

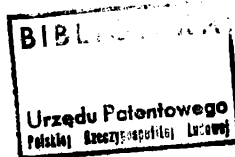


Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 12. VI. 1963 (P 101 869)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 8. I. 1966



Kl. 12n, 45/10

MKP C 01 g

UKD
681.871.532

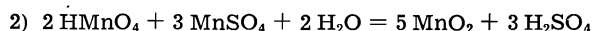
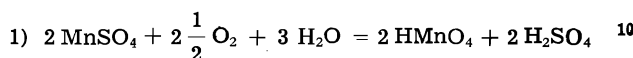
Współtwórcy wynalazku: Mieczysław Kapczyński, Henryk Łakomski,
Franciszek Czuba, Jan Nosel, Ryszard Fila

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Szopienice”, Katowice-Szopie-
nice (Polska)

Sposób odzyskiwania manganu z piasków cynkonośnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania manganu z piasków cynkonośnych, polegający na przeprowadzeniu manganu ze związku MnO_2 w MnSO_4 w procesie kwaśnego ługowania piasków. Podczas procesu elektrolitycznego wydzielania cynku, siarczan manganu jako jeden ze składników elektrolitu ulega anodowemu utlenieniu według poniższej reakcji:



Dwutlenek manganu w postaci szlamu gromadzi się na dnie wanien elektrolitycznych, skąd jest okresowo wybierany i stosowany w procesie ługowania koncentratów cynkowych.

Podczas procesu ługowania blendy prażonej nierozpuszczone części tak zwane piaski cynkonośne są wydzielane na urządzeniach klasyfikacyjnych. Piaski zmieszane z wodą poddaje się kwaśnemu ługowaniu dozując kwas siarkowy w celu poprawienia odzysku cynku. Piaski te zawierają przeciętnie około 40% cynku i około 7% manganu.

Metoda ta wpływa korzystnie na odzysk cynku jednak odpadowe piaski zawierają znaczne ilości manganu w postaci MnO_2 , który jest bezpowrotnie tracony przy dalszej przeróbce ogniowej w piecach przewalowych.

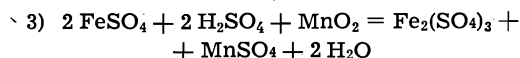
Sposób według wynalazku pozwala na maksy-

2

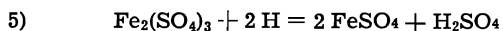
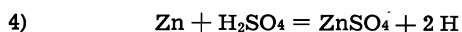
malne obniżenie zawartości manganu w odpadowych piaskach cynkonośnych, przez co uzyskuje się wzrost zawartości manganu w postaci MnSO_4 w wodnym roztworze siarczanu cynku z 0,8 g do 4 g/l.

Istota wynalazku polega na tym, że podczas procesu kwaśnego ługowania piasków cynkonośnych, po dodaniu stężonego kwasu siarkowego i zakwaszeniu gęstwy do 4—5% wolnego H_2SO_4 , wprowadza się roztwór siarczanu żelazawego i rozdrobniony cynk metaliczny. Ilość dodawanego roztworu FeSO_4 określa się w zależności od ilości ługowanego piasku i zawartego w nim manganu.

Dzięki dozowaniu rozdrobnionego cynku metalicznego dodaje się mniejsze ilości roztworu FeSO_4 , około 50% potrzebnej ilości, w stosunku do wyliczonej stechiometrycznie. Wprowadzenie żelaza dwuwartościowego w postaci roztworu FeSO_4 , powoduje redukcję MnO_2 i przechodzenie do roztworu manganu w postaci siarczanu manganu oraz utlenienie żelaza dwuwartościowego na trójwartościowe zgodnie z reakcją:



Wprowadzenie rozdrobnionego cynku metalicznego powoduje wydzielanie wodoru in statu nascendi, który redukuje żelazo trójwartościowe na dwuwartościowe zgodnie z reakcją:



Powstałe żelazo dwuwartościowe ponownie redukuje MnO_2 zgodnie z reakcją: 3. Wprowadzenie cynku metalicznego pozwala na ponowne wykorzystanie żelaza dwuwartościowego jako reduktora piroluzytu znajdującego się jeszcze w piaskach cynkonośnych (zgodnie z kolejnym przebiegiem reakcji 4, 5 i 3) w czasie danego ługowania.

Zakończenie przebiegu reakcji 3 kontroluje się na drodze analitycznej przez miareczkowanie mianowanym roztworem KMnO_4 . Po całkowitym utlenieniu żelaza w roztworze wprowadza się rozdrobniony cynk metaliczny, który ponownie redukuje żelazo.

Przykład. Ługowniki piasku o pojemności 20 m^3 napełnia się pulpą piaskową w ilości 16 m^3 , otrzymaną z procesu ługowania blendy prażonej, odpowiada to około 3 t piasku w przeliczeniu na substancję stałą o przeciętnej zawartości 40% cynku i 7% manganu w związku MnO_2 .

Z wyliczenia wynika, że łączna ilość manganu w jednym procesie ługowania piasków wynosi około 210 kg manganu. W celu zredukowania MnO_2 dodaje się 4 m^3 kwaśnego roztworu FeSO_4 o zawartości żelaza około 50 g/l.

Zawartość ługownika miesza się około 3 godzin jednocześnie dozując stężony H_2SO_4 w celu zakwaszenia pulpy do 4–5% wolnego H_2SO_4 . Kwas siarkowy rozpuszcza cynk z piasków, a żelazo dwuwartościowe redukuje mangan i przeprowadza do roztworu jako siarczan manganu.

Analizą miareczkową stwierdza się stopień utlenienia żelaza i z chwilą utlenienia całkowitej ilości żelaza dwuwartościowego na trójwartościowe dozuję się metaliczny cynk w ilości 120 kg. Cynk metaliczny redukuje żelazo trójwartościowe, przechodząc w siarczan cynku. Proces zostaje zakończony po ponownym utlenieniu żelaza, pozostałą nie zredukowaną jeszcze ilością MnO_2 . Metoda ta pozwala na odzyskanie manganu z piasków odpadowych w granicy 60%.

Roztwór z ługowania piasków zawierający ZnSO_4 , MnSO_4 , oraz $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kierowany jest do ługowników blendy prażonej. Według literatury „Metalurgia cynku i kadmu” — W. Domański i A. Krupkowski str. 364, w czasie ługowania obojętnego

prażonki koncentratowej w razie potrzeby dodaje się siarczan żelazawy, którego roztwór zostaje przygotowany uprzednio. Do tego roztworu dodaje się piroluzytu (MnO_2) bądź szlamów anodowych z wanien elektrolitycznych w celu utlenienia siarczynu żelazawego na siarczan żelazowy.

Po utlenieniu żelaza dwuwartościowego dodaje się do słabo kwaśnego roztworu taką ilość blendy prażonej aby roztwór stał się neutralny.

W tych warunkach $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ulega hydrolizie i wypada z roztworu w postaci osadu wodoretlenku żelaza porywając ze sobą wielce szkodliwe pierwiastki As, Sb, Ge. Dla dobrego wytrącenia powyższych pierwiastków należy zawartość żelaza w czasie ługowania blendy utrzymywać w granicy 1,2 g/l. Według wynalazku FeSO_4 wprowadza się do innej operacji technologicznej w celu zredukowania dwutlenku manganu i przeprowadzenia go do roztworu jako siarczynu manganu, a w końcowym efekcie otrzymuje się MnO_2 w wannach elektrolitycznych.

Sposób odzysku manganu z piasków cynkonośnych według wynalazku obniża zawartość manganu w piaskach odpadowych, zmniejsza zużycie rudy manganowej, pozwala na przygotowanie utlenionego już roztworu żelaza dla głównego procesu ługowania a tym samym eliminuje dodatkowe zużycie rudy manganowej lub szlamów anodowych oraz przyczynia się do utrzymania zawartości siarczynu manganu w wodnym roztworze siarczynu cynku w ilościach zgodnych z wymogami procesu technologicznego, co eliminuje konieczność przygotowania dodatkowych roztworów siarczynu manganu z rudy manganowej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania manganu z piasków cynkonośnych zawierających obok związków cynku, mangan w postaci MnO_2 , **znamienny tym**, że do pulpy w procesie kwaśnego ługowania piasków cynkonośnych wprowadza się roztwór siarczynu żelazawego w ilości około 50% w stosunku do wyliczonej stechiometrycznie, w celu zredukowania MnO_2 do MnSO_4 , a po utlenieniu się żelaza do trójwartościowego wprowadza się do pulpy Zn metaliczny w ilości stechiometrycznej w stosunku do wprowadzonego FeSO_4 w celu zredukowania Fe^{+++} z powrotem do Fe^{++} , które redukuje pozostały jeszcze w piaskach MnO_2 do siarczynu manganowego, przechodzącego wraz z solami cynku do roztworu poddawanego następnie elektrolizie.