

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

74754

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 40a,19/24

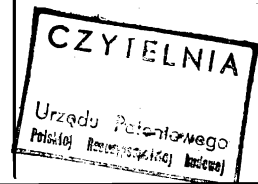
Zgłoszono: 17.01.1972 (P. 152934)

Pierwszeństwo: _____

MKP C22b 19/24

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.02.1975



Twórcy wynalazku: Włodzimierz Woźniczko, Aleksander Romaniuk, Andrzej Kubiczek, Jan Kubaś, Zbigniew Jedliczka, Stanisław Noga, Krystyna Pecold

Uprawniony z patentu tymczasowego: Kombinat Górniczo-Hutniczy „Bolesław” Przedsiębiorstwo Państwowe, Bukowno (Polska)

Sposób otrzymywania czystego cynku metodą hydroelektrometalurgiczną

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystego cynku metodą hydroelektrometalurgiczną.

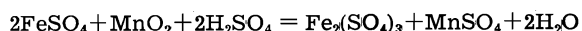
Znany sposób otrzymywania czystego cynku metodą hydroelektrometalurgiczną składa się z procesu ługowania materiałów cynkonośnych w roztworze kwasu siarkowego a zwłaszcza w elektrolizie zwrotnym, oddzielania nierozpuszczalnej zawiesiny przez sedymentację i filtrację, oczyszczania wodnego roztworu siarczanu cynkowego w tym także od zanieczyszczeń grupy żelaza oraz innych zanieczyszczeń, chłodzenia oczyszczonego roztworu oraz elektrolizy w wannach elektrolitycznych i stapiania katod cynkowych.

Oczyszczanie wodnego roztworu siarczanu cynkowego od żelaza dokonuje się przez strącanie soli żelaza za pomocą ich hydrolizy, zwłaszcza pod postacią wodorotlenku żelazowego, przy jednoczesnym zobojętnieniu roztworu siarczanu cynkowego. Sole żelazawe zawarte w roztworze siarczanu cynkowego przeprowadza się w żelazowe w celu łatwiejszego ich strącania oraz przemycia powstałego osadu. Operację utlenienia żelaza przeprowadza się w praktyce przemysłowej za pośrednictwem sproszkowanego piroluzytu dodawanego do zbiornika z pulpą. Do tego potrzebna jest obecność choćby małych ilości kwasu siarkowego, gdyż piroluzyt tylko w środowisku kwaśnym działa utleniająco zgodnie z równaniem:



2

Utlenianie żelaza piroluzytem zachodzi według reakcji:



Skuteczniej proces utlenienia Fe^{2+} do Fe^{3+} przeprowadza się w praktyce przemysłowej za pomocą nadmanganianu potasu, który wyzwała w roztworze wodnym siarczanu cynkowego znacznie większą ilość atomów tlenu w porównaniu do rudy manganowej. Powstający podczas hydrolizy siarczanu żelazowego kwas siarkowy zobojętnia się za pomocą utlenionego koncentratu cynkowego zawierającego znaczne ilości ZnO . Dzięki temu żelazo trójwartościowe wytrąca się z roztworu siarczanu cynkowego w postaci $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Wytrącony wodorotlenek żelazowy posiada rozwiniętą powierzchnię i podczas operacji oddzielania szlamów z gęstwy powoduje korzystne warunki fizyko-chemiczne do okładacji cynku w dużej masie szlamów. Tym samym w efekcie tego następuje obniżenie uzysku ługowania.

Niedogodnością sposobu oczyszczania wodnego roztworu siarczanu cynkowego od żelaza jest wprowadzanie z nadmanganianem potasowym do roztworu zanieczyszczenia w postaci jonu potasowego a z rudą manganową (piroluzytem) między innymi niklu, kobaltu i innych zanieczyszczeń, które wpływają niekorzystnie bądź to na zużycie energii elektrycznej na jednostkę produkcji bądź na czystość cynku katodowego.

Przy dużej ilości żelaza dwuwartościowego do

roztworu siarczanu cynkowego wprowadza się również nadmierną ilość manganu, który podnosi oporność elektrolitu, powoduje wzrost lepkości elektrolitu oraz osadzanie się w postaci narostów szlamu manganowego na anodach.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności przy otrzymywaniu czystego cynku metodą hydroelektrometalurgiczną, zwłaszcza w czasie oczyszczania wodnego roztworu siarczanu cynkowego przeznaczonego do elektrolitycznego wytwarzania cynku. Aby osiągnąć ten cel wytyczono zadanie opracowania sposobu oczyszczania wodnego roztworu siarczanu cynkowego od żelaza, umożliwiającego co najmniej ograniczenie stosowania utleniaczy stanowiących związki manganu.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia lub co najmniej zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że roztwór siarczanu cynkowego najdogodniej oczyszczony z chloru zakwasza się do $\text{pH} = 1,5-2,0$ i wprowadza się do niego siarczan miedziowy w ilości 2 części wagowych Cu^{2+} na 1 część wagową Fe^{2+} najkorzystniej w postaci wodnego roztworu, po czym po podgrzaniu roztworu do temperatury od 85 do 95°C miesza się go w okresie do 1 godziny.

Po przerwaniu mieszania lub w trakcie mieszania kieruje się do roztworu środek zubożający przykładowo techniczny tlenek cynku lub węgiel cynku w ilości zapewniającej osiągnięcie $\text{pH} = 4,5-5,2$ i tak przygotowaną gęstwę filtruje się. Roztwór siarczanu cynkowego kieruje się do dalszej przeróbki w znany sposób. Szlam oddzielony w czasie filtracji poddaje się prażeniu w temperaturze od 750 do 900°C w atmosferze utleniającej najdogodniej w piecu obrotowym, po czym uzyskaną prażonkę poddaje się ługowaniu za pomocą 15% roztworu kwasu siarkowego, zwłaszcza elektrolitu zwrotnego, przy utrzymaniu $\text{pH} = 1$ do 3, temperaturę około 60°C w okresie około pół godziny intensywnie mieszając zawartość ługownika. Następnie gęstwę filtruje się. Wodny roztwór siarczanu miedziowego i cynkowego zawraca się do oczyszczania roztworu siarczanu cynkowego z żelaza dwuwartościowego podczas, gdy szlam oddzielony w czasie filtracji kieruje się do procesu przewałowego w którym dokonuje się w znany sposób odzysku cynku i ołowiu.

Sposób otrzymywania czystego cynku metodą hydroelektrometalurgiczną według wynalazku umożliwia wyeliminowanie prawie że w całości stosowanie rudy manganowej oraz nadmanganianu potasowego, co pozwala na uzyskanie większej wydajności ługowania materiałów cynkonośnych w roztworze kwasu siarkowego, poprawę wydajności prądowej podczas prowadzenia elektrolizy a także poprawę czystości cynku katodowego przez zmniejszenie w nim niektórych zanieczyszczeń. Sposób według wynalazku umożliwia oczyszczenie roztworu siarczanu cynkowego z żelaza w ilości co najmniej do 0,01 g/l.

Sposób otrzymywania czystego cynku metodą hydroelektrometalurgiczną według wynalazku polega na tym, że utlenione materiały cynkonośne za-

wierające tlenkowe związki cynku ługuje się w roztworze kwasu siarkowego a zwłaszcza w elektrolicie zwrotnym z wanien elektrolitycznych cynku. Uzyskany roztwór siarczanu cynkowego oddziela się od osadów pozostałych po ługowaniu tlenkowych związków cynku na drodze sedimentacji w odstojnikach a następnie przez filtrację na filtrach. Następnie roztwór siarczanu cynkowego oczyszcza się z chloru w znany sposób.

Roztwór siarczanu cynkowego zawierający 110 g/l Zn, 32 g/l MgO , 1,9 g/l Fe^{++} , 0,15 g/l Cd, 0,08 g/l As, 0,04 g/l Sb, 0,02 g/l Cu, 2,5 g/l Mn, 0,003 g/l Ni i 0,0078 g/l Co, kieruje się do zbiornika zaopatrzonego w mieszadło. Roztwór w zbiorniku zakwasza się aż do osiągnięcia $\text{pH} = 1,5-2,0$ i wprowadza się do niego roztwór siarczanu miedziowego w ilości 2 części wagowe Cu^{2+} na 1 część wagową Fe^{2+} , po czym klarowny roztwór podgrzewa się do temperatury od 85 do 95°C. Następnie zawartość zbiornika miesza się w ciągu 40 minut, po czym po przerwaniu mieszania lub w trakcie mieszania kieruje się do zbiornika techniczny tlenek cynku o składzie: 62% wagowych Zn, 1,8% wagowych Pb, 0,01% wagowych Fe^{2+} , 4,5% wagowych Fe og, 1,5% wagowych MgO , 2,5% wagowych CaO , 0,06% wagowych SiO_2 i 0,007% wagowych Cl. Techniczny tlenek cynku dodaje się w ilości, która zapewni osiągnięcie $\text{pH} = 4,5-5,2$. Tak przygotowaną gęstwę miesza się w ciągu 30 minut utrzymując ją w temperaturze od 85 do 95°C.

W czasie tej operacji następuje utlenienie Fe^{2+} do Fe^{3+} , przy czym ilość Fe^{2+} zmniejsza się co najmniej do 0,02 g/l. Podczas wytrącania $\text{Fe}(\text{OH})_3$, wytrącają się również związki miedzi jak CuOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i Cu. Po przereagowaniu żelaza z siarczanem miedziowym przerywa się w zbiorniku mieszanie gęstwy, po czym filtruje się ją oddzielając szlam żelazowo-miedziowy od roztworu siarczanu cynkowego. Oczyszczony roztwór siarczanu cynkowego zawiera 110 g/l Zn, 32 g/l MgO , 0,02 g/l Fe og, 0,15 g/l Cd, 0,0001 g/l As, 0,0001 g/l Sb, 0,1 g/l Cu, 2,3 g/l Mn, 0,003 g/l Ni, 0,0077 g/l Co. Szlam żelazowo-miedziowy zawiera 10% wagowych Fe, 20% wagowych Cu, 3% wagowych Zn, 0,5% wagowych As, 0,2% wagowych Sb i 35% wagowych H_2O . Roztwór siarczanu cynkowego kieruje się do dalszej przeróbki znanymi metodami. Szlam żelazowo-miedziowy kieruje się do prażenia w atmosferze silnie utleniającej przykładowo w piecu obrotowym o długości 10 metrów i średnicy 1,5 metra. Proces prażenia prowadzi się w temperaturze 800°C.

Uzyskana prażonka zawiera 25% wagowych Cu, głównie w postaci tlenku miedziowego, 12% wagowych Fe, głównie w postaci Fe_2O_3 , 20% wagowych Zn, 8% wagowych Pb. Prażonkę poddaje się ługowaniu w zbiorniku posiadającym mieszadło za pomocą 15% roztworu kwasu siarkowego albo zwrotnego elektrolitu z elektrolizy cynku. W czasie ługowania utrzymuje się pH w gęstwie w granicach od 1 do 3, temperaturę 60°C. Ługowanie prowadzi się w ciągu 30 minut. Po wylugowaniu z prażonki miedzi uzyskaną gęstwę poddaje się filtracji. Przesącz z filtru stanowi roztwór siarczanu miedziowego i siarczanu cynkowego, który zawraca się do pro-

cesu oddzielania roztworu siarczanu cynkowego. Osad z filtru stanowi szlam żelazowo-cynkowy, który zawiera 15% wagowych Zn, 28% wagowych Fe, 0,5% wagowych Cu i 12% wagowych Pb. Szlam żelazowo-cynkowy kieruje się do procesu przewalowego, w którym dokonuje się odzysku cynku i ołowiu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania czystego cynku metodą hydroelektrometalurgiczną złożony z procesu ługowania materiałów cynkonośnych w roztworze kwasu siarkowego a zwłaszcza w elektrolicie zwrotnym, oddzielania nierozpuszczalnej zawiesiny przez sedimentację i filtrację, oczyszczania wodnych roztworów siarczanu cynkowego, chłodzenie oczyszczonego roztworu oraz elektrolizy w wannach elektrolitycznych i stapiania katod cynkowych, **znamienny tym**, że roztwór siarczanu cynkowego najdogodniej oczyszczony z chloru zakwasza się do $\text{pH} = 1,5-2,0$ i wprowadza się do niego siarczan miedziowy w ilości 2 części wagowych Cu^{2+} na 1 część wagową Fe^{2+} najkorzystniej w postaci wodnego roztworu

po czym po podgrzaniu roztworu do temperatury od 85 do 95°C miesza się go w okresie do 1 godziny, przy czym po przerwaniu mieszania lub w trakcie mieszania kieruje się do roztworu środek zobojętniający przykładowo techniczny tlenek cynku lub węglan cynku w ilości zapewniającej osiągnięcie $\text{pH} = 4,5-5,2$ i tak przygotowaną gęstwę miesza się w czasie pół godziny a następnie gęstwę filtruje się, przy czym roztwór siarczanu cynkowego kieruje się do dalszej przeróbki w znany sposób podczas gdy szlam oddzielony w czasie filtracji poddaje się prażeniu w temperaturze od 750 do 900°C w atmosferze utleniającej najdogodniej w piecu obrotowym, po czym uzyskaną prażonkę poddaje się ługowaniu za pomocą 15% roztworu kwasu siarkowego, zwłaszcza elektrolitu zwrotnego, przy utrzymaniu $\text{pH} = 1$ do 3, temperatury około 60°C w okresie około pół godziny intensywnie mieszając zawartość ługownika, następnie gęstwę filtruje się, po czym wodny roztwór siarczanu miedziowego i cynkowego zawraca się do oczyszczania roztworu siarczanu cynkowego z żelaza dwuwartościowego podczas gdy szlam oddzielony w czasie filtracji kieruje się do procesu przewalowego w którym dokonuje się w znany sposób odzysku cynku i ołowiu.