



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 57790

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1980
Patentmeddelat
(51) Kv.lk./Int.Cl. C 25 C 1/16

SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökan	783984
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	22.12.78
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	22.12.78
(41) Tulit julkaistuksi — Blivit offentlig	23.06.80
(44) Nähtävöksiäminen ja kuul. julkaisu pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.06.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

(71) Outokumpu Oy, Outokumpu, FI; Töölönkatu 4, 00100 Helsinki 10, Suomi-Finland(FI)

(72) Seppo Olavi Heimala, Pori, Suomi-Finland(FI)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä sinkin ottamiseksi elektrolyyttisesti talteen sinkkisulfaattiliuoksista - Förfarande för elektrolytisk utvinning av zink från zink-sulfatlösningar

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään sinkin ottamiseksi elektrolyyttisesti talteen sinkkisulfaattiliuoksista elektrowinning-periaatteella käyttäen aluminiumkatodia.

Ennestään on tunnettua ottaa sinkki elektrolyyttisesti talteen elektrowinning-periaatteella käyttäen anodina hopeapitoista lyijyanodia ja elektrolyyttinä sinkkisulfaattiliuosta, jossa on 50-65 g sinkkiä/litra ja 100-180 g rikkihappoa litraa kohti. Katodeina on tällöin käytetty aluminiumlevyjä, joille sinkki on saostettu elektrolyyttisesti. Sinkin on annettu kerääntyä aluminiumlevyille 24 tunnin ajan ajettaessa käytännössä hyväksihavaitulla virtatiheydellä 450-650 amperia/m². Tämän jälkeen katodit on nostettu ylös ja sinkki irrotettu niiltä. Lopuksi sinkkilevyt on syötetty yhdessä kuonaa muodostavan ammoniumkloridin kanssa valu-uuniin sinkkiharkkojen valamiseksi.

Kun sinkkielektrolyysissä on haluttu kasvattaa puhdasta sinkkiä mahdollisimman korkealla virtasaannilla, on perinteisesti pyritty mahdollisimman puhtaisiin elektrolyyttiliuoksiin. Yleisenä käsityksenä on ollut, että erikoisen haitallisesti sinkkielektrolyysiin vaikuttavat Ge, Sb, As, Se, Fe, Co ja Ni. Liuosten tarkka puhdistus-

minen kaikista epäpuhtauksista tulee kuitenkin kalliiksi ja tekee prosessin epätaloudelliseksi.

Saostettaessa sinkkiä epäpuhtaasta liuoksesta saostuu sinkki aluksi tasaisena kerroksena katodin pinnalle. Jonkin ajan kuluttua alkaa pinta kasvaa epätasaisesti. Pintaan muodostuu ns. dendriittejä (kuva 1). Näiden ympärille taas saostuvat epäpuhtaudet, joilla on yleensä pienempi vedyn ylijännite kuin sinkillä. Pistemäinen epäpuhtausaostuman ja sinkkisaostuman välinen jännite-ero aiheuttaa sen, että epäpuhtauden saostuessa alkaa sinkki mennä takaisin liuokseen ja samalla kehittyä vetyä. Kokonaisvirtahyötysuhde η_{tot} on sinkin virtahyötysuhteen η_{Zn} ja vedyn virtahyötysuhteen η_{H} summa eli $\eta_{\text{tot}} = \eta_{\text{Zn}} + \eta_{\text{H}}$.

Koska dendriittien ympärillä olevissa epäpuhtauskohdissa tapahtuvassa "pienoiselektrolyysissä" kehittyä vetyä, alentaa se sinkin virtahyötysuhdetta. Näiden reaktioiden vaikutus tulee niin merkitseväksi, että elektrolyysiä ei kannata jatkaa vaan katodit nostetaan pois liuoksesta.

Kun on haluttu estää epätasaisuuksien, kuten dendriittien kasvua katodin pinnalla, on liuokseen yleensä lisätty erilaisia orgaanisia yhdisteitä, mutta myös "neutraaleja" epäorgaanisia yhdisteitä kuten natriumsilikaattia, Na_2SiO_3 . Lisäaineiden dendriittien kasvua estävänä vaikutus selitetään johtuvan lisäaineen adsorboitumisesta katodin pintaan, jolloin Zn-kiteiden kasvu estyy ja syntyy uusia ydintymispaikkoja. Tällöin sinkin kiderakenne muuttuu hienommaksi ja siten pintakin tasaisemmaksi. Toinen lisäaineiden käyttötarkoitus on haihtumista estävän vaahdon muodostuminen elektrolyysialtaan pinnalle. Käytäntö on kuitenkin osoittanut, että myös lisäaineet huonontavat virtahyötysuhdetta ja varsinkin jos pyritään pidempiin kasvatusaikoihin, on virtasaannin pito korkealla varsin vaikeata.

Tunnetuissa prosesseissa pyritään Zn-elektrolyysiin tulevan liuoksen epäpuhtausmäärät pitämään mahdollisimman alhaisina, esim. Co ja Ni välillä 0,1-0,2 mg/l. Electrolytic Zinc Co of Australasia käyttää elektrolyysiliuosta, jossa on 10 mg/l Co, mutta koboltti on sidottu orgaaniseen kompleksiin (α -nitroso- β -naftoliin), joten kobolttia ei itse asiassa ole liuoksessa, jolloin kiderakenne ja pinnanlaatu ovat samanlaiset kuin normaalisysteemissä.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on näin ollen aikaansaada menetelmä sinkin ottamiseksi elektrolyyttisesti talteen sinkki-sulfaattiliuoksista entistä paremmalla virtasaannilla.

Keksinnön pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisesta patenttivaa-
timuksesta 1.

Nyt on yllättäen havaittu, että pitämällä koboltti-nikkelitaso normaalikäytäntöön nähden korkeana ja jättämällä kaikki lisäaineet pois päästään entistä huomattavasti parempaan tulokseen. Normaalisti käytössä olevissa prosesseissa virtahyötysuhde huononee ensimmäisen vuorokauden jälkeen niin paljon, ettei sinkkikerrosta enää kannata kasvattaa, vaan katodit nostetaan pois. Kuten edellä on todettu, on elektrolyysiliuoksessa tarvittu lisäaineita, jotka ovat estäneet epäpuhtauksien aikaansaamaa virtahyötysuhteen huononemista. Nyt käytetyssä menetelmässä lisättiin kobolttia ja/tai nikkeliä liuokseen niin, että Co-pitoisuus oli yli 0,2 mg/l, edullisesti yli 0,5 mg/l, esim. 2-4 mg/l ja Ni yli 0,2 mg/l edullisesti 0,5-2 mg/l. Tulokse-
sena oli että virtahyötysuhde nousi pari prosenttia puhtaaseen liuokseen verrattuna ja tämä virtasaanto pysyi jatkuvasti korkeana vaikka kasvatusaikaa lisättiin. Lähemmässä tarkastelussa todettiin lisäksi, että katodille kasvanut sinkki oli muodostunut eri tavalla. Normaalilla tavalla suoritettussa prosessissa sinkki alkaa muodostaa dendriittejä, mutta Co-Ni-pitoisesta liuoksesta saostuva sinkki kasvaa pinnaltaan laattoja muistuttavana rakenteena. Silmälle tämä erottuu tavanomaisesta elektrolyyttisinkistä kiiltävän pintansa takia (kuva 2). Koboltin ja nikkelin lisäys liuokseen muuttaa siis sinkin pinoutumismallia. Tässä systeemissä epäpuhtaudet nähtävästi jäävät kasvavan rakenteen sisään, jos niitä yleensä on, eivätkä reunoille, kuten normaalissa elektrolyysissä, jolloin ne pystyvät aikaansaamaan sinkin liukenemisen ja vedyn kehittymisen. Toinen vaikuttava tekijäryhmä keksinnön kohteena olevassa menetelmässä on lähtöisin anodipuolelta. Olennaisin etu menetelmässä entiseen verrattuna on se, että epäpuhtauksien eliminoimisesta on seurauksena korkea virtahyötysuhde myös pitkillä kasvatusajoilla. Jos sinkkitehtaalla voidaan siirtyä kerran vuorokaudessa tapahtuvasta strippauksesta esim. joka toinen tai joka kolmas vuorokausi tapahtuvaan strippaukseen, on saavutettu etu melkoinen. Kun suuren mittakaavan tuotantolaitoksessa pystytään nostamaan virtasaantia esim. noin 1 %, on saavutettu etu rahallisesti jo melkoinen.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Kokeissa käytettiin synteettistä sinkkisulfaattiliuosta, joka oli saatu liuottamalla Zn-pulveria laimeaan rikkihappoon. Käytetty rikkihappo oli puhdasta ja laimennukseen käytetty vesi tislattua. Tulokset ovat kuitenkin suoraan verrannollisia prosessiolosuhteissa saattaviin tuloksiin.

Elektrolyytin koostumus:

H_2SO_4	150 g/l
Zn	55 g/l
Mn^{2+}	2 g/l

suoloina käytettiin lyijyanodeja, joissa oli 0,75 % AG, lämpötila 35°C virtatiheys 650 A/m² ja kasvatusaika 48 h.

Ensimmäisessä kokeessa elektrolyyttiin ei lisätty mitään lisäaineita, toisessa lisättiin raskasvahtoneste "Meteoria" 10 mg/l. Kolmannessa kokeessa oli elektrolyyttiin lisätty kobolttia ja nikkeliä, niin että niiden pitoisuudet olivat 0,5 mg/l Co ja 0,5 mg/l Ni.

Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa.

<u>Elektrolyytti</u>	<u>Virtahyötysuhde η</u>
Ei lisäaineita	91,8
Meteor 10 mg/l	90,4
Co-Ni 0,5 mg/l	93,8

Esimerkki 2

Lähtöliuoksen sinkkipitoisuus ja rikkihappopitoisuus oli sama kuin esimerkissä 1. Lähtöliuos sisälsi myös normaalimäärän elektrolyytissä epäpuhtautena olevaa kobolttia ja nikkeliä (0,1-0,2 mg/l). Tähän elektrolyyttiin lisättiin joko kobolttia tai nikkeliä niin, että tämän lisätyn aineen loppupitoisuus nousi alla olevassa taulukossa esitettyyn arvoon.

<u>Koe</u>	<u>Aika</u>	<u>Lisätty</u> <u>aine</u>	<u>Kokonais-</u> <u>pitoisuus</u>	<u>Virtahyötysuhde</u>
1	24 h	Co	2,0 mg/l	93,9
2		Ni	2,0 "	58,3 pinta hyvin epätas.
3		Co	4,0 "	91,5
4		Ni	0,5 "	91,1
5	50 h	Co	0,5 "	95,6
6	5 vrk	Co	0,5	93,1

Esimerkki 3

Lähtöliuoksen H_2SO_4 oli 135 g/l ja Zn-pitoisuus 78 g/l. Elektrolyyttiin lisättiin Co:a 1 mg/l ja ajettiin $35^{\circ}C$:ssa 45 tunnin elektrolyysi ($650 A/m^2$) pitäen metallipitoisuudet vakioina. Saostunut Zn oli kirkasta ja hyvin puhdasta. Virtasaanti (Zn) oli 95,7 %.

Esimerkki 4

Suoritettiin Zn elektrolyysi kuten esimerkissä 3, mutta H_2SO_4 pidettiin 175 g/l:ssa ja Zn 40 g/l:ssa. Virtasaanti sinkille oli 92,4 %.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sinkin ottamiseksi elektrolyyttisesti talteen sinkki-sulfaattiliuoksista electrowinning-periaatteella käyttäen aluminium-katodia, t u n n e t t u siitä, että virtasaannin kohottamiseksi suoritetaan elektrolyysi orgaanisesta aineesta vapaalla sinkkisulfaattiliuoksella, johon on lisätty kobolttia ja/tai nikkeliä, kuitenkin niin, että liuoksessa on alle 2 mg Ni/l ja alle 5 mg Co/l.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuoksessa on yli 0,5 mg Co/l, edullisesti 2-4 mg Co/l.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuoksessa on 0,5-2 mg Ni/l.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anodina käytetään hopeapitoista lyijyanodia ja että sinkkiä kasvatetaan aluminiumkatodille vähintään vuorokauden korotetussa lämpötilassa, edullisesti ainakin 35°C:ssa.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuoksessa on 45-80 g Zn/l ja 100-180 g H_2SO_4 /l.

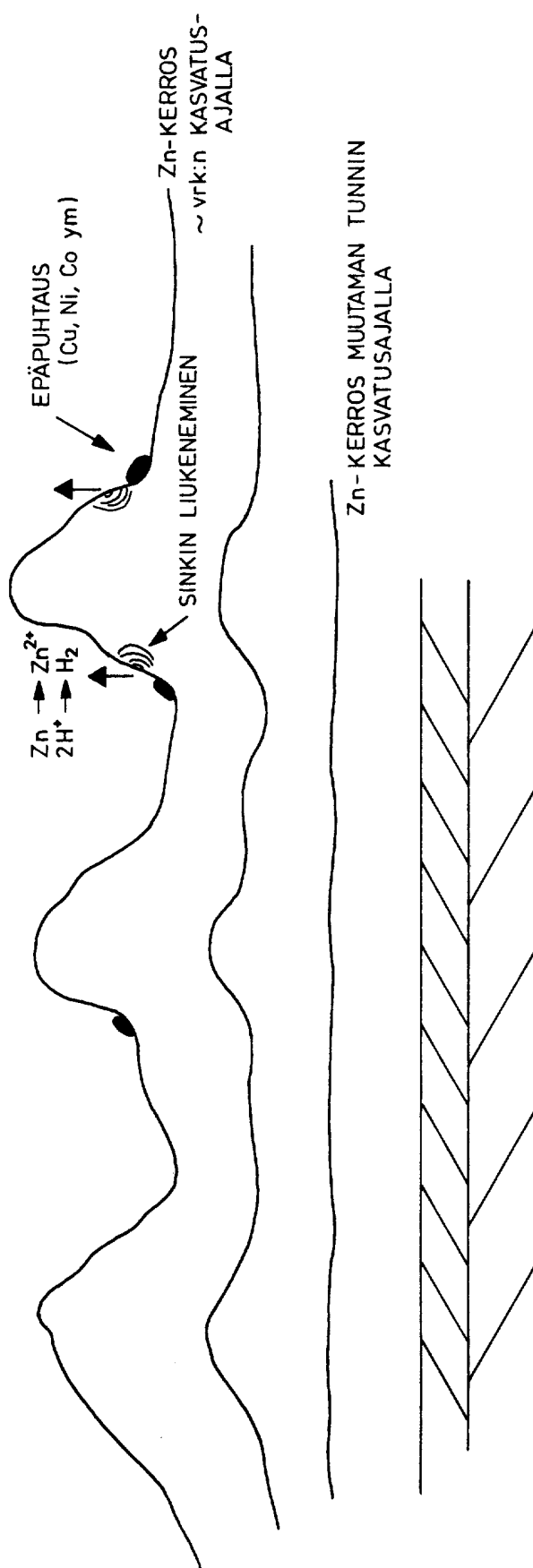
Patentkrav

1. Förfarande för elektrolytisk återvinning av zink från zinksulfatlösningar medelst electrowinning-principen med utnyttjande av aluminiumkatod, k ä n n e t e c k n a t av att elektrolysen för höjning av strömutbytet utföres med en zinksulfatlösning fri från organiskt material och som tillförts kobolt och/eller nickel, och så, att lösningen innehåller mindre än 2 mg Ni/l och mindre än 5 mg Co/l.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att lösningen innehåller över 0,5 mg Co/l, fördelaktigen 2,4 mg Co/l.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att lösningen innehåller 0,5-2 mg Ni/l.
4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att som anod användes en silverhaltig blyanod och att zink utfälles på aluminiumkatoden minst ett dygn vid förhöjd temperatur, fördelaktigen åtminstone 35°C.
5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att lösningen innehåller 45-80 g Zn/l och 100-180 g H₂SO₄/l.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-

NORMAALI Zn-ELEKTROLYysi



Kuva 1.

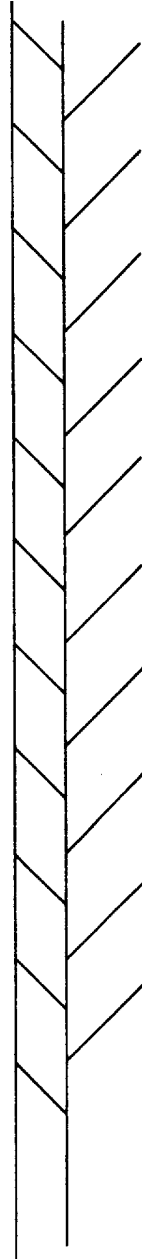
Zn-ELEKTROLYYSI Co-Ni-PITOISESTA LIUOKSESTA

EPÄPUHTAUSSAOSTUMA



Zn

Al_2O_3
Al



Kuva 2.