

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55 301

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.VII.1964 (P 105 053)

Pierwszeństwo: _____

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Państwowej Szkoły Wyższej im. J. Piłsudskiego w Katowicach

Opublikowano: 12.IV.1968

Kl. 40 a, 19/32

MKP C 22 b, 19/32

UKD 669.54

Twórca wynalazku: inż. Mieczysław Kitala

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice-Wełnowiec (Polska)

Sposób koncentracji indu, srebra i germanu w procesie oczyszczania cynku metodą rektyfikacji

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób koncentracji indu, srebra i germanu zawartego w cynku hutniczym (cynk otrzymywany przez redukcję tlenkowych związków cynku na drodze ogniowej oraz cynk z pieców obrotowych ze zgarów kondensatorowych i pyłów cynkowych) poprzez oczyszczanie cynku w piecu rektyfikacyjnym złożonym przynajmniej z jednej kolumny ołowiowej i kadmowej oraz następnie oszyszczanie w kolumnie rektyfikacyjnej otrzymywanego w piecu rafinacyjnym połączonym z kolumną ołowiową rafinowanego cynku z dodatkiem cynku zawracanego z pieca rafinacyjnego rektyfikacyjnej kolumny przerabiającej cynk bezkadmowy. Ind koncentruje się w ołowiu cynkowym otrzymywanym w piecu rafinacyjnym a srebro i german w cynku twardym także otrzymywanym w piecu rafinacyjnym.

Wynalazek dotyczy także oddestylowania cynku z cynku twardego i następnie jego oczyszczania w rektyfikacyjnej kolumnie przerabiającej cynki bezkadmowe.

Wynalazek dotyczy także przerobu zgarów i popiołów cynkowych tworzących się w piecu do stapiania metali i piecu rafinacyjnym stanowiących wyposażenie pieca rektyfikacyjnego oczyszczającego cynk bezkadmowy. Zgary i popioły cynkowe poddaje się oddzielnie procesowi destylacji a otrzymany cynk oczyszcza się w piecu rektyfikacyjnym przerabiającym cynk bezkadmowy.

Dotychczas jedynie cynk hutniczy otrzymywa-

2

ny przez redukcję tlenkowych związków cynku na drodze ogniowej oraz cynk otrzymywany w obrotowych piecach ze zgarów kondensatorowych i pyłu cynkowego zawierającego wagowo średnio 2% Pb, do 0,2% Cd, do 0,1% Fe, do 0,001% In, do 0,0002% Ge i do 0,0032% Ag są oczyszczane w kolumnach rektyfikacyjnych.

Cynk wsadowy, stapia się w temperaturze do 600°C w piecu do stapiania metalu i następnie przez skrzynkę pośrednią płynny metal nadaje się do ołowiowej kolumny rektyfikacyjnej, w której następuje oddzielenie cynku i kadmu od innych metali o wyższej temperaturze wrzenia. Z kolumny ołowiowej w wyniku procesu redestylacji cynku i kadmu około 75% wagowych cynku wsadowego wraz z całą zawartością kadmu w postaci par przepływa do karborundowego kondensatora skąd po skondensowaniu w postaci płynnego cynku spływa do kolumny kadmowej.

Pozostałe 25% wagowych cynku wsadowego, który nie odparował na półkach kolumny ołowiowej wraz z zanieczyszczeniami o wyższej temperaturze wrzenia od cynku (Pb, Fe, Cu, In, Ge, Ag, Ga, Sn, Al, Mg, Sb, Bi i Tl) spływa do kotłiny kolumny a następnie do pieca rafinacyjnego.

Cynk ten zawiera wszystkie i niemal w pełnej ilości metale wyżej wrzące od cynku zawarte w cynku wsadowym.

Z powyższego wynika, że cynk ten bez uwzględnienia strat powstałych w procesie rektyfikacji

zawiera około czterokrotnie więcej ołowiu, żelaza, indu i innych metali w stosunku do cynku wsadowego. Z tego powodu poddawany on jest procesowi grawitacyjnej rafinacji w piecu rafinacyjnym. W wyniku procesu rafinacji otrzymuje się cynk rafinowany pozbawiony kadmu, ołów cynkowy, cynk twandy, oraz zgary i popioły cynkowe.

Cynk rafinowany zawiera około 1,2% wagowych Pb. Ilość wydzielonego ołowiu cynkowego z cynku w procesie rafinacji wynosi średnio około 5% wagowych ilości rafinowanego cynku bezkadmowego.

Ponieważ koncentracja indu w wydzielonym w procesie rafinacji ołowiu jest przy niskiej koncentracji taka sama jaka w rafinowanym cynku bezkadmowym, ołów zawiera około 5% wagowych całej ilości indu jak spłynęła z kolumny ołowiowej do pieca rafinacyjnego. Natomiast rafinowany cynk zawiera około 90% wagowych tej ilości indu. Odzysk indu z otrzymywanego w tym procesie ołowiu cynkowego zawierającego średnio do około 0,02% wagowych In jest bardzo trudny do realizacji z uwagi na małą ilość zawartego w nim indu.

Biorąc pod uwagę straty w procesie otrzymywania indu uzyskany ind stanowi od 2,5 do 4% ilości indu zawartego we wsadzie. Należy przy tym zaznaczyć, że gdy dla zwiększenia produkcji kadmu na kolumnie kadmowej przeprowadzono intensyfikację procesu rektyfikacji cynku, to wtedy automatycznie zwiększa się produkcja rafinowanego cynku bezkadmowego w takim stopniu, że koncentracja indu w ołowiu cynkowym maleje tak dalece, że odzysk indu z ołowiu cynkowego przy pomocy znanych metod staje się nieopłacalny.

Podobnie srebro i german koncentrują się głównie w cynku rafinowanym. Poza tym metale te koncentrują się w cynku twardym oraz zgarach i popiołach cynkowych. Rafinowany cynk bezkadmowy i także cynk twardy nie zawraca się do pieca do stapiania stanowiącego część składową pieca do rektyfikacji cynku, tylko kieruje się do produkcji bieli cynkowej w piecach o muflach leżących. W ten sposób zawarte w tym cynku ind, srebro i german są stracone. Zgary i popioły cynkowe łącznie z innymi tlenkowymi związkami cynku przerabia się w piecach destylacyjnych o muflach leżących. W tym procesie następuje rozcieńczenie zawartego w zgarach i popiołach cynkowych indu, srebra i germanu, chociaż następnie otrzymywany cynk hutniczy poddaje się oczyszczaniu metodą rektyfikacji.

Dotychczas także stosuje się łącznie z cynkiem hutniczym rafinowanym cynk bezkadmowy jako dodatek do wsadu przeznaczonego do oczyszczania kąpeli w piecach rektyfikacyjnych. Mieszanina wsadowa wtedy składa się z około 25% wagowych rafinowanego cynku bezkadmowego i około 75% wagowych cynku hutniczego. Proces oczyszczania tej mieszaniny prowadzi się w takich samych urządzeniach jak w przypadku stosowania samego tylko cynku hutniczego.

Wprowadzony do mieszaniny wsadowej rafino-

wany cynk bezkadmowy zmniejsza odzysk kadmu w całym procesie rektyfikacji, ponieważ cynk hutniczy zawiera znaczne ilości kadmu. Poza tym mieszanina rafinowanego cynku bezkadmowego z cynkiem hutniczym zawiera przeciętnie 1,5% wagowych ołowiu a nawet powyżej tej granicy i około 0,0035% wagowych In podczas gdy rafinowany cynk zawiera do 1,2% wagowych Pb i około 0,008% wagowych In.

Oznacza to, że dość znaczna ilość indu znajdująca się w rafinowanym cynku bezkadmowym rozpuszcza się przeważnie stale we wzrastającej ilości ołowiu pochodzącego z cynku hutniczego. Przy ciągłym zwracaniu do mieszaniny wsadowej przeznaczonej do pieca do stapiania rafinowanego cynku bezkadmowego można osiągnąć koncentrację indu w ołowiu cynkowym do granicy 0,2% wagowych In a nawet powyżej tej zawartości w przypadku oczyszczania cynku hutniczego o wyższych zawartościach In.

Większa koncentracja In w ołowiu cynkowym chociaż teoretycznie możliwa, nie jest osiągnięta w praktyce z tego powodu, że w piecu rafinacyjnym gromadzi się dużo ołowiu i cynku twardego, który uniemożliwia rafinację cynku bezkadmowego. Koncentracja Ag i Ge w cynku twardym jest także wyższa i osiąga takie zawartości, że odzysk tych metali jest możliwy przy pomocy znanych metod.

Celem wynalazku jest usunięcie strat indu, srebra i germanu w procesie rektyfikacji cynku oraz maksymalna koncentracja w piecu rafinacyjnym kolumny rektyfikacyjnej w ołowiu cynkowym indu, srebra i germanu; pozwalająca na efektywny odzysk tych metali przy pomocy znanych metod produkcji indu, srebra i germanu przy jednoczesnej jak największej produkcji kadmu z przerabianego cynku hutniczego stanowiącego wsad pierwotny dla pieców do rektyfikacji cynku.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że w oddzielnej kolumnie rektyfikacyjnej, wyposażonej w piec do stapiania metalu w blokach, skrzynkę pośrednią, piec rafinacyjny usytuowany na dole kolumny oraz kondensator par cynku oczyszcza się rafinowany cynk bezkadmowy w ilości 75% wagowych otrzymany w piecu rafinacyjnym przynależnym do kolumny ołowiowej przerabiającej cynk hutniczy oraz ciągle zwracany rafinowany cynk bezkadmowy w ilości 25% wagowych pochodzący z pieca rafinacyjnego przynależnego do kolumny rektyfikacyjnej przerabiający cynk bezkadmowy.

Wytyczone zadanie rozwiązane zostało jeszcze przez oddestylowanie cynku znanym sposobem z cynku twardego powstałego w piecu rafinacyjnym przynależnym do kolumny rektyfikacyjnej przerabiającej cynk bezkadmowy i następnie jego oczyszczenie wraz z rafinowanym cynkiem bezkadmowym z rektyfikacyjnej kolumny ołowiowej przerabiającej cynk hutniczy i rafinowanym cynkiem bezkadmowym pochodzącym z pieca rafinacyjnego przynależnego do kolumny rektyfikacyjnej przerabiającej cynk bezkadmowy.

Wytyczone zadanie zostało rozwiązane także

dzięki temu, że zgary i popioły cynkowe tworzące się w piecu do stapiania metalu i piecu rafinacyjnym przynależnym do kolumny rektyfikacyjnej przerabiającej cynki bezkadmowe poddaje się po dodaniu węgla — reduktora oddzielnie procesowi destylacji, a otrzymany metaliczny cynk w płytach oczyszcza się w piecu rektyfikacyjnym przerabiającym cynki bezkadmowe oraz cynk pochodzący z oddestylowania cynku twardego. Otrzymane w procesie destylacji zgarów i popiołów cynkowych zgary kondensatorowe w nadstawkach oraz pył cynkowy w balonach zawraca się do namiaru i oddzielnie przerabia się wraz ze zgarami i popiołami cynkowymi uzyskiwanymi w piecu do stapiania metalu i piecu rafinacyjnym przynależnych do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej cynk bezkadmowy.

W czasie prób realizacji sposobu według wynalazku nieoczekiwanie okazało się, że koncentracja indu w ołowiu cynkowym w piecu rafinacyjnym przynależnym do kolumny rektyfikacyjnej jest wyższa niżby to wynikało z analogicznego bilansu metalurgicznego przeprowadzonego w piecach rektyfikacyjnych przerabiających cynk hutniczy albo mieszaninę cynku hutniczego i rafinowanego cynku bezkadmowego otrzymanego w piecu rafinacyjnym przynależnym do rektyfikacyjnej kolumny ołowiowej. Ten nieoczekiwany efekt dotyczy także koncentracji srebra i germanu w cynku twardym oraz w ołowiu cynkowym. Tłumaczy się to tym, że w cynku o wyższej koncentracji indu, srebra i germanu w odparniku rektyfikacyjnej kolumny, pary cynku w mniejszym stopniu porrywają mechanicznie ind, srebro i german. Dodatkowym dowodem tego stwierdzenia jest fakt, że podwyższenie deflegmatora kolumny rektyfikacyjnej potęguje to zjawisko i wtedy można powiedzieć, że straty indu, germanu oraz srebra w odparowanym cynku maleją w maksymalnym stopniu.

W procesie oczyszczania cynku hutniczego metodą rektyfikacji w urządzeniu złożonym przynajmniej z dwóch kolumn ołowiowej i kadmowej otrzymuje się cynk czysty o zawartości minimum 99,99% wagowych Zn oraz w piecu rafinacyjnym cynk rafinowany bezkadmowy, który kieruje się do dalszego przerobu na oddzielnej kolumnie rektyfikacyjnej. Cynk ten w ilości około 75% wagowych stapia się w piecu do stapiania metalu w temperaturze do 600°C wraz z cynkiem otrzymanym z pieca rafinacyjnego stanowiącego wyposażenie oddzielnej kolumny rektyfikacyjnej przerabiającej cynk bezkadmowy.

Następnie płynna mieszanina tych metali przepływa poprzez skrzynkę pośrednią do kolumny rektyfikacyjnej skąd część cynku w postaci par (około 70% wagowych) z kolei przepływa do kondensatora karborundowego gdzie skrapla się na płynny metal albo do kondensatora blaszanego gdzie pary cynku kondensują w postaci pyłu cynkowego. Wypływające pary z deflegmatora kolumny rektyfikacyjnej zawierają około 99,99% wagowych Zn lub powyżej tej granicy i mogą być także bezpośrednio skierowane do urządzenia produkującego biel cynkową.

Nieodparowana część cynku w odparniku kolumny rektyfikacyjnej spływa wraz z zanieczyszczeniami do kotłiny kolumny a następnie do pieca rafinacyjnego. Cynk ten zawiera prawie całą ilość indu, srebra i germanu i innych metali nadawanych we wsadzie. Cynk pochodzący z pieca rafinacyjnego kolumny ołowiowej zawiera prawie czterokrotnie więcej indu, srebra i germanu w stosunku do zawartości tych metali w cynku hutniczym. Ponieważ cynk z pieca rafinacyjnego przynależnego do kolumny rektyfikacyjnej przerabiającej cynk bezkadmowy w całości zawraca się do pieca do stapiania metalu, ilość indu, srebra i germanu stale rośnie tak w nadawanym wsadzie jak i w ołowiu znajdującym się w piecu rafinacyjnym, bądź w cynku twardym oraz zgarach i popiołach cynkowych, które usuwa się okresowo z kąpieli metalowej w piecu do stapiania metalu wsadowego i piecu rafinacyjnym.

Rozpuszczalność indu w cynku jest ograniczona a stan nasycenia roztwór ten osiąga w piecu rafinacyjnym przynależnym do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej cynk bezkadmowy. Wtedy ind wydziela się z cynku i koncentruje się w ołowiu cynkowym.

Ołów cynkowy będący produktem wyjściowym do produkcji przede wszystkim indu oraz częściowo srebra i germanu okresowo usuwa się z pieca rafinacyjnego. Dzięki zastosowaniu sposobu koncentracji według wynalazku ołów ten zawiera od 0,2—1,2% wagowych In a nawet powyżej tej granicy w zależności od zawartości indu w cynku hutniczym oraz niewielkie ilości srebra i germanu. Jednak przed przystąpieniem do operacji usuwania indu należy z ołowiu usunąć cynk, którego ilość może być nawet znaczna. Usunięty z ołowiu cynk zawraca się do obiegu na kolumnę rektyfikacyjną przerabiającą cynki bezkadmowe, z tym, że najkorzystniej dla ogólnego bilansu srebra jest, aby przed nadaniem go do pieca do stapiania usunąć z tego cynku zawarte w nim srebro.

Podobnie jak ołów cynkowy cynk twardy zawierający do 3% wagowych Fe i do 10% wagowych Pb okresowo usuwa się z pieca rafinacyjnego.

W cynku tym koncentruje się przede wszystkim srebro i german. Stanowi on prawie jedyny w sposobie według wynalazku półprodukt wyjściowy do produkcji tych metali. Cynk twardy usunięty z pieca rafinacyjnego poddaje się obróbce przy pomocy znanych sposobów w celu odzyskania z niego cynku. Cynk metaliczny oddestylowany z cynku twardego zawierający nieznaczne ilości srebra i germanu oraz indu zawraca się do pieca do stapiania metalu.

W ten sposób nie powstają straty koncentrowanych metali w cynku twardym. Dotyczy to także zgarów i popiołów cynkowych, które poddaje się procesowi destylacji a otrzymany cynk zawraca się do pieca do stapiania kolumny oczyszczającej cynk bezkadmowy. Następnie z ołowiu powstałego w wyniku procesu oddestylowania cynku z cynku twardego zbiera się wydzielone żelazo lub stop (fazę międzymetaliczną) żelaza z cynkiem. Z tego

surowca przy pomocy znanych metod odzyskuje się german.

Pozostały ołów poddaje się procesowi rafinacji ogniowej, w której przy pomocy cynku usuwa się srebro. Odzysk srebra z piany cynkowej odbywa się według znanego sposobu. Z kolei ołów ten łącznie z ołowiem cynkowym, z którego usunięto cynk poddaje się rafinacji ogniowej przy pomocy soli lub przez częściowe utlenienie ołowiu na glectę. Ind z żużla otrzymanego w czasie procesu rafinacji otrzymuje się na drodze hydrometalurgicznej według znanej metody. Uzyskany ołów posiada nieznaczne zanieczyszczenia koncentrowanych metali i kwalifikuje się jako ołów rafinowany.

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku uzyskuje się z jednej strony maksymalną produkcję kadmu w kolumnie kadmowej pieca do rektyfikacji cynku oczyszczającego cynk hutniczy, a z drugiej strony możliwość odzysku z ołowiu cynkowego i cynku twardego do 90% wagowych indu, do 90% wagowych srebra i do 60% wagowych germanu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób koncentracji indu, srebra i germanu w procesie oczyszczania cynku metodą rektyfikacji w piecu złożonym z rektyfikacyjnej kolumny, skrzynki pośredniej, pieca do stapiania metalu, pieca rafinacyjnego i kondensatora par cynku, **znamienny tym**, że cynk bezkadmowy rafinowany metodą likwacji w piecu rafinacyjnym przynależnym do kolumny ołowiowej przetwarzającej cynk hutniczy w ilości około 75% wagowych, cynk bezkadmowy rafinowany metodą likwacji w piecu rafinacyjnym przynależnym do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej cynk bezkadmowy w ilości około 25% wagowych, stosuje się jako wsad dla pieca do stapiania metalu przynależnego do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej cynk bezkadmowy, w którym mieszaninę metali stapia się w temperaturze do 600°C, przy czym otrzymany z tej mieszaniny wsadowej płynny metal kieruje się poprzez skrzynkę pośrednią do kolumny rektyfikacyjnej, z której w postaci par cynkowych około 70% wagowych doprowadza się do kondensatora a około 30% do kotłiny kolumny rektyfikacyjnej i z kolei — do pieca rafinacyjnego gdzie poddaje się płynny metal w sposób ciągły rafinacji likwacyjnej, dzięki której uzyskuje się ołów cynkowy, cynk twardy i cynk rafinowany, który zawraca się z kolei w sposób ciągły do pieca do stapiania metalu przynależnego do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej cynk bezkadmowy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oczyszczanie cynku przeprowadza się w jednej kolumnie a oczyszczone pary cynkowe wypływające z deflegmatora kolumny rektyfikacyjnej kieruje się do produkcji cynku czystego lub innego celu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z pieca rafinacyjnego przynależnego do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej bezkadmowy cynk usuwa się periodycznie cynk twardy o znacznej koncentracji srebra, germanu oraz niewielkiej ilości indu, a następnie oddestylowuje się z niego cynk metaliczny, który z kolei kieruje się okresowo do mieszaniny wsadowej stapianej w piecu do stapiania metalu przynależnego do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej cynk bezkadmowy.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zgary i popioły cynkowe usuwane z kąpeli metalowej w piecu do stapiania metalu i piecu rafinacyjnym przynależnych do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej bezkadmowy cynk poddaje się, po dodaniu węgla-reduktora, oddzielnie procesowi destylacji a otrzymany cynk metaliczny kieruje się okresowo do mieszaniny wsadowej stapianej w piecu do stapiania metalu przynależnego do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej cynk bezkadmowy.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że otrzymane w procesie destylacji zgary kondensatorowe i pył cynkowy zawraca się do namiaru i oddzielnie poddaje się procesowi destylacji wraz ze zgarami i popiołami cynkowymi uzyskanymi w piecu do stapiania metalu i piecu rafinacyjnym przynależnych do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej cynk bezkadmowy.
6. Sposób według zastrz. 1 i 3, **znamienny tym**, że cynk twardy poddaje się destylacji znany sposóbem a otrzymany ołów poddaje się rafinacji, przy czym najpierw zbiera się z jego powierzchni wydzielone żelazo lub stop żelaza z cynkiem zawierające znaczne ilości germanu, a następnie ołów poddaje się kolejnej rafinacji przy pomocy cynku w celu usunięcia srebra w postaci piany cynkowej.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ołów cynkowy zawierający znaczne ilości indu, oraz niewielkie ilości germanu i srebra periodycznie usuwa się z pieca rafinacyjnego i poddaje się procesowi rafinacji w celu usunięcia cynku, który następnie zawraca się do pieca do stapiania metalu przynależnego do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej cynk bezkadmowy.
8. Sposób według zastrz. 1 i 7, **znamienny tym**, że uzyskany cynk z rafinacji ołowiu cynkowego poddaje się znanej obróbce w celu odzysku srebra a następnie cynk pozbawiony srebra zawraca się do obiegu do kolumny rektyfikacyjnej oczyszczającej cynk bezkadmowy.
9. Sposób według zastrz. 1, 3, 6 i 7, **znamienny tym**, że ołów pochodzący z cynku twardego oraz ołów cynkowy, z którego usunięto cynk poddaje się w znany sposób rafinacji ogniowej przy pomocy soli (NaOH, KOH i KNO₃) lub prowadzi się częściowe utlenienie ołowiu na glectę, a otrzymany żużel poddaje się przeróbce w celu odzysku indu na drodze hydrometalurgicznej.

