

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

79918

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 40a, 17/06

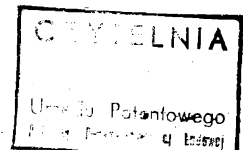
Zgłoszono: 15.11.1973 (P. 166557)

Pierwszeństwo: _____

MKP C22b 17/06

Zgłoszenie ogłoszono: 02.11.1974

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1975



Twórcy wynalazku: Zenon Adamczyk, Adam Gierek, Stanisław Tochowicz, Stanisław Wolff,
Zdzisław Kwiek, Andrzej Stanek, Grażyna Tyniecka, Wilhelm Zych,
Jan Olearnik, Alfred Drozdek, Janusz Gajda, Jerzy Gierek, Krystian
Stencel, Barbara Podsiadło

Uprawniony z patentu tymczasowego: Huta Metali Nieżelaznych „Szopienice”, Katowice (Polska)

Sposób otrzymywania gąbki kadmowej z przemysłowych roztworów siarczanu kadmu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania gąbki kadmowej z przemysłowych roztworów siarczanu kadmu, nadającej się do dalszego pirometalurgicznego przerobu na kadm metaliczny.

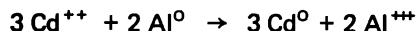
Dotychczas znany sposób otrzymywania gąbki kadmowej opiera się na procesie cementacji kadmu z roztworów kadmowych przy pomocy cynku. Cementacja zachodzi w bębnach obrotowych wypełnionych blachami cynku katodowego. Ściana czołowa bębna zamknięta jest płytą z nawierconymi otworami, przez które wypływa gąbka kadmowa zbierająca się w skrzyniach osadowych umieszczonych pod bębniem. Proces cementacji prowadzi się w temperaturze 20–50°C dozując do bębnow gazowych dwutlenek siarki. Podstawowym produktem procesu jest gąbka kadmowa, zawierająca stosunkowo duże ilości cynku metalicznego bo około 3–7%. Celem zmniejszenia zawartości cynku w produkcie przeprowadza się jego dodatkowe wzbogacenie polegające na ługowaniu przy pomocy kwasu siarkowego przy kwasowości około pH-2. Po procesie wzbogacania gąbka kadmowa zawiera 85–91% kadmu. Po jej wypłukaniu i odfiltrowaniu gąbka kadmowa kierowana jest do przetopu w piecach destylacyjnych w celu otrzymania z niej kadmu metalicznego. Ługi pocementacyjne zawierające 0,2–0,4 g/l kadmu oraz 40–60 g/l cynku stanowią produkt odpadowy.

Wadą tego sposobu jest jego niska efektywność, przewlekłość procesu i niestabilna jakość produktu. Niska efektywność procesu wynika ze stosunkowo dużej zawartości kadmu w ługach pocementacyjnych. Powodem tego jest mała różnica wartości potencjałów normalnych cynku i kadmu bowiem potencjał cynku $U_{Zn}^0 = -0,763$ a kadmu $U_{Cd}^0 = -0,402$. Na zwiększoną zawartość kadmu w ługach pocementacyjnych wpływa również duża koncentracja cynku w roztworach, spowodowana przyrostem jonów Zn^{2+} w trakcie cementacji. W trakcie cementacji w bębnach obrotowych część cynku w postaci drobnych blaszek zanieczyszcza gąbkę kadmową co powoduje konieczność prowadzenia procesu jej wzbogacania. Opisane wady wpływają na przewlekłość procesu i konieczność stosowania dużej ilości urządzeń.

Gąbkę kadmową otrzymaną przedstawionym sposobem charakteryzuje niejednorodność składu chemicznego (od 85–91% Cd) oraz niejednorodna jakość w poszczególnych okresach określana ciężarem właściwym gąbki. Wymienione wartości jakościowe mają decydujący wpływ na moc przerobową oraz uzysk w pirometalurgicznym procesie otrzymywania kadmu metalicznego. Dodatkową uciążliwością dotychczasowego sposobu ce-

mentacji jest konieczność stosowania dodatku dwutlenku siarki co pogarsza warunki b.h.p. na stanowiskach pracy oraz powoduje zanieczyszczanie atmosfery.

Celem wynalazku jest intensyfikacja i uproszczenie procesu otrzymywania gąbki kadmowej otrzymywanie produktu o stabilnej jakości oraz usunięcie emisji dwutlenku siarki. Cel ten został osiągnięty w ten sposób że do cementacji kadmu użyto sproszkowany glin metaliczny prowadząc jedno lub dwustopniowy proces cementacji w temperaturach 60–90°C przy pH 2–5, stosując nadmiar glinu od 5–40%. Cementacja kadmu sproszkowanym glinem metalicznym przebiega według reakcji:



Szybkość tej reakcji jest duża ze względu na dużą różnicę potencjału między kadmem a glinem ($U_{\text{Cd}}^0 = -0,402$ a $U_{\text{Al}}^0 = -1,66$). Zasadnicze korzyści wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku to: niskie zużycie glinu ze względu na jego trójwartościowość oraz mały ciężar atomowy, prosty sposób oczyszczania kadmu od glinu, możliwość uzyskiwania jednorodnej gąbki kadmowej o dobrej jakości o zawartości kadmu około 93%, poprawa warunków bhp i ochrona środowiska ze względu na wyeliminowanie emisji dwutlenku siarki oraz zmniejszenie strat w ługach pocementacyjnych.

Wynalazek jest przedstawiony w przykładach wykonania. Cementację kadmu za pomocą sproszkowanego glinu przeprowadza się w dwojaki sposób. Jako cementację jednostopniową lub dwustopniową.

Przykład I. Cementację jednostopniową przeprowadza się w ługownikach zaopatrzonych w mieszadło lub w innych urządzeniach zapewniających mieszanie. Sproszkowany glin dozuje się do roztworu kadmowego porcjami w temperaturze od 60–90°, aż do uzyskania w roztworze śladowych zawartości jonów Cd^{++} . Na początku cementacji utrzymuje się pH w granicach 4–5, a pod koniec procesu od 2 do 3. Takie stężenie jonów wodorowych zapobiega hydrolizie związków trójwartościowego glinu. Po zakończeniu procesu cementacji gąbkę kadmową po odfiltrowaniu kieruje się do procesu pirometalurgicznego, a ługi pocementacyjne wyłącza z obiegu. Dane z procesu cementacji jednostopniowej obrazuje poniższa tabela. W tabelce podane są wartości średnie z szeregu prób.

Roztwór wstępny g/l Cd	Ilość Al w stosunku do teoretycznie potrzebnej %	Produkty	
		gąbka kadm. % Cd	ług pocemen- tacyjny g/l Cd
31,8	130	87	0,3

Przykład II. Cementację dwustopniową przeprowadza się w ługowniku zaopatrzonym w mieszadło lub innym urządzeniu umożliwiającym mieszanie roztworu. Po podgrzaniu roztworu kadmowego do temp. 60°C – 90°C dozuje się sproszkowany glin w ilości 105% w stosunku do teoretycznie potrzebnej. Po tej operacji otrzymuje się gąbkę kadmową o wysokiej zawartości kadmu, którą kieruje się do przetopu w piecach destylacyjnych. Rozdział gąbki kadmowej od roztworu po cementacji odbywa się drogą dekantacji i filtracji. Roztwory po cementacji zawierające ok. 4 g/l kadmu poddaje się drugiemu etapowi cementacji w osobnym ługowniku lub innym urządzeniu umożliwiającym mieszanie. Cementację drugiego stopnia przeprowadza się w temp. 60–90°C oraz stężeniu jonów wodorowych pH od 2–3. Sproszkowany glin dozuje się porcjami aż do uzyskania w roztworze śladowych zawartości jonów Cd^{++} . Gąbkę kadmową z drugiego stopnia cementacji po zdekantowaniu zwraca się do I stopnia cementacji w celu wzbogacenia i wykorzystania nadmiaru cementatora. Ługi pocementacyjne z minimalną zawartością kadmu, eliminuje się z obiegu.

Dane z procesu cementacji dwustopniowej obrazuje poniższa tabela. W tabelce ujęte są średnie wartości uzyskane z szeregu prób.

Roztwór wstępny g/l Cd	Ilość Al w stosunku do teoretycznie potrzebnej %	Produkty		Uwagi
		gąbka kadmowa % Cd	roztwór pocementacyjny g/l Cd	
31,8	105	93	4	I stopień cementacji
4	140	72	0,02	II stopień cementacji

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania gąbki kadmowej z przemysłowych roztworów siarczanu kadmu, **znamienny tym**, że jedno lub dwustopniowy proces cementacji kadmu prowadzi się w temperaturze 60–90°C przy pH 2–5 za pomocą sproszkowanego glinu zadawanego w nadmiarze od 5–40% wagowych w stosunku do stechiometrycznie wyliczonej ilości glinu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że gąbkę kadmową otrzymaną w procesie drugiego stopnia cementacji zwraca się do procesu pierwszego stopnia cementacji.
