

Заявлений винахід відноситься до гідрометалургії кольорових металів, зокрема до переробки цинковміщаної вторинної сировини.

На повторну переробку цинковміщуюча сировина надходить переважно в вигляді згару або гарту цинку по ГОСТ 1639-93, які є твердими відходами гарячого цинкування сталевих листів, труб та метизів.

Окрім цинку в відходах містяться його оксиди, хлориди і карбонати, а також домішки інших металів, зокрема заліза, свинцю та інших елементів. Відома переробка металовміщаної сировини мокрим способом, яка включає вилугування солей цинку розчином сильної кислоти, екстракцію цинку органічним екстрагентом і реекстракцію металу щавлевою кислотою (див. кн.: Навтанович М.Л., Черняк А.С. "Органические растворители в процессах переработки руд" М., «Недрам», 1969, с.117). При переробці цинковміщаної сировини вище згаданим способом кінцевим продуктом є оксалат цинку. Однак, цей продукт сильно забруднений домішками солей заліза, свинцю та інших елементів.

Відомий також мокрий спосіб переробки металовміщуючої сировини по авт. свід. СРСР №576345 кл. С22В3/00, опублікований 15.10.1977р. (див. бюл. СРСР №38 за 1977р.)

Спосіб включає вилугування солей цинку сильною кислотою, їх екстракцію органічним розчинником і реекстракцію металу щавлевою кислотою. Процес проводять при температурі кипіння реакційної суміші та концентрації HCl 2-3М, багаторазово коригуючи кислотність.

Недоліком способу є його складність та необхідність застосування дефіцитних органічних розчинників (трибутилфосфата і щавлевої кислоти).

Найближчим по технічній суті і досягаемому результату до заявляемого технічного рішення є спосіб переробки металовміщуючої сировини по патенту України №17161 кл. С22В3/00, опублікованому 31.10.1997р. (див. бюл. "Промислова власність." К., 1997, №5).

Спосіб по вказаному вище патенту вміщує вилугування солей цинку із цинковміщаної сировини 40-80%-ним розчином сірчаної кислоти при температурі 20-80°C протягом 1-2 годин, виділення нерозчиняемого осадку з наступною нейтралізацією маточного розчину до $\text{pH}=2,5-3,5$ розчином вуглеамонійних солей в присутності окислювача (гіпохлориту натрію) і флокулянта (поліакриламід). При цьому утворений осадок гідрооксиду заліза (III) відокремлюють від маточного розчину, а цинк із останнього екстрагують в вигляді основного карбонату цинка - $\text{mZn(OH)}_2 \times \text{nZnCO}_3$ розчинами вуглеамонійних солей протягом 20-45 хвилин при температурі 20-100°C.

Недоліками прототипу є:

Обмежена сфера його використання через те, що за умовами прототипу спосіб придатний тільки для переробки промислових відходів з низьким вмістом заліза. При використанні способу для переробки відходів в вигляді згара або гарту цинку, який містить до 5% солей заліза, утворюються стійкі колоїдні системи гідрооксиду заліза (III), який в умовах прототипу не осаджується навіть в присутності флокулянтів;

Складність реалізації технології одержання товарної продукції хлориду цинку та хлорпінконатів амонію - сировини для приготування флюсів гарячого цинкування металевих виробів з цинковміщуючих твердих промислових відходів через те, що кінцевий продукт рекуперації в умовах прототипу (оснований карбонат цинку - $\text{mZn(OH)}_2 \times \text{nZnCO}_3$) потребує додаткової багатостадійної переробки.

Задачею запропонованого технічного рішення є розширення арсеналу засобів і спрощення способу переробки промислових металовміщуючих відходів з отриманням хлориду цинку та/або хлорпінконатів амонію, а також спрощення умов транспортування і зберігання товарного продукту з покращеними фізико-механічними властивостями.

Поставлена задача вирішується тим, що в відомому способі переробки металовміщуючої сировини, який включає вилугування цинку із цинковміщаної сировини сильною мінеральною кислотою при температурі 20-80°C, відокремлення нерозчиняемого залишку, нейтралізацію маточного розчину, виділення в осадок домішок в присутності флокулянта з послідовним видаленням осадка, переважно гідрооксиду заліза (III), відповідно до запропонованого технічного рішення вилугування солей цинку проводять концентрованою хлористоводневою кислотою, а нейтралізацію маточного розчину здійснюють оксидом цинку в присутності окислювача, зокрема, пероксиду водню або гіпохлориту натрію.

Поставлена задача вирішується і тим, що нейтралізацію маточного розчину проводять на протязі 0,5-2 годин до $\text{pH}=3,5-4,0$ з одночасним барботажем через реакційну масу повітря. Після завершення нейтралізації, в розчин не припиняючи барботажа, вводять флокулянт, зокрема поліакриламід. При цьому утворюється осадок, переважно гідрооксид заліза (III), який відокремлюють.

Таким чином, процес проводять в дві стадії:

на першій, зокрема при розмірі вихідної сировини від 1 до 10мм, процес розчинення із вилугуванням сполук цинку триває на протязі 1-5 годин, а залишок, що не піддається розчиненню, відфільтровують і виводять із реакційної системи. Маточний розчин, що вміщує переважно хлориди цинку з домішками заліза (II), подають на другу стадію;

на другій стадії проводять нейтралізацію маточного розчину оксидом цинку до $\text{pH}=3,5-4,0$ та окислення домішок заліза (II) в залізо (III) і осадження його в присутності флокулянта. Осадок гідрооксиду заліза (III) відділяють від розчину хлориду цинку. Останній, що відповідає ГОСТ 7345-78, можна використовувати як товарний продукт.

Поставлена задача вирішується і тим, що для отримання товарного продукту з покращеними фізико-механічними властивостями, розчин хлориду цинку додатково обробляють хлоридом амонію або сполуками, що вміщують хлориди амонію, до досягнення в розчині масового відношення $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ рівного 0,8-2,0. При цьому, в якості сполук, що вміщують хлориди амонію, використовують хоча б один із хлорцинконатів амонію, зокрема пентахлорцинконат амонію- $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$.

Таку суміш упарюють до одержання розчину з щільністю 1500-1550кг/м³ із наступним його охолодженням і кристалізацією подвійних солей з загальною формулою - $(\text{NH}_4)_n \text{ZnCl} (n+2)$, де $n=1-3$, при температурі від 10 до мінус 10 °C і постійному перемішуванні.

Кристали солей відокремлюють від маточного розчину висушують до сталої ваги і використовують як сировину для приготування флюсів гарячого цинкування. Маточний розчин повертають в технологічний цикл.

Таким чином, в запропонованому технічному рішенні реалізується концепція індустріального симбіозу - переробка багатотоннажних твердих відходів безпосередньо в компоненти флюсів, що застосовуються на підприємствах, де відходи утворюються. При цьому товарний продукт одержують в вигляді кристалічних продуктів, що набагато спрощує вимоги до зберігання і транспортування товарного продукту (порівняно з розчином $ZnCl_2$).

Окрім того, хлорпінкони амонію з загальною формулою $(NH_4)_n ZnCl_{(n+2)}$, де $n=1-3$, забезпечують зменшення димоутворення при використанні їх в якості компонентів флюсів гарячого цинкування (див. книгу: Е.В.Проскуркин, В.А.Попович, А.Г.Мороз. Цинкование. М. "Металургия", 1988, с.140).

Викладене вище підтверджується прикладами лабораторних досліджень.

Приклад 1 (прототип)

В скляну колбу об'ємом 1л загрузають 100г згару цинку, що містить 10г Zn, 15г ZnO, 25г $ZnCl_2$, 21г $Zn CO_3$, 3г PbO і 3г $FeCl_2$. Вміст колби обробляють 50 %-ним водним розчином сірчаної кислоти (надміра останньої в межах 4%). Обробку проводять при температурі 80°C протягом 1-єї години. Далі колбу охолоджують до кімнатної температури, нерозчинившийся залишок відфільтровують, промивають водою і висушують при температурі 100°C. Маса залишку - 3,1г. Маточний розчин, що вміщує сульфати цинку і заліза, обробляють 100мл розчину, що містить 2г гіпохлориту натрію, нагрівають до 50°C і нейтралізують розчином рідких аміакатів до $pH=3,5$ протягом 30 хвилин. Після цього в розчин вводять флокулянт (поліакриламід).

Осадок гідроксиду заліза (III) відфільтровують і висушують до сталої ваги.

Маса осадка - 2,4г.

Маточний розчин, що вміщує солі цинку, підігрівають до 80°C і обробляють 10%-ним розчином вуглеаміакатів протягом 20 хвилин. Осадок основного карбоната цинку відфільтровують, промивають водою і висушують при температурі 100°C. Маса осадка - 76г. Осадок переносять в тригорлу колбу об'ємом 0,5л з крапельною воронкою і перемішувачем. Через крапельну воронку в колбу вводять 140 г 35 %-ної хлористоводневої кислоти і розчиняють основний карбонат цинку. Потім вміст колби упарюють при температурі 100°C до одержання 50%-ного розчину $ZnCl_2$, згідно з вимогами ГОСТ 7345-78. Маса одержаного розчину - 182г, вміст $ZnCl_2$, -50 %, вміст Fe 0,01 %

Приклад 2.

В скляну колбу об'ємом 1л загрузають 50г гарта цинку, що вміщує 45г Zn, 0,5г Fe і 4,5г інших домішок. В колбу невеликими порціями додають 150г 35%-ної хлористоводневої кислоти.

Розчинення гарту цинку проводять при температурі 50°C протягом 30 хвилин. Потім вміст колби охолоджують і відділяють нерозчинившийся залишок від маточного розчину фільтруванням.

В колбу з маточним розчином вводять 2,5г оксиду цинку, 2г пероксиду водню і через пористий скляний фільтр безперервно пропускають в розчин повітря. Процес ведуть в такому режимі до одержання розчину з $pH=3,5$. Потім в колбу добавляють 1г 0,1%-ного розчину поліакриламід, не припиняючи барботажа повітря на протязі 1-єї години. При цьому утворюється осадок гідроксиду заліза (III), який відділяють від маточного розчину фільтруванням. Маточний розчин вміщує 93,5г $ZnCl_2$ та 0,001% Fe. Нижче, в звідній таблиці 1, наведені інші приклади реалізації заявляемого способу переробки металовміщуючої сировини на основі гарту цинку з розчиненням вихідної сировини, застосуванням пероксиду водню і флокулянта згідно з прикладом 2.

Таблиця 1

Способи переробки металовміщуючої сировини в хлориди цинку

Нумерація прикладів способу	Маса гарта цинку, г	Маса розчинника (HCl 35% мас), г	Показники нейтралізації			pH	Склад продукту, % мас	
			Маса оксиду цинку (ZnO), г	Тривалість, хв	t, °C		$ZnCl_2$	Fe
3	50	150	2,30	120	20	3,5	52	0,001
4	50	160	17,80	60	50	4,0	51	0,005
5	50	160	17,80	30	80	4,5	50	0,001
6	50	170	30,0	30	15	3,5	50	0,05
7	50	160	17,80	15	90	4,0	51	0,05
8	50	160	17,80	40	60	2,0	52	0,1

При проведенні нейтралізації маточного розчину до $pH=3,5$ при температурі 15°C в присутності оксиду цинку і пероксиду водню утворюються стійкі колоїдні системи, які не руйнуються навіть при барботажі в розчин повітря (приклад 6). Це приводить до одержання цільового продукту з домішками заліза в межах 0,05%мас, що в 2 рази перебільшує норми, що встановлені ГОСТом 7345-78.

Проведення нейтралізації маточного розчину протягом 15 хвилин з барботажем повітря також не приводить до руйнування колоїдних систем гідроксиду заліза (III). Це також приводить до одержання цільового продукту з підвищеним вмістом заліза (приклад 7).

Аналогічний результат обумовлює проведення нейтралізації маточного розчину оксидом цинку до pH рівного 2 (приклад 8).

Досягнення поставленої задачі можливо тільки в межах параметрів, підтверджених прикладами 2,3,4,5 і вказаних в пунктах 1-3 формули винаходу.

Приклад 9.

В розчин хлориду цинку, що отриманий в прикладі 2, додають 52г NH_4Cl до досягнення масового відношення $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ рівного 1,8. Одержану суміш упарюють при температурі 100-120°C та тиску 0,1МПа до досягнення розчином щільності 1500кг/м³. Потім реакційну масу при постійному перемішуванні охолоджують до температури мінус 10°C. При цьому проходить кристалізація подвійних солей-хлорцинконатів амонію з загальною формулою $(\text{NH}_4)_n\text{ZnCl}_{(n+2)}$, де n=1-3. Ці солі відокремлюють від маточного розчину і висушують до сталої ваги.

Маса кристалів - 85г. Кристалічний продукт вміщує 47,6г ZnCl_2 та 37,4г NH_4Cl .

Маточний розчин, що вміщує 45,9г ZnCl_2 та 14,4г NH_4Cl , повертають в технологічний цикл.

Приклад 10.

В розчин, що отримано згідно з прикладом 2, вводять 52г NH_4Cl , з одержанням в розчині масового відношення $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$, рівного 1,8. Одержану суміш упарюють при температурі 120°C та тиску 0,1МПа до отримання щільності розчину 1550кг/м³. Реакційну масу охолоджують при постійному перемішуванні до температури 0°C, та проводять кристалізацію хлорцинконатів амонію з загальною формулою

$(\text{NH}_4)_n\text{ZnCl}_{(n+2)}$, де n=1-3.

Кристали відокремлюють від маточного розчину і висушують до сталої ваги.

Маса кристалів 73г. Продукт містить 40,3г ZnCl_2 і 32,7г NH_4Cl Маточний розчин, що вміщує 5,7г NH_4Cl та 44,7г ZnCl_2 , повертають в технологічний цикл.

Приклад 11.

В розчин хлориду цинку, що отримано в умовах прикладу 2, вводять 100г пентахлорцинконату амонію $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ та 54г амонію хлористого (масове відношення $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ дорівнює 1,3) і упарюють при температурі рівній 100-120°C та тиску 0,1МПа до досягнення щільності 1500кг/м³. Потім реакційну масу охолоджують до температури 0°C при перемішуванні з кристалізацією хлорцинконатів амонію. Кристали відокремлюють від маточного розчину та висушують при температурі 100°C до сталої ваги. Маса кристалів 105г. Кристалічний продукт вміщує 48,2г ZnCl_2 та 56,8г NH_4Cl . Маточний розчин, що вміщує 56,8г ZnCl_2 та 51,3г NH_4Cl , повертають в технологічний цикл.

Приклад 12.

В розчин хлориду цинку, що вміщує 50г ZnCl_2 та 50г H_2O , вводять 100г пентахлорцинконату амонію $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ (масове відношення $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ рівне 1,8) і упарюють розчин при температурі 100-120°C та тиску 0,1МПа до досягнення щільності 1500кг/м³. Потім реакційну масу охолоджують до температури 0°C при перемішуванні з кристалізацією хлорцинконатів амонію. Кристали відокремлюють від маточного розчину та висушують до сталої ваги при температурі 100°C. Маса кристалів 82г. Кристалічний продукт вміщує 45,9г ZnCl_2 та 36,1г NH_4Cl .

Інші приклади реалізації способу, що заявляється, з отриманням подвійних солей - хлорцинконатів амонію з загальною формулою $(\text{NH}_4)_n\text{ZnCl}_{(n+2)}$, де n=1-3, приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Способи переробки вихідної сировини
з отриманням подвійних солей з загальною формулою $(\text{NH}_4)_n\text{ZnCl}_{(n+2)}$, де n=1,2,3.

Нумерація прикладів	Склад вихідного розчину, г			Маса NH_4Cl , г	$\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	Щільність розчину, кг/м ³	Температура кристалізації, °C	Вихід кристалічного продукту, г
	ZnCl_2	H_2O	Fe					
Приклад 9	93,6	86,2	0,0018	52,0	1,8	1500	-10	85,0
Приклад 10	93,6	86,2	0,0018	52,0	1,8	1500	0	73,0
Приклад 11	93,6	86,2	0,0018	100г, $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ 54г NH_4Cl	1,3	1500	0	105,0
Приклад 12	50,0	50,0	0,001	100г $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$	1,8	1500	0	82,0
Приклад 13	93,6	86,2	0,0018	52,0	1,8	1500	+20	55,0
Приклад 14	93,6	86,2	0,0018	52,0	1,8	1500	+10	65,0
Приклад 15	93,6	86,2	0,0018	72,0	1,3	1500	0	97,0
Приклад 16	93,6	86,2	0,0018	156,0	0,6	1500	+5	37,0
Приклад 17	93,6	86,2	0,0018	46,8	2,0	1550	+5	69,0
Приклад 18	93,6	86,2	0,0018	31,2	3,0	1550	+5	32,0
Приклад 19	93,6	86,2	0,0018	52,0	1,8	1400	-10	71,0
Приклад 20	93,6	86,2	0,0018	106,4	0,8	1500	0	75,0

Результати експериментальних досліджень, що представлені в табл.2, свідчать, що обробка розчину хлориду цинку хлоридом амонію (або, сполуками, що містять хлорид амонію) до співвідношення $\phi = \text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl} < 0,8$ (приклад 16) приводять до кристалізації не подвійних солей, а хлориду амонію.

Обробка розчину хлориду цинку хлоридом амонію до ($\phi > 2$ (приклад 18) приводить до зменшення виходу кристалів подвійної солі. До аналогічного результату приводить проведення кристалізації при температурі 10°C (приклад 13) та проведення упарювання розчину до щільності меншої ніж 1500кг/м³ (приклад 19). Проводить упарювання розчину до щільності більшої ніж 1550кг/м³ також не раціонально через високий вміст твердої фази в суспензії, що ускладнює виведення пульпи з реактора-кристалізатора. Проведення кристалізації при температурі меншій ніж мінус 10°C також не раціонально через складність досягнення таких низьких температур в виробничих умовах.

Тобто досягнення задачі винаходу можливо тільки в межах технологічних параметрів, що представлені в формулі винаходу.

Технічне рішення, що заявляється, пройшло дослідні випробування та готується до дослідно-виробничої перевірки на промисловій базі НВФ "СВК" в м.Дніпропетровську.