

Andrzej JAROSIŃSKI*, Czesław MAZANEK*

ELIMINACJA MIEDZI NA DRODZE CEMENTACJI Z PRZEMYSŁOWYCH ROZTWORÓW DO OTRZYMYWANIA MONOHYDRATU SIARCZANU CYNKU

Przemysłowe roztwory siarczanu cynku cechują się zarówno zmienną zawartością miedzi (II), jak i zróżnicowaną zawartością żelaza występującego w postaci Fe(III). Zawartość tych zanieczyszczeń jest jednym z czynników pogarszających jakość monohydratu siarczanu cynku. Eliminację miedzi z takich roztworów przeprowadzono na drodze cementacji pyłem cynkowym. Wydajność cementacji wzrasta wraz ze wzrostem stężenia miedzi w roztworze, przy czym jest ona tym wyższa, im niższe jest stężenie jonów Fe(III). Niezależnie jednak od zawartości miedzi, nawet przy najniższym udziale jonów Fe(III) nie uzyskano 100% wydajności cementacji.

1. WSTĘP

W praktyce przemysłowej otrzymanie siarczanu cynku powszechnie realizuje się przez termiczny rozkład $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Proces technologiczny składa się z dwóch podstawowych etapów: otrzymywania siedmiowodnego siarczanu cynku, a następnie na jego dehydratacji. Sposób wytwarzania $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jest dobrze znany w literaturze (Pozin 1970). Proces dehydratacji powyższej soli do monohydratu w kraju prowadzi się w wyparko-suszarkach (Skoczylas i in. 1991). Taki proces wytwarzania monohydratu siarczanu cynku napotyka na wiele trudności, np. zlepianie się półproduktu w czasie obróbki termicznej czy duże straty mechaniczne (Chamer i in. 1994).

Uwzględniając ujemne strony dotychczasowych metod wytwarzania $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w skali przemysłowej, podjęte badania w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej poszły głównie w kierunku wyeliminowania dehydratacji $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na drodze termicznej. Opracowano koncepcję technologiczną otrzymywania monohydratu polegającą na wykorzystaniu efektu wysalania, odznaczająca się wielką prostotą (Jarosiński, Mazanek 1995). Metoda ta została zweryfikowana w skali przemysłowej i wdrożona w Zakładzie Produkcji Małotonażowej i Prototypów Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwi-

*Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, 31-155 Kraków, ul. Warszawska 24.

cach. Warunkiem podstawowym otrzymania powyższego produktu o żądanych właściwościach jest eliminacja zanieczyszczeń występujących w przemysłowych roztworach siarczanu cynku. Oczyszczanie surowego roztworu prowadzi się w kilku etapach. Pierwszy etap obejmuje utlenianie jonów Fe(II) do Fe(III) nadmanganianem potasu, a następnie po skorygowaniu pH roztworu do ok. 6,5, wytrąca się $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Jony Cu^{2+} usuwa się z roztworu na drodze cementacji. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń zależy od użytych tlenkowych surowców cynkonośnych. Obecnie stosowane materiały cynkonośne cechują się zwiększoną zawartością żelaza co utrudnia uzyskanie produktu o wymaganiach stawianych przez normy. Zawartość podstawowego składnika w powyższych materiałach wynosi 93–97% ZnO , domieszkami natomiast są tlenki miedzi, żelaza i ołowiu. Pozostałe zanieczyszczenia, typu Bi, Sn, Cd, Cr itp., występują praktycznie w ilościach śladowych. Obecność ołowiu w postaci tlenkowej powoduje wzrost rozchodu kwasu siarkowego w trakcie ługowania, a powstały PbSO_4 przechodzi do osadu.

Badania przedstawione w tej pracy dotyczą aspektu technologicznego i miały na celu sprecyzowanie warunków eliminacji podstawowych zanieczyszczeń, pozwalających na otrzymanie monohydratu siarczanu cynku o żądanych właściwościach.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Metodyka badań

Do badań użyto czterech dowolnie pobranych próbek surowego roztworu siarczanu cynku, wykazujących zróżnicowane zawartości jonów Cu(II) oraz Fe(III) (tab. 1). Roztwory te pochodziły z Zakładu Produkcji Małotonażowej i Prototypów.

Eliminację miedzi z tych roztworów prowadzono na drodze cementacji metalicznym pyłem cynkowym, biorąc pod uwagę zawartość Cu(II) oraz Fe(III), ponieważ stężenia innych domieszek kształtowały się na niskim i stałym poziomie.

Tabela 1. Zawartość miedzi i żelaza w roztworach surowego ZnSO_4

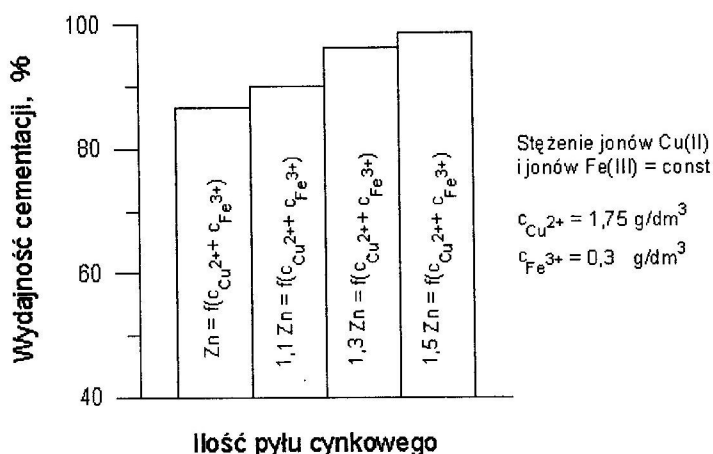
Lp.	Cu(II) [g/dm ³]	Fe(III) [g/dm ³]
1	1,75	0,3
2	1,5	0,25
3	2,2	0,2
4	5,0	0,2

Czas cementacji wynosił 30 min. Proces realizowano przy stałej objętości roztworu, ciągle mieszając go w temperaturze otoczenia. Wytrącone osady oddzielano na filtry a z roztworów krystalizowano monohydrat na drodze wysalania 10% roztworem kwasu siarkowego. Uzyskany w ten sposób osad poddawano analizie chemicznej i rentgenograficznej.

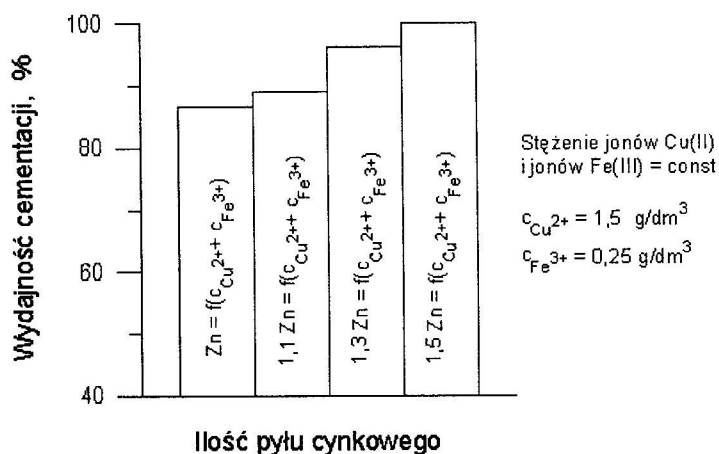
3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na rysunkach 1, 2, 3 i 4 przedstawiono zależności wydajności cementacji miedzi od stężenia jonów Fe(III) w roztworze przy zróżnicowanej ilości użytego metalicznego pyłu cynkowego.

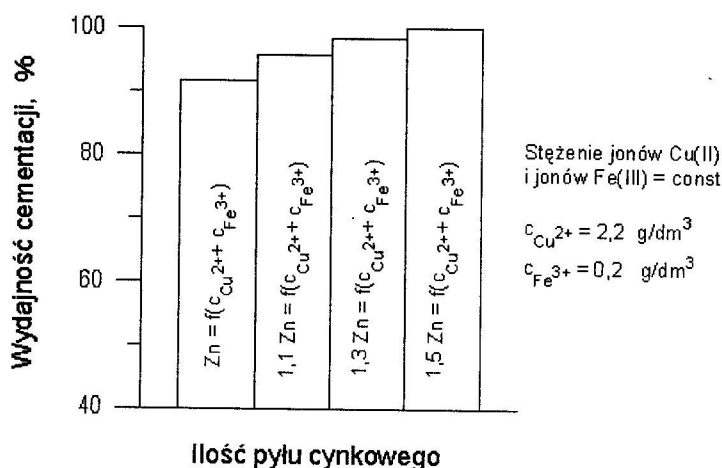
Z danych tych wynika, że wydajność cementacji wzrasta ze zwiększeniem stężenia jonów Cu(II) w roztworze. Niezależnie od stężenia miedzi w roztworze w obecności jonów Fe(III) nie można przy stechiometrycznej ilości metalicznego cynku osiągnąć wydajności cementacji równej 100%. Wynika stąd, że omawiany



Rys. 1. Zależność wydajności cementacji miedzi od ilości użytego cynku metalicznego (roztwór nr 1)

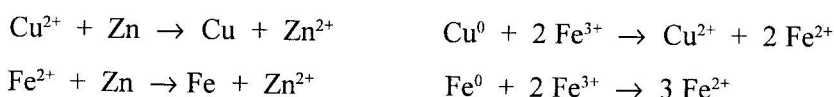


Rys. 2. Zależność wydajności cementacji miedzi od ilości użytego cynku metalicznego (roztwór nr 2)



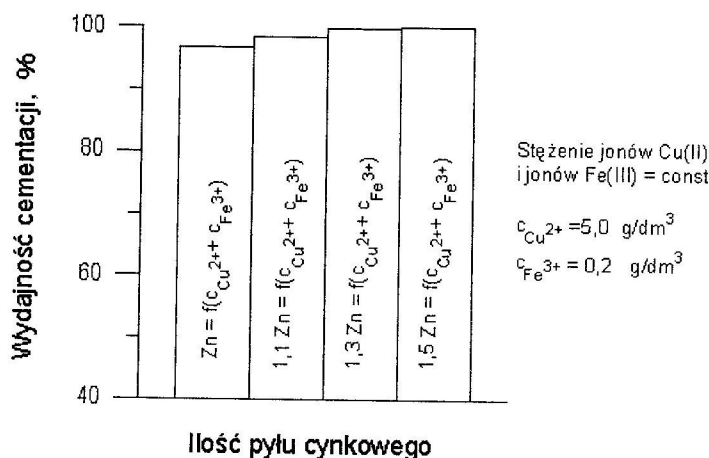
Rys. 3. Zależność wydajności cementacji miedzi od ilości użytego cynku metalicznego (roztwór nr 3)

proces cementacji jest zakłócony obecnością jonów Fe(III). Przeshkadzające działanie jonów Fe(III) wynika zapewne z przebiegu równoległych reakcji:



Z powyższych reakcji wynika, że zachodzi roztwarzanie zarówno metalicznego żelaza jak i miedzi z czym związane jest większe zużycie cynku metalicznego.

Większe zużycie metalicznego cynku, konieczne do całkowitego usunięcia miedzi z przemysłowych roztworów siarczanu cynku, wynikać może także z obe-



Rys. 4. Zależność wydajności cementacji miedzi od ilości użytego cynku metalicznego (roztwór nr 4)

ności niewielkich ilości jonów innych metali, które mogą współstrącać się z miedzią w czasie cementacji. Uwzględniając nawet obecność wszystkich zanieczyszczeń w roztworach charakteryzujących się potencjałem wyższym od potencjału Zn^{2+}/Zn , to zużycie cynku było wyższe niż wynikałoby to z obliczeń stechiometrycznych.

W kolejnej serii pomiarów roztwory po cementacji (roztwór nr 1) poddano procesowi krystalizacji na drodze wysalania 10% roztworem kwasu siarkowego. Dyfraktogramy uzyskanych produktów potwierdziły obecność tylko $ZnSO_4 \cdot H_2O$ [4,796; 4,757; 3,948; 3,404; 3,347; 3,305; 3,057; 2,559; 2,404; 2,373; 2,338; 2,188; 2,107; 2,097; 2,053; 2,020 d(Å)]. Stopień wytrącenia manganu z badanych roztworów wynosił około 97% niezależnie od składu wyjściowego roztworów siarczanu cynku użytych w badaniach. Skład chemiczny wybranych produktów zamieszczono w tab. 2, natomiast w tab. 3 przedstawiono maksymalne dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w monohydracie siarczanu cynku.

Ze względu na to, że zawartość manganu w produkcie finalnym przekroczyła znacznie maksymalną dopuszczalną wartość określoną normą, zaistniała konieczność innego sposobu przygotowania roztworu siarczanu cynku do procesu krystalizacji. Dotychczas stosowany w warunkach przemysłowych nadmanganian potasu do utleniania Fe(II) do Fe(III) zastąpiono nadtlenkiem wodoru. Tak przygotowany roztwór cementowano pyłem cynkowym i po oddzieleniu osadu z roztworu wydzielano na drodze wysalania 10% roztworem kwasu siarkowego monohydrat. Do otrzymania produktu A i B stosowano roztwory, w których w charakterze

Tabela 2. Skład chemiczny otrzymanych produktów na drodze wysalania 10 % roztworem siarczanu cynku (ppm)

Lp.	Składnik	Produkt		
		A	B	C
1	As	5	8	5
2	Pb	10	10	9
3	Co	1	1	1
4	Ni	20	23	20
5	Fe	5	595	5
6	Mn	100	123	3
7	Cd	70	70	70
8	Cu	5	96	5
9	Zn	36%	36%	36%
10	SO_4^{2-}	55%	55%	55%

A, C – produkty uzyskane z roztworu nr 1 po usunięciu miedzi na drodze cementacji przy ponadstechiometrycznej ilości cynku wynoszącej 1,5. W przypadku produktu C jony Fe(II) utleniano H_2O_2 . B – produkt uzyskany z roztworu nr 1 przy nadmiarze 1,1 stechiometrycznej ilości

Tabela 3. Maksymalne dopuszczalne zawartości domieszek (ppm)
w monohydracie siarczanu cynku, (n.o. – nie określa się)

Lp.	Składnik	PN	Norma	BBh	Grillo
1	As	2	5	1	1
2	Pb	50	10	10	10
3	Co	n.o.	n.o.	n.o.	1
4	Ni	n.o.	n.o.	n.o.	40
5	Fe	5	50	20	65
6	Mn	10	n.o.	10	80
7	Cd	n.o.	n.o.	n.o.	80
8	Cu	n.o.	100	n.o.	25

utleniacza stosowano KMnO_4 , natomiast dla próbki C utleniaczem był nadtlenek wodoru. W procesie cementacji miedzi dla próbek A i C stosowano pył cynkowy w ilości 1,5 raza większej niż wynikałoby to ze stechiometrii reakcji, zaś dla próbki B nadmiar ten wynosił 1,1.

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że zmiana sposobu utleniania żelaza wpływa istotnie na jakość produktu. Z pomiarów wynika, że jeżeli stężenie Fe(III) wynosiło $< 0,001 \text{ g/dm}^3$ wówczas zawartość żelaza w produkcie wynosiła ok 5 ppm. Dlatego też ważną z technologicznego punktu widzenia jest operacja usuwania Fe(III) z surowego roztworu siarczanu cynku. Ze wstępnych obserwacji wynika, że efektywność usuwania i koagulację osadu można zwiększyć przez ogrzanie roztworu do temperatury ok. 80°C .

WNIOSKI

1. Procesowi krystalizacji monohydratu siarczanu cynku 10 % roztworem kwasu siarkowego towarzyszy współstrącanie soli Cu, Fe i Mn.
2. Sole manganu osiągają stopień wytrącenia około 97 % niezależnie od składu wyjściowego surowego roztworu siarczanu cynku.
3. Im wyższy stopień usunięcia jonów Fe(III) z roztworu surowego tym wyższy stopień cementacji miedzi.
4. Przy ścisłym przestrzeganiu parametrów procesu cementacji możliwe jest otrzymanie $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o żądanych wskaźnikach jakościowych.
5. Praktykowany dotąd sposób utleniania jonów Fe(II) do Fe(III) jest przyczyną podwyższonej zawartości manganu w produkcie finalnym. Pożądane jest prowadzenie procesu utleniania jonów Fe(II) do Fe(III) za pomocą nadtlenu wodoru.

LITERATURA

- CHAMER R., JAROSIŃSKI A., MAZANEK CZ. (1994), *Teoria i praktyka otrzymywania jednowodnego siarczanu cynku*, Materiały z I Kongresu Technologii Chemicznej, Szczecin.
- JAROSIŃSKI A., MAZANEK CZ. (1995), *Technologiczne aspekty otrzymywania monohydratu siarczanu cynku*, Zesz. Nauk. Pol. Krak., s. Chemia (w druku).
- POZIN M.E., (1970), *Technologia soli mineralnych (Technologia mineralnych solej)*, Chimija, Leningrad.
- SKOCZYŁAS A., LESZCZYŃSKA L., DZIEK J. (1991), Raport SPR 47/91, *Badania procesu odwadniania siedmiowodnego siarczanu cynku do monohydratu*, Inst. Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej.

Jarosński A., Mazanek Cz., (1995), Copper elimination by cementation from raw solutions to obtain zinc sulphate monohydrate, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 101–107 (Polish text)

Industrial zinc sulphate solutions have varying content of copper and Fe(III). The content of these impurities is one of the factors responsible for degradation of zinc sulphate monohydrate quality. The elimination of copper from zinc solutions was achieved by cementation with zinc dust. It has been determined that the cementation efficiency increases with the increase of copper concentration in the solution, being the higher, the smaller the amount of Fe(III) ions. Nevertheless, irrespective of copper content, the cementation was less than 100%, even at a low concentration of Fe(III) ions.