

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **209048**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **382058**

(22) Data zgłoszenia: **26.03.2007**

(51) Int.Cl.

C01G 9/02 (2006.01)

C22B 19/02 (2006.01)

(54) **Sposób przygotowania hutniczego tlenku cynku do hydrometalurgicznego przerobu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

29.09.2008 BUP 20/08

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.07.2011 WUP 07/11

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
ZAKŁADY GÓRNICZO-HUTNICZE BOLESŁAW
SPÓŁKA AKCYJNA, Bukowno, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

DANUTA KRUPKA, Katowice, PL
BOGUSŁAW OCHAB, Bukowno, PL
LESZEK STENCEL, Bolesław, PL
MIROSŁAW FATYGA, Olkusz, PL
ZBIGNIEW CURYŁO, Olkusz, PL
MIROSŁAW INDYKA, Rabsztyn, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 209048 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania hutniczego tlenku cynku do hydrometalurgicznego przerobu, zwłaszcza przy produkcji cynku elektrolitycznego.

Hutniczy tlenek cynku jest produktem pirometalurgicznego wzbogacania w piecach przewodowych, różnorodnych surowców cynkonośnych, w tym surowców wtórnych charakteryzujących się podwyższoną zawartością halogenków. Przerób zanieczyszczonych surowców, na przykład takich jak szlamy i pyły hutnicze, w tym pyły stalownicze (zwane pyłami EAF-electric arc furnace dust) prowadzi do otrzymywania hutniczego tlenku cynku o podwyższonej zawartości chloru i fluoru. Podczas operacji ługowania hutniczego tlenku cynku, halogenki łatwo przechodzą do roztworu i stopniowo nagromadzają się w elektrolicie obiegowym. Obecność chlorków i fluorków w elektrolicie cynkowym powoduje wzmożoną korozję anod i katod, utrudnia zdejmowanie cynku katodowego, pogarsza jakość cynku (szczególnie wpływa na zwiększenie zanieczyszczeń w cynku katodowym), obniża wydajność prądu, wpływa niekorzystnie na zdrowotne warunki pracy w hali elektrolizerów. Stężenie jonów chlorkowych w elektrolicie cynkowym nie powinno przekraczać 100 mg/dm^3 .

Znane są z literatury technicznej i praktyki przemysłowej dwa sposoby zapobiegania gromadzeniu się chlorków w cynkowym elektrolicie obiegowym, tj. przez zmniejszenie zawartości chloru w surowcach cynkowych przed skierowaniem ich do ługowania elektrolitem zwrotnym oraz przez oczyszczenie od chloru przemysłowego roztworu siarczanu cynku - produktu ługowania surowców cynkowych. (1. V.J. Zajcev, E.V. Margulis: Metallurgija svinca i cinka, Izd. Metallurgija, Moskwa 1985; 2. D. Krupkova: Hydrometalurgiczne sposoby przerobu hutniczego tlenku cynku, Biuletyn IMN, 1972, nr 4, s. 321; 3. M. Mucha-Pacholewska, D. Krupkova: Przegląd sposobów oczyszczania elektrolitu cynkowego od chloru, Biuletyn IMN, 1982, nr 2 s. 30; 4. D. Krupkova i inni: Technologia odchlorowania hutniczego tlenku cynku, Materiały VII Seminarium Naukowego - Nowe Technologie i Materiały..., Katowice, Politechnika Śląska, 1999; 5. D. Krupkova i inni: Zakład Elektrolizy Cynku „Big River Zinc”, Sauguet USA, Rudy Metale, 2001, nr 10, s. 461).

Wobec wysokich - wynoszących kilka procent, zawartości chloru w hutniczych tlenkach cynku otrzymywanych z surowców wtórnych, znane sposoby usuwania chloru z obiegów technologicznych przy produkcji cynku elektrolitycznego okazały się niewystarczająco efektywne.

Celem wynalazku jest skuteczne usuwanie halogenków z hutniczego tlenku cynku, tak aby zawartość chloru w oczyszczonym materiale kierowanym do ługowania kształtowała się na poziomie około 0,003% Cl, fluoru poniżej 0,001%.

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie kolejno następujących po sobie operacji technologicznych: płukanie hutniczego tlenku cynku w roztworach wodnych; homogenizacja wypłukanego tlenku cynku z siarką elementarną; przygotowanie nadawy do prażenia w piecu fluidyzacyjnym sposobem zmieszania produktu homogenizacji z koncentratem blendowym i wodą; prażenie mieszaniny koncentratu blendowego, hutniczego tlenku cynku i siarki w piecu fluidyzacyjnym przy temperaturze około 950°C .

Płukanie hutniczego tlenku cynku prowadzi się sposobem dwustopniowym przeciwprądowo w roztworze węglanu sodu i w wodzie przy podwyższonej temperaturze, korzystnie $60 - 85^\circ\text{C}$.

Wypłukany hutniczy tlenek cynku w postaci zagęszczonego szlamu (po oddzieleniu popłuczyn) miesza się z siarką elementarną w postaci proszku, przy czym masa siarki w odniesieniu do suchej masy tlenku cynku wynosi 5 do 15%.

Zhomogenizowaną mieszaninę hutniczego tlenku cynku z siarką i wodę dozuje się równomiernie do mieszalnika z koncentratem blendowym, gdzie przygotowywana jest nadawa do prażenia w piecu fluidyzacyjnym. Udział hutniczego tlenku cynku w nadawie wynosi około 5 do 25% w odniesieniu do koncentratu blendowego.

Nadawa do pieca ma postać pulpy o zawartości 20 - 25% H_2O , korzystnie 23% H_2O . Prażenie prowadzi się w piecu fluidyzacyjnym, w warunkach podobnych jak prażenie koncentratów blendowych przy produkcji cynku elektrolitycznego.

W sposobie według wynalazku zaskakująca jest wysoka wydajność usuwania halogenków z koncentratów cynku do zawartości chloru około 0,003%, fluoru 0,001% oraz możliwość osiągania takich rezultatów z wykorzystaniem urządzeń przemysłowych służących do przerobu koncentratów blendowych przy produkcji cynku elektrolitycznego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest przygotowanie do hydrometalurgicznego przerobu uśrednionego materiału złożonego z dwóch bardzo różnych koncentratów cynku jakimi są hutnicze tlenki cynku i koncentraty blendowe.

Przykład

Próbkę o masie 1000 g hutniczego tlenku cynku o zawartości 60,50% Zn, 6,29% Cl, 0,201% F, poddano obróbce w celu usunięcia halogenków. Obróbka polegała na dwustopniowym płukaniu hutniczego tlenku cynku, homogenizacji z siarką i prażeniu tlenku cynku z koncentratem blendowym.

W wyniku pierwszej operacji płukania za pomocą 5% roztworu węglanu sodu, prowadzonej przy temperaturze 60 - 65°C w ciągu jednej godziny, przy proporcji fazy stałej do ciekłej 1:5, otrzymano po sklarowaniu i dekantacji 3,9 dm³ popłuczyn o stężeniu chloru 12,40 g/dm³, fluoru 0,273 g/dm³ i zagęszczony osad tlenku cynku, który poddano płukaniu drugiego stopnia za pomocą wody, przy temperaturze 80 - 85°C w ciągu jednej godziny otrzymując 4,75 dm³ popłuczyn o stężeniu chloru 2,41 g/dm³, fluoru 0,067 g/dm³ i zagęszczony szlam wypłukanego tlenku cynku, do którego wprowadzono 80 g proszku siarki elementarnej i poddano homogenizacji. Gęstwę tlenku cynku z siarką przefiltrowano na filtrze próżniowym z przemyciem gorącą wodą otrzymując 2,2 dm³ filtratu o stężeniu chloru 1,35 g/dm³, fluoru 0,046 g/dm³ i 959 g (po wysuszeniu) wypłukanego tlenku cynku o zawartości 63,1% Zn, 0,0049% Cl, 0,053% F. Wypłukany hutniczy tlenek cynku z siarką mieszało z koncentratem blendowym w proporcji, odpowiednio 1:5 i wyprażono przy temperaturze 950°C otrzymując wyprażony materiał o zawartości chloru 0,003%, fluoru 0,001%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób przygotowania hutniczego tlenku cynku do hydrometalurgicznego przerobu, **znamienny tym**, że zanieczyszczony chlorem i fluorem hutniczy tlenek cynku, przed skierowaniem do ługowania kwasem siarkowym poddaje się obróbce polegającej na stosowaniu kolejno następujących po sobie operacji technologicznych: płukanie w roztworze wodnym, homogenizacja wypłukanego tlenku cynku z siarką elementarną, przygotowanie nadawy do pieca fluidyzacyjnego polegające na zmieszaniu produktu homogenizacji z koncentratem blendowym i wodą, przy czym udział hutniczego tlenku cynku w nadawie wynosi 5 do 25% w odniesieniu do koncentratu blendowego, a zawartość wody w nadawie 20 - 25% oraz prażenie mieszaniny koncentratu blendowego, hutniczego tlenku cynku i siarki w piecu fluidyzacyjnym przy temperaturze około 950°C.

