



OPIS PATENTOWY 62027

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.VII.1967 (P 121 595)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.II.1971

Kl. 40 a, 19/26

MKP C 22 b, 19/26

UKD 669. 531.23

Współtwórcy wynalazku: Władysław Woźniczko, Władysław Lis, Jan Kubas,
Zbigniew Jedliczka, Tadeusz Łączek

Właściciel patentu: Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” Przedsiębiorstwo
Państwowe, Bukowno k/Olkusza (Polska)

Sposób odzyskiwania cynku z roztworów odpadowych elektrolizy cynku

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania cynku z roztworów odpadowych elektrolizy cynku, zwłaszcza z elektrolitu odpadowego o znacznej zawartości Mg złożony z procesu odcynkowania roztworu metodą elektrolityczną, zobojętnienia kwaśnego roztworu amoniakiem, wyciągnięcia amoniakiem cynku z roztworu w postaci osadu, odzysku cynku z uzyskanego osadu metodą pirometalurgiczną oraz zagęszczania pozostałego roztworu siarczanu amonowego w wieży neutralizującej gazy końcowe fabryki kwasu siarkowego produkującej kwas siarkowy metodą nitrozową lub kontaktową.

W obiegu elektrolizy cynku następuje nagromadzenie się zanieczyszczeń bardziej elektroujemnych niż cynk. Są to głównie siarczany metali alkalicznych i ziem alkalicznych oraz magnez i mangan. Zanieczyszczenia bardziej elektroujemne niż cynk dostają się do roztworów obiegowych głównie z surowców oraz reagentów stosowanych do oczyszczania roztworu siarczanu cynkowego.

Stwierdzono, że można pracować przy stężeniu manganu dochodzącym do 10 g/l i to stężenie nie wpływa szkodliwie na przebieg elektrolizy, jeżeli roztwór siarczanu cynkowego jest wolny od innych zanieczyszczeń. W praktyce przemysłowej koncentracja manganu powyżej od 3 do 5 g/l jest szkodliwa, ponieważ zachodzi wtedy konieczność zwiększenia częstotliwości oczyszczania waniek elektrolitycznych, zbiorników elektrolitu i anod ze zbierającego się szlamu MnO_2 . Wzrost zawartości

2

siarczanu magnezowego powoduje zmniejszenie się rozpuszczalności siarczanu cynkowego.

Obliczenia rozpuszczalności cynku w roztworach nasyconych przy temperaturze 35°C wykazały, że każdy gram na litr zwłaszcza magnezu w roztworze zmniejsza rozpuszczalność cynku o 1% wagowy. Znaczna koncentracja magnezu (około 35 g/l) w obiegu roztworów elektrolizy cynku uniemożliwia w efekcie prowadzenie intensywnego przerobu szlamów w procesie ługowania co w konsekwencji wpływa ujemnie na kształtowanie się odzysku cynku i kadmu z materiałów poddawanych ługowaniu roztworem wodnym kwasu siarkowego.

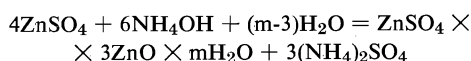
Sód, potas i magnez występujące w elektrolicie w postaci siarczanów znacznie podwyższają lepkość elektrolitu w wyniku czego wzrasta napięcie na wannie, bowiem spadek napięcia na warstwie elektrolitu jest wyższy. Przy małych gęstościach prądowych można zaobserwować obniżenie się potencjału katodowego cynku w obecności wyższych zawartości siarczanów sodu, potasu i magnezu w elektrolicie. Na ogół uważa się, że szkodliwe działanie tych metali sprowadza się wyłącznie do utrudnienia dyfuzji jonów cynku do strefy przykatodowej. Większe zawartości tych metali wymagają zatem bardziej dokładnego oczyszczania roztworów siarczanu cynkowego.

Wyciągnięcie z roztworu siarczanu cynkowego metali alkalicznych, magnezu i manganu przy dużej koncentracji cynku jest teoretycznie możliwe, ale w praktyce nie stosowane na skutek nieopłacalności ekonomicznej. Najkorzystniej jest regenerować elektrolit siarczanu

cynkowego przez systematyczne usuwanie z obiegu zanieczyszczonego elektrolitu i uzupełnienie go czystymi roztworami kwasu siarkowego lub siarczanu cynkowego. Poprzez usuwanie z obiegu części elektrolitu usuwa się szkodliwe domieszki w postaci siarczanów metali alkalicznych, magnezu i manganu oraz szereg innych szkodliwych zanieczyszczeń jak Cl, F, Co i Ni.

Znane sposoby przerobu roztworów siarczanu cynkowego wycofanych z obiegu elektrolizy cynku polegają na odzysku cynku drogą elektrolizy, odzysku cynku w postaci wodorotlenku, otrzymywaniu krystalicznego siarczanu cynkowego i otrzymywaniu litopanu. Najszersze zastosowanie znajduje sposób wydzielania cynku z roztworów siarczanu cynkowego w postaci wodorotlenku lub zasadowego siarczanu cynkowego przez hydrolityczny rozkład siarczanu cynkowego dodatkiem amoniaku lub mleka wapiennego.

Sposób ten polega na tym, że przy pH = 5,5–6,2 do neutralnego roztworu siarczanu cynkowego wprowadza się amoniak i wytrąca cynk według reakcji:



Proces powyższy przebiega ze znacznym odzyskiem cynku w przypadku niewielkiego stężenia jonów SO_4 . Powstały zasadowy siarczan cynkowy praży się od 2 do 3 godzin w temperaturze od 920 do 950°C i rozkłada się na tlenek cynkowy z wydzielaniem SO_2 , SO_3 i O_2 . Roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zawierający siarczany magnezu, manganu i metali alkalicznych kieruje się do produkcji nawozów sztucznych lub poddaje się go regeneracji w celu odzyskania amoniaku.

Niedogodnością odzysku cynku z roztworów odpadowych elektrolizy cynku przez osadzanie cynku drogą elektrolizy jest znaczne zużycie energii elektrycznej do osadzenia cynku na katodzie przy stosunkowo niskim odzyskaniu cynku z roztworów odpadowych. Otrzymywanie krystalicznego siarczanu cynkowego jest utrudnione ze względu na zawartość w roztworze innych metali nawet metodą frekcyonowanej krystalizacji. Natomiast odzysk cynku w postaci wodorotlenku cynkowego za pomocą amoniaku daje znaczne straty cynku z powodu znacznej koncentracji jonów SO_4^{2-} oraz nie zapewnia z powstałego roztworu otrzymanie nawozu sztucznego o zadowalającej jakości z uwagi na znaczne ilości magnezu i innych zanieczyszczeń.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności w znanych sposobach odzyskiwania cynku z elektrolitu odpadowego elektrolizy cynku a zwłaszcza niedogodności w sposobie odzysku cynku w postaci wodorotlenku (metodą hydrolizy).

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że roztwór odpadowy z elektrolizy cynku a zwłaszcza elektrolit kwaśny usunięty z obiegu elektrolizy cynku odcynkuje się metodą elektrolizy w oddzielnych elektrolizerach aż do osiągnięcia zawartości cynku w roztworze do około 30 g/l. Częściowo odcynkowany roztwór kieruje się do zbiornika zaopatrzonego w mieszadło w którym zobojętnia się kwaśny roztwór poprzez wtłaczanie amoniaku lub wodorotlenku amonu rurą usytuowaną na dnie lub nieco powyżej dna zbiornika w kształcie koła lub wycinka koła, zaopatrzoną od środka zbiornika w otwory. W pierwszej fazie amoniak zobojętnia kwaśny

roztwór i następuje reakcja wolnego kwasu siarkowego z amoniakiem połączona z wydzielaniem ciepła. Po osiągnięciu zobojętnienia roztworu następuje reakcja hydrolizy pomiędzy amoniakiem a siarczanem cynkowym połączona z wydzielaniem ciepła.

Efektom tej reakcji jest wytrącenie wodorotlenku cynku oraz niewielkiej ilości zasadowego siarczanu cynkowego, które wytrącają się w formie osadu (szlamu) na dnie zbiornika. Proces wytrącania wodorotlenku cynku prowadzi się aż do osiągnięcia pH = 6,3. Otrzymane osady wodorotlenku cynku z niewielką domieszką wodorotlenku magnezu wraz z całym roztworem w sposób ciągły lub okresowo usuwa się ze zbiornika i kieruje się do odfiltrowania za pomocą wirówek względnie filtra bębnowego. Odfiltrowany szlam kieruje się do prażenia głównie w celu rozłożenia wodorotlenku cynku.

Zawartość cynku w uzyskanym koncentracie po wyprażeniu wynosi około 60% wagowych i przy niewielkiej zawartości magnezu koncentrat ten może być nawet kierowany do przerobu metodą hydroelektrometalurgiczną. Uzyskany roztwór w czasie filtracji kieruje się do tego samego zbiornika z którego usunięto wraz z pozostałym roztworem szlam wodorotlenku cynkowego lub kieruje się pofiltracyjny roztwór do drugiego zbiornika wyposażonego w mieszadło i dokonuje się za pomocą amoniaku dalszej hydrolizy siarczanu cynkowego do osiągnięcia pH = 8,0 a najkorzystniej od 7,5 do 7,8.

W czasie tej fazy procesu odzysku cynku do szlamu na dno zbiornika oprócz wodorotlenku cynku przechodzi także znaczna ilość magnezu. Po odfiltrowaniu i wyprażeniu koncentrat zawiera około 25,0% wagowych cynku i 40% wagowych MgO i kieruje się do dalszej przeróbki w piecach przewałowych względnie może stanowić domieszkę do wsadu na piecze szybkie do jednoczesnego otrzymywania cynku i ołowiu.

Otrzymany roztwór siarczanu amonowego zawierający nieznaczne ilości cynku i magnezu kieruje się do zagęszczenia poprzez zawracanie w obiegu zamkniętym roztworu od góry do wieży neutralizującej fabryki kwasu siarkowego przez którą od dołu przepływa suchy gaz z pewną zawartością SO_2 i SO_3 . W wieży neutralizującej następuje odparowanie części wody z roztworu siarczanu amonowego oraz neutralizacja tlenków siarki znajdującym się w roztworze jonem NH_4 .

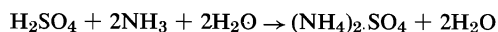
Roztwór z wieży neutralizującej kieruje się do zbiornika do którego dodaje się od dołu amoniaku. Korzystnie jest także chłodzić roztwór w zbiorniku, ponieważ reakcja neutralizacji tlenków siarki w wieży neutralizującej jest egzotermiczna i roztwór spływający z wieży może osiągnąć między innymi także z tego powodu znaczną temperaturę. Proces zagęszczania prowadzi się aż do osiągnięcia stężenia do 500 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Po osiągnięciu stężenia do 500 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ część roztworu usuwa się z obiegu i kieruje do krystalizacji, przy czym w to miejsce dodaje się roztwór siarczanu amonowego uzyskiwany z elektrolitu odpadowego po usunięciu cynku oraz znacznej ilości magnezu. Stosunkowo nieznaczna ilość cynku i magnezu oraz minimalna ilość kobaltu, miedzi, niklu i manganu w siarczanie amonowym stanowią cenny składnik pod nazwą mikroelementów tego nawozu sztucznego.

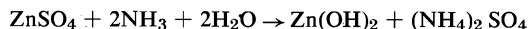
Zgodnie ze sposobem odzyskiwania cynku z roztworów odpadowych elektrolizy cynku według wynalazku kwaśny elektrolit odpadowy o zawartości 35 g/l Mg

usuwa się z obiegu elektrolizy cynku i odcynkuje się w oddzielnych elektrolizach. W elektrolizach utrzymuje się napięcie między różnoimiennymi elektrodami około 3,4 V a anodową gęstość prądu 400 A/m² przy kwasowości elektrolitu od 120 do 140 g/l H₂SO₄.

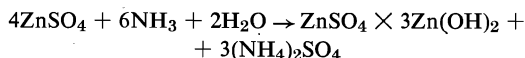
Proces odcynkowania w elektrolizerach prowadzi się aż do osiągnięcia zawartości cynku w roztworze do około 30 g/l. Częściowo odcynkowany roztwór o temperaturze od 20 do 25°C kieruje się do zbiornika zaopatrzonego w mieszało, w którym zubożnieniu się kwaśny roztwór poprzez wtłaczanie amoniaku rurą usytuowaną na dnie lub nieco powyżej dna zbiornika w kształcie koła lub wycinka koła, zaopatrzoną od środka zbiornika w otwory. W pierwszej fazie amoniak zubożnieniu kwaśny roztwór i następuje reakcja wolnego kwasu siarkowego z amoniakiem połączona z wydzielaniem ciepła według równania:



Po osiągnięciu zubożnienia roztworu następuje reakcja hydrolizy pomiędzy amoniakiem a siarczanem cynkowym z wydzielaniem ciepła według równania:

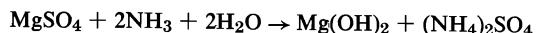


lub według równania w przypadku częściowego niedo-
miaru amoniaku w stosunku do siarczynu cynkowego.



W wyniku hydrolizy wytrąca się wodorotlenek cynku oraz niewielką ilość zasadowego siarczynu cynkowego, które opadają w formie szlamu na dno zbiornika. W czasie wytrącenia wodorotlenku cynku temperatura roztworu podnosi się do 65°C, przy czym proces wytrącania prowadzi się aż do osiągnięcia pH = 6,3. Otrzymany wodorotlenek cynku wraz z niewielką zawartością wodorotlenku magnezu w sposób ciągły lub okresowo wraz z całym roztworem usuwa się ze zbiornika i kieruje się do odfiltrowania za pomocą wirówek względnie filtra bębnowego. Odfiltrowany szlam kieruje się w postaci pulpy do prażenia na piece fluidyzacyjne prażące koncentraty cynku w postaci pulpy. Uzyskaną prażonkę przy niewielkiej zawartości magnezu przerabia się na drodze hydroelektrometalurgicznej. Uzyskany w czasie filtracji roztwór kieruje się do tego samego zbiornika z którego usunięto szlam wodorotlenku cynkowego wraz z pozostałym roztworem lub kieruje się roztwór pofiltracyjny do drugiego zbiornika wyposażonego w mieszało.

Następnie w zbiorniku tym dokonuje się za pomocą amoniaku dalszej hydrolizy siarczynu cynkowego do osiągnięcia pH = 8,0. W czasie tej fazy procesu odzysku cynku także wytrąca się wodorotlenek magnezu według reakcji:



Na dnie zbiornika oprócz wodorotlenku cynku zbiera się także znaczna zawartość wodorotlenku magnezu. Proces hydrolizy nie prowadzi się powyżej pH = 8,0, ponieważ po przekroczeniu tej wielkości następuje reakcja między amoniakiem i wodorotlenkiem cynku i tworzy się rozpuszczalny cynkan, który przechodzi do roztworu. Po odfiltrowaniu całego roztworu uzyskaną

pulpę praży się głównie w celu osuszenia materiału, po czym kieruje się ją do dalszej przeróbki w piecach przewalowych lub kieruje się jako domieszkę do wsadu na piece szybkie do jednoczesnego otrzymywania cynku i ołowiu. Otrzymany roztwór siarczynu amonowego z nieznacznymi domieszkami cynku i magnezu kieruje się do zagęszczania poprzez zwracanie w obieg zamkniętym od góry do wieży neutralizującej fabryki kwasu siarkowego pracującej metodą kontaktową przez którą od dołu przepływa suchy gaz z pewną zawartością SO₂ i SO₃ o temperaturze około 55°C.

W wieży neutralizującej wypełnionej pierścieniem Raschiga następuje odparowanie części wody z roztworu siarczynu amonowego oraz neutralizacja tlenków siarki znajdującym się w roztworze jodem NH₄. Roztwór z wieży neutralizującej kieruje się do zbiornika usytuowanego obok wieży neutralizującej, przy czym od dołu zbiornika do roztworu wtłacza się amoniak a wydobywającą się część amoniaku z roztworu kieruje się przewodem do wieży neutralizującej. Proces zagęszczania prowadzi się aż do osiągnięcia stężenia do 500 g/l (NH₄)₂SO₄, po czym część roztworu siarczynu amonowego wycofuje się z obiegu i kieruje do krystalizacji przez odparowanie pozostałej wody.

W miejsce wycofanej części roztworu stężonego siarczynu amonowego dodaje się roztwór siarczynu amonowego uzyskiwany z elektrolitu odpadowego po usunięciu cynku oraz znacznej ilości magnezu i dokonuje się dalszego zagęszczania rozcieńczonego roztworu siarczynu amonu utrzymując pH = 4,0 do 5,0 roztworu znajdującego się w obiegu zagęszczania.

Zaletą sposobu odzyskiwania cynku z roztworów odpadowych elektrolizy cynku jest przede wszystkim fakt, że uzyskiwany materiał cynkonośny zawiera jedynie nieznaczne ilości siarczynu, dzięki czemu uzyskuje się znaczne ilości siarczynu amonowego.

Poza tym zagęszczanie siarczynu amonowego na wieży neutralizującej fabryki kwasu siarkowego daje możliwość odzysku tlenków siarki z wytworzeniem siarczynu amonowego przy niewielkim zużyciu amoniaku. Dla praktyki przemysłowej jest także korzystne uzyskiwanie części koncentratu cynku o nieznacznej zawartości magnezu nadającego się do przeróbki hydroelektrometalurgicznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania cynku z roztworów odpadowych elektrolizy cynku zwłaszcza z elektrolitu odpadowego o znacznej zawartości Mg, poprzez hydrolizę amoniakiem siarczynu cynkowego, **znamienny tym**, że kwaśny roztwór (elektrolit) usunięty z obiegu elektrolizy cynku odcynkuje się metodą elektrolizy w oddzielnych elektrolizerach aż do osiągnięcia stężenia cynku do około 30 g/l, po czym kwaśny roztwór zubożnieniu się w zbiorniku zaopatrzonym w mieszało amoniakiem lub wodorotlenkiem amonu wtłaczanym od dołu do zbiornika, z kolei dokonuje się hydrolizy siarczynu cynkowego z wytrąceniem wodorotlenku cynkowego aż do osiągnięcia pH = 6,3, po czym roztwór wraz ze szlammem poddaje się filtracji, odfiltrowany szlam kieruje się do prażenia, uzyskany koncentrat przy niewielkiej ilości magnezu kieruje się z kolei do przerobu metodą hydroelektrometalurgiczną a uzyskany roztwór w czasie filtracji kieruje się do zbiornika zaopatrzonego w mie-

szadło do dalszej hydrolizy siarczanu cynkowego, aż do osiągnięcia $\text{pH} = 8,0$ a najkorzystniej od 7,5 do 7,8, po czym roztwór wraz ze szlamem filtruje się a uzyskany szlam praży się i kieruje do dalszej przeróbki metodą ogniową podczas, gdy roztwór siarczanu amonowego zagęszcza się poprzez zawracanie w obiegu zamkniętym roztworu od góry do wieży neutralizującej fabryki kwasu siarkowego przez którą od dołu przepływa suchy gaz z pewną zawartością SO_2 i SO_3 , przy czym po osiągnięciu w roztworze obiegowym stężenia około 500 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ usuwa się część roztworu z obiegu zastępując roztworem o mniejszym stężeniu i kieruje do krystalizacji siarczanu amonowego.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że od-cynkowania metodą elektrolizy roztworu o zawartości

35 g/l Mg dokonuje się przy napięciu między różnoimiennymi elektrodami około 3,4 V, anodowej gęstości prądu 400 A/m² i przy kwasowości elektrolitu od 120 do 140 g/l H_2SO_4 .

5 3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że odfiltrowany szlam wodorotlenku cynkowego kieruje się w postaci pulpy do prażenia na piece fluidyzacyjne prażące koncentraty cynku w postaci pulpy.

10 4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zagęszczanie siarczanu amonowego prowadzi się w wieży neutralizującej w temperaturze od 55°C oraz przy utrzymaniu pH od 4,0 do 5,0 roztworu znajdującego się w obiegu, przy czym spływający z wieży roztwór kieruje się do zbiornika w którym od dołu wtłacza się do roztworu siarczanu amonowego amoniak.

15