

Винахід, що заявляється, відноситься до кольорової металургії і може бути використаний в хімічній, металургійній промисловості та сільському господарстві для одержання розчинів сульфату цинку і цинкового купоросу шляхом утилізації відпрацьованих поглиначів, зокрема, типу ДІАП-10, які складаються переважно з сірковмісних сполук і оксиду цинку.

Відомий спосіб одержання сульфату цинку або кадмію по авторському свідоцтву [СРСР №1669865 класу С01G9/06, 11/00, опублікованому 15.08.1991р. в бюлетені №30].

Спосіб передбачає видужування цинку сірчаною кислотою із оксидів цинку з послідовним осадженням домішок супутніх металів аміачним розчином диметилглюксиму в присутності пероксиду водню.

Недоліком способу є використання дефіцитного диметилглюксиму. Крім того, спосіб не забезпечує утилізації цинку із сульфідних цинковмісних сполук. Останнє знижує вихід цільового продукту при переробці вторинної сировини, що вміщує сульфід цинку, і погіршує техніко-економічні показники його виробництва.

Найбільш близьким до винаходу, що заявляється, як по технічній суті, так і по досягаемому результату, є спосіб одержування цинкового купоросу, який описано в книзі: [Позин М.Е. Технология минеральных солей. Изд. «Химия» (Ленинградское отделение), 1974, ч. II, с.с. 717-724].

Спосіб передбачає випалювання цинковмісткої сировини при температурі 800 - 900°C в присутності 1 - 2 % оксиду заліза (III) на протязі 15 хвилин, вилугування металів сірчаною кислотою, окислювання залізовмісних сполук гіпохлоритом натрію, осадження заліза розчином вапна, відділення осадку, кип'ятіння розчину і його обробку цинковим порошком, заздалегідь обробленого слабким розчином сірчаної кислоти, перемішування одержаної суміші на протязі 4-6 годин, повторну обробку суміші гіпохлоритом натрію для осадження заліза, внесеного в суміш, як домішку до цинкового порошку, повторне кип'ятіння і фільтрацію.

Осад після першої і другої фільтрації промивають, а фільтрат із залишками сульфату цинку направляють на розбавлення сірчаної кислоти.

Маточний розчин сульфату цинку упарюють і охолоджують на поверхні барабану з кристалізацією симиводного сульфату цинку (цинкового купоросу) з домішками метастабільних кристалогідратів  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$  та  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ .

Недоліком способу є його багатостадійність та тривалість технологічного процесу і використання для цементації металів-домішок порівняно дорогих компонентів, зокрема, цинкового порошку (або його пилу).

Задачею технічного рішення, що заявляється, є спрощення способу і покращення техніко-економічних показників виробництва розчину сульфату цинку і цинкового купоросу переважно із вторинної сировини, яка містить сульфід цинку, зокрема з відпрацьованих поглиначів типу ДІАП-10.

Поглиначі на основі оксиду цинку типу ДІАП-10 призначаються для селективної хемосорбції сірковмісних сполук з конвертованого газу у виробництві синтетичного аміаку. При досягненні сіркоємності 22-29% (в залежності від марки поглиначів) їх видаляють з реакційного середовища, оскільки їх активність різко зменшується, а регенерації вони не піддаються. Видалені поглиначі зберігаються на спеціальних ділянках для промислових відходів, забруднюючи навколишнє середовище.

Через це переробка відпрацьованих поглиначів на основі оксиду цинку є актуальною технологічною і екологічною задачею.

Поставлена задача вирішується тим, що в відомому способі переробки цинковмісткої сировини, який включає її випалювання, вилугування металів сірчаною кислотою, окислення супутніх металів-домішок, їх соосадження і видалення з реакційного середовища, упарювання маточного розчину, кристалізацію цинкового купоросу, його відділення від розчину і послідовну сушку, згідно з винаходом, цинковмістку сировину перед випалюванням додатково подрібнюють до фракції 1-3мм, випалювання проводять при температурі 700-800°C в середовищі окислювача на протязі 0,5-1,0 години при постійному перемішуванні, вилугування металів ведуть до pH=2,8-3,0, окислюють метали-домішки пероксидом водню, а їх соосадження в формі гідроксидів металів проводять в присутності флокулянта.

Додаткове подрібнення вихідної сировини з наступним випалюванням при 700-800°C і постійному перемішуванні на протязі 0,5-1,0 години в середовищі окислювача забезпечує перехід сульфиду цинку в оксид цинку, що при подальшому сірчаноокислому розкритті<sup>1)</sup> забезпечує практично повне вилугування металів і перехід їх в розчин у вигляді сірчаноокислого цинку і сульфатів металів-домішок. Нерозчинений залишок і осад відфільтровують і видаляють з процесу, а в розчин (фільтрат) додають окислювач - пероксид водню. При цьому в присутності окислювача домішки гідроксидів трьохвалентного заліза утворюють стійку колоїдну систему, забруднюючи цільовий продукт.

Для повного осадження домішок, в тому числі колоїдного гідроксиду заліза (III), в розчин додатково вводять флокулянт, зокрема, поліакриламід.

Поставлена задача вирішується і тим, що флокулянт додають у вигляді 1 %-вого водного розчину в кількості 0,1-0,5л/м<sup>3</sup> маточного розчину при його перемішуванні і температурі 70-90°C.

Осад в вигляді гідроксидів металів-домішок відокремлюють від маточного розчину переважно фільтруванням або центрифугуванням і видаляють з технологічного циклу.

Фільтрат маточного розчину, що містить не менш 22% сульфату цинку, при необхідності, може бути використаний і в вигляді цільового продукту (напівпродукту) по технічним умовам використовувачів. Зокрема, науково-виробнича фірма "СВК" може виготовляти його з масовою долею домішок, % (не більше<sup>2)</sup>):

заліза	0,03,
марганцю	0,04,
міді	0,003,
осад, що не розчиняється в кислому середовищі	0,05.

Поставлена задача вирішується і тим, що маточний розчин (після видалення з нього металів-домішок) упарюють з наступним його охолодженням до 15-38°C і кристалізацією цинкового купоросу. Останній відділяють від маточного розчину і висушують, а маточний розчин подають на стадію сірчаноокислого розкриття.

Такий спосіб забезпечує отримання сульфату цинку із цинковмісткої (переважно вторинної) сировини у вигляді цинкового купоросу згідно з ГОСТом 8723-82.

Приклади конкретного виконання способу приведені нижче.

Приклад 1

1кг відпрацьованого поглинача ДІАП-10, що вміщує 0,24кг сульфїду цинку, 0,75кг оксиду цинку, 0,005кг вуглецю і домішки Fe та інших металів подрїбнюють до одержання фракції 1-3мм.

Одержану шихту завантажують в електропіч з шнековим змішувачем, доводять температуру в печі до 650°C і проводять випалювання шихти при постійному перемішуванні в атмосфері кисню (повітря) як окислювача на протязі 0,3 години.

Після випалювання шихту вивантажують та охолоджують до температури навколишнього середовища.

Сірчанокислотне розкриття шихти проводять в емальованому реакторі об'ємом 10л зі змішувачем та теплообмінною оболонкою. В реактор завантажують 3,85кг 30%-ого розчину сірчаної кислоти та охолоджену шихту, яку добавляють невеликими порціям при постійному перемішуванні на протязі 2-х годин до досягнення рН=2,5. Потім, продовжуючи перемішування, в реакційний об'єм при t=60°C вводять 1мл 1%-ого розчину поліакриламїду.

Реакційний розчин відстоюють та осад відфільтровують від маточного розчину. Маточний розчин упарюють до отримання корки кристалів на поверхні. Потім розчин охолоджують до t=30°C і кристалізують цинковий купорос. Кристали  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  висушують до сталої ваги.

Маса отриманого кристалічного продукту 2,06кг (вихід 60%).

Продукт вміщує 92,5%  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  та домішки Fe - 0,06%, Mn - 0,05%, Cu - 0,003%.

Приклад(прототип)

1кг відпрацьованого поглинача ДІАП-10, що вміщує 0,24кг сульфїду цинку, 0,75кг оксиду цинку, 0,005кг вуглецю і домішки Fe та інших металів подрїбнюють до одержання фракції 1-3мм, додають 2%  $Fe_2O_3$  і перемішують.

Одержану шихту завантажують в електропіч з шнековим змішувачем, доводять температуру в печі до 900°C і витримують шихту при даній температурі на протязі 15 хвилин.

Шихту охолоджують і завантажують в реактор (згідно з прикладом 1), в який заздалегідь залито 3,85кг 30%-ого розчину сірчаної кислоти, і при перемішуванні проводять вилугування металів.

Далі в реакційне середовище добавляють окислювач (гіпохлорит натрію), проводять окислення заліза (II) в залізо (III) і осаджують його карбонатним розчином, зокрема розчином вапна.

Осад відділяють і промивають. Тверду фракцію осаду видаляють з процесу, а промивні води направляють на розбавлення сірчаної кислоти і на протязі 5 годин проводять цементацію цинком металів-домішок.

Повторно проводять окислення і осадження заліза, кип'ятіння для розкладання гіпохлориту натрію, фільтрацію і промивку осаду.

Маточний розчин упарюють, а потім охолоджують до 30°C на поверхні барабану і кристалізують цинковий купорос.

Отримують 1,96кг цинкового купоросу (вихід 57%), який вміщує 92,0%  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  та домішки металів в кількості: Fe - 0,05%, Mn-0,04%, Cu - 0,003%.

Інші приклади конкретного виконання проїлюстровані в таблиці 1.

Таблиця 1

Найменування	Показники по прикладам				
	1	2	3	4	Прототип
1. Кількість вихідної сировини, кг	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2. Вміст сполук в вихідній сировині, кг:					
• сульфід цинку	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
• оксид цинку	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
домішки:					
• графіт	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
• сполуки інших металів	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
3. Каталізатор $Fe_2O_3$ термообробки прототипу, кг	-	-	-	-	0,002
4. Режим термообробки:					
• температура, °C	650	700	800	900	900
• термін, годин	0,3	0,5	1,0	1,5	0,25
5. Кислотність (рН)	2,5	2,8	3,0	3,5	-
6. Обробка флокулянтм:					
• вміст, л/м <sup>3</sup> розчину	0,05	0,1	0,5	1,0	-
• температура, °C	65	70	90	95	-
7. Температура кристалізації, °C	30	30	30	30	30

Таблиця2

Найменування показників	Показники по прикладам				
	1	2	3	4	Прототип
1. Вихід цинкового купоросу, %	60	67	65	63	57
2. Домішки в цинковому купоросі, %, в т.ч.:					
Fe	0,06	0,04	0,03	0,03	0,05
Mn	0,05	0,03	0,02	0,02	0,04
Cu	0,003	0,001	0,001	0,001	0,003

Аналіз результатів, представлених в табл. 1 і 2, показує, що проведення випалювання поглинача при t<700°C не забезпечує повне перетворення сульфїду цинку в оксид в атмосфері кисня повітря, що приводить до низького виходу цинкового купоросу (прикладі). Приведення випалювання при t>800°C (приклад 4) теж не забезпечує

отримання високого виходу цинкового купоросу через втрати  $ZnO$  при  $t \approx 900^\circ C$  через його часткове випаровування.

Проведення сірчанокислотного розкриття при  $pH < 2,5$  (приклад 1) не забезпечує соосадження домішок заліза та інших металів в формі гідроксидів. Через це цинковий продукт в значній мірі забруднено домішками заліза та інших металів.

Проведення сірчанокислотного розкриття при  $pH > 3,0$  (приклад 4) теж не раціональне через необхідність додаткових витрат цинковмістких сполук (порошкоподібного цинку та інших). Проведення обробки флокулянтом у вигляді 1%-ого розчину менше ніж  $0,1 \text{ л/м}^3$  не забезпечує повного соосадження домішок у вигляді гідроксидів (приклад 1).

Використання флокулянта більше ніж  $0,5 \text{ л/м}^3$  економічно нераціонально (приклад 4).

Тобто задача заявляемого технічного рішення може бути досягнена тільки в межах технологічних параметрів, що представлені в формулі винаходу.

Технічне рішення, що заявляється, пройшло в 2003 році дослідно-виробниче випробування на ДП "Придніпровський гідрометалургійний завод" м. Дніпродзержинська.

1) Вилуговування з термообробленої сировини металів з використанням сірчаної кислоти.

2) масова доля домішок дана в перерахунку на  $ZnSO_4$ , вміст якого в цинковому купоросі (згідно з ГОСТом 8723-82) не менше 92%.