione, l'elettrolita che trabocca dalle celle, che contengono anodi nuovi e/o recentemente puliti, cioè anodi che sono nuovi o che sono stati puliti da poco e che sono stati in uso per un periodo di tempo compreso fra una mezza giornata e due giorni, preferibilmente tra una giornata e una giornata e mezzo, viene riportato quale acido di ritorno o elettrolita già impiegato all'operazione di lisciviazione. Questo volume di acido di ritorno viene deviato da e tenuto separato dall'elettrolita che trabocca da tutte le altre celle nel circuito di ricircolazione. La deviazione e la separazione di questo volume di acido di ritorno, sono ottenute prevedendo mezzi per trasferire l'elettrolita traboccante dalle celle

che contengono anodi nuovi e/o recentemente puliti all'operazione di lisciviazione. Tali mezzi di trasferimento dell'elettrolita all'impianto di lisciviazione possono comprendere un sistema separato di tubazioni che collega i mezzi di traboccamento di ogni cella con l'impianto di lisciviazione. Sono previsti mezzi per rendere possibile dirigere il traboccamento di celle al circuito di ricircolazione o ai mezzi di trasferimento per l'acido di ritorno.

In una forma preferita di realizzazione, il mezzo di traboccamento delle celle comprende due tubi di traboccamento separati. Il primo tubo di traboccamento è collegato al circuito di ricircolazione, ed il secondo tubo di traboccamento è collegato ai mezzi di trasferimento per l'acido di ritorno nell'operazione di lisciviazione. Viene previsto un mezzo di chiusura, cioè di esclusione, come un tappo, un dispositivo di arresto o una valvola, che può essere usato per far sì che la cella trabocchi nel circuito di ricircolazione o nell'operazione di lisciviazione, o in ambedue, secondo come desiderato. Così l'elettrolita che trabocca da una cella può essere diretto completamente nel circuito di ricircolazione per il ritorno alla cella chiudendo il traboccamento nel secondo tubo di traboccamento, oppure interrumpendo nel mezzo di trasferimento per l'acido di

ritorno chiudendo il traboccamento nel primo tubo di traboccamento, oppure il traboccamento può essere diviso e diretto in ambedue, cioè sia nel circuito di ricircolazione che nel mezzo di trasferimento. Le dimensioni dei tubi di traboccamento sono scelte in modo tale che tutto il traboccamento di una cella può essere accolto cioè ricevuto da ogni tubo di traboccamento. Preferibilmente le dimensioni dei tubi di traboccamento sono le stesse, di modo che quando non vengono usati i mezzi di chiusura cioè di esclusione, il traboccamento di una cella si divide in porzioni all'incirca uguali fra i due tubi di traboccamento.

Il volume di elettrolita ritornato all'operazione di lisciviazione deve essere preferibilmente all'incirca uguale al volume di elettrolita fresco aggiunto nel processo. Per compensare le perdite di evaporazione e perdite causate dall'elettrolisi, può essere aggiunto un volume di acqua di integrazione.

L'invenzione verrà ora illustrata per mezzo dei seguenti esempi non limitativi.

Esempio comparativo.

Questo esempio illustra il funzionamento di un'unità di 30 celle elettrolitiche in un impianto commerciale esistente di elettroseparazione di zin

c). Le celle sono disposte in due file di 15 celle, ognuna contenente 49 anodi e 48 catodi. L'unità venne fatta funzionare secondo il metodo convenzionale di servizio che consisteva nell'alimentare 180 l/min. di elettrolita dal circuito chiuso di ricircolazione di elettrolita ad ogni cella. Mentre trabocca dalle celle veniva ricircolato con una portata di 5100 l/min. Una corrente di prelievo dal circuito di ricircolazione venne riportata all'operazione di lisciviazione con una portata di 270 l/min., mentre venne aggiunto elettrolita nuovo, neutro, al circuito di ricircolazione con una portata di 270 l/min. Il ciclo di pulitura degli anodi era di 42 giorni. Per controllare, cioè contenere il contenuto in piombo nell'elettrolita e nello zinco depositato, vennero aggiunti in modo continuo 2,2 Kg di carbonato di bario per tonnellata di zinco depositato. Lungo un periodo di 6 settimane il contenuto di piombo dello zinco depositato venne determinato dopo ogni ciclo di deposizione. Il contenuto di piombo risultava in media di 15 ppm. L'unità venne fatta funzionare per un ulteriore periodo ma senza l'aggiunta di carbonato di bario. Il contenuto medio di piombo dello zinco depositato durante questo ulteriore periodo era aumentato fino a 23,9 ppm.

Esempio 1

Questo esempio si riferisce all'unità di 30 celle elettrolitiche come descritte nell'esempio comparativo, ma modificata per mettere in pratica il metodo secondo l'invenzione. L'alimentazione di elettrolita ad ogni cella viene fornita da un circuito chiuso di ricircolazione di elettrolita comprendente un serbatoio di compensazione ed uno scambiatore di calore. L'elettrolita trabocca da ogni cella in un mezzo di traboccamento che comprende due tubi di traboccamento, uno collegato al circuito di ricircolazione, l'altro collegato a tubazioni per trasferire il traboccamento all'operazione di lisciviazione del materiale contenente zinco. Sono forniti mezzi di arresto per chiudere il traboccamento di elettrolita attraverso uno dei due tubi di traboccamento.

L'unità venne fatta funzionare con un flusso di elettrolita neutro (nuovo) al serbatoio di compensazione di 270 l/min. e con un flusso di elettrolita ricircolato ad ogni cella di 18 l/min. Il traboccamento di elettrolita da ogni cella nel circuito di ricircolazione era di 180 l/min per una portata totale di circolazione dell'elettrolita di 5400 l/min. Il flusso totale di acido di ritorno all'operazione di lisciviazione era di 270 l/min.

La pulitura degli anodi venne effettuata per 5 giorni ogni settimana e venne adottato un ciclo di anodi di 42 giorni. Ciò rendeva necessarie la pulitura e la sostituzione dei 49 anodi di una cella per ognuno di questi 5 giorni. Per ottenere il flusso di acido di ritorno di 270 l/min e mantenere una circolazione di 180 l/min per cella, tutto il traboccamento da una cella e metà del traboccamento di una seconda cella vennero deviati nell'operazione di lisciviazione.

Nel processo di elettrolisi a continuo, questo traboccamento "1 1/2" da due celle venne ottenuto chiudendo il traboccamento al circuito di ricircolazione nella cella, nella quale gli anodi erano stati sostituiti con anodi appena puliti e tenendo aperto il tubo di traboccamento per l'acido di ritorno per il primo giorno di funzionamento dando luogo ad un flusso di acido di ritorno di 180 l/min e tenendo aperti ambedue i tubi di traboccamento nella cella dove gli anodi erano stati puliti il giorno precedente dando luogo ad un flusso di elettrolita di 90 l/min all'operazione di lisciviazione e di 90 l/min. al circuito di ricircolazione. Il ciclo di lavorazione per la pulitura di anodi e per i flussi di elettrolita ricircolante e dell'acido di ritorno può essere ulteriormente illustrato dalla tabella seguente.

CICLO DI LAVORAZIONE PER LA PULITURA DEGLI ANODI E PER L'ACIDO DI RITORNO

Giorno	Lun.	Martedì	Merc.	Giov.	Ven.	Sab.	Dom.	Lun.	Martedì	Giov.	Ven.	Sab.	Dom.
Settimana	1							2		6			
Anodi Puliti nella Cella N°	1	2	3	4	5	-	-	6	7	29	30	-	-
Acido di ritorno in l/min	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
dalla Cella N°	30	2	2	4	4	4	4	5	6	28	29	29	29
e l/min	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
dalla Cella N°	1	2	3	4	5	5	5	6	7	29	30	30	30

UFF. TECN. ING. A. MANNUCCI

Esempio 2

L'unità modificata di celle elettrolitiche venne fatta funzionare per un periodo di 6 settimane come descritto nell'esempio 1 con l'aggiunta di 1 Kg di carbonato di bario per tonnellata di zinco depositato. Il contenuto medio in piombo dello zinco depositato venne determinato dopo ogni ciclo di deposizione. Il contenuto medio in piombo era di 8,9 ppm. L'aggiunta di carbonato di bario venne successivamente sospesa e il funzionamento dell'unità fu continuato per un periodo di 3 settimane. Il contenuto medio di piombo dello zinco depositato aumentò fino a 13,9 ppm.

Confrontando i risultati dell'Esempio comparativo e dell'Esempio 2, si può vedere che il contenuto in piombo dello zinco depositato può essere ridotto deviando l'elettrolita che trabocca da celle che contengono anodi recentemente puliti nell'operazione di lisciviazione. Si può anche vedere che la quantità di prodotto additivo aggiunta per il controllo del contenuto di piombo nello zinco depositato può essere considerevolmente ridotta, pur mantenendo un basso contenuto di piombo nello zinco depositato.

Un risultato naturale del funzionamento dell'im

pianto secondo il processo dell'invenzione sarebbe che durante lunghi periodi di funzionamento l'accumulo di solidi verrebbe ridotto in modo significativo richiedendo perciò una pulitura meno frequente delle celle.

Naturalmente si comprenderà che si possono fare modifiche nella realizzazione dell'invenzione qui illustrata e descritta senza uscire dallo scopo e dall'ambito dell'invenzione come definita dalle rivendicazioni allegate.

RIVENDICAZIONI

1) In un processo per l'elettroseparazione di zinco comprendente la lisciviazione di materiale contenente zinco con elettrolita già impiegato, contenente acido solforico, la depurazione della soluzione di lisciviazione risultante, l'elettrolizzazione della soluzione depurata in una pluralità di celle elettrolitiche contenenti catodi e anodi per la deposizione di zinco sui catodi, la ricircolazione dell'elettrolita che trabocca dalle celle, il ritorno di una porzione dell'elettrolita ricircolante quale elettrolita già impiegato a detta lisciviazione e la sostituzione periodica degli anodi nelle celle; il miglioramento che comprende la scelta quale elettrolita già impiegato dell'elettro

lita di ritorno traboccante dalle celle contenenti anodi scelti da anodi nuovi o recentemente puliti.

2) Il miglioramento della rivendicazione 1, nel quale l'elettrolita viene riportato a detta lisciviazione per un periodo di tempo nell'ambito fra circa 1/2 giornata e 2 giorni dopo che detti anodi sono stati sostituiti.

3) Un processo per l'elettroseparazione di zinco da una soluzione di solfato acido di zinco in una pluralità di celle contenenti catodi ed anodi, che comprende la lisciviazione del materiale portante cioè contenente lo zinco con elettrolita già impiegato, la depurazione della soluzione di lisciviazione risultante, l'alimentazione di un volume di soluzione depurata quale elettrolita fresco ad ognuna di detta pluralità di celle, l'elettrolizzazione di detto elettrolita fresco per la deposizione di zinco, la ricircolazione dell'elettrolita che trabocca dalle celle nelle celle, la rimozione periodica degli anodi dalle celle alla fine del ciclo di anodo, la pulitura degli anodi rimossi in un modo ciclico per cui tutti gli anodi vengono puliti durante detto ciclo di anodo, il ritorno di detti anodi puliti alle celle ed il ritorno dell'elettrolita che trabocca dalle celle contenenti

anodi recentemente puliti quale elettrolita già impiegato, il volume dell'elettrolita ritornato alla lisciviazione quale elettrolita già impiegato essendo all'incirca uguale al volume di elettrolita fresco alimentato a detta pluralità di celle.

4) Il processo come rivendicato nella rivendicazione 1, 2 o 3, in cui l'elettrolita che trabocca dalle celle contenenti anodi recentemente puliti viene riportato a detta lisciviazione per un periodo di tempo nell'ambito fra circa un giorno ed un giorno e mezzo dopo che detti anodi puliti sono stati risistemati nelle celle.

5) Un'apparecchiatura per il recupero di zinco comprendente in combinazione un'unità di lisciviazione ed un'unità di elettroseparazione; detta unità di elettroseparazione includendo una pluralità di celle di elettrolisi presentanti mezzi di entrata per l'elettrolita e mezzi di traboccamento dell'elettrolita; un circuito di ricircolazione dell'elettrolita che collega detti mezzi di traboccamento dell'elettrolita con detti mezzi di entrata dell'elettrolita; mezzi di trasferimento per deviare l'elettrolita da detto circuito di ricircolazione a detta unità di lisciviazione, detti mezzi di trasferimento essendo collegati fra detti mezzi di

traboccamento e detta unità di liscivazione; mezzi per la deviazione dell'elettrolita che trabocca in detto circuito di ricircolazione; e mezzi per la deviazione dell'elettrolita che trabocca da una qualsiasi cella prescelta di elettrolisi in detti mezzi di trasferimento.

5) Un'apparecchiatura come definita nella rivendicazione 5, in cui detto mezzo di traboccamento comprende un primo ed un secondo tubo di traboccamento, detto primo tubo di traboccamento essendo collegato a detto circuito di ricircolazione e detto secondo tubo di traboccamento essendo collegato a detti mezzi di trasferimento.

7) Un'apparecchiatura come definito nella rivendicazione 6, in cui detti primo e secondo tubo di traboccamento sono corredati di mezzi di chiusura.

8) Un'apparecchiatura come definita nella rivendicazione 6 o 7, in cui detti primo e secondo tubo di traboccamento presentano le stesse dimensioni.

FIRENZE 18 FEB. 1981

UFFICIO TECNICO ING. A. MANNUCCI

PER INCARICO

L'UFFICIALE ROGANTE