

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2411296

### СПОСОБ ОЧИСТКИ ЦИНКОВОГО СУЛЬФАТНОГО РАСТВОРА ОТ ПРИМЕСЕЙ

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова (технический университет)" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2009124713

Приоритет изобретения 29 июня 2009 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 февраля 2011 г.

Срок действия патента истекает 29 июня 2029 г.

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам*



Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19)RU

(11)2411296

(13)C1



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C22B3/20 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2009124713/02, 29.06.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**29.06.2009**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **29.06.2009**

(45) Опубликовано: **10.02.2011**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2239667 C1, 10.11.2004. SU 1118705 C1, 15.10.1984. SU 1330200 A1, 15.08.1987. SU 1735404 A1, 23.05.1992. WO 1994/025632, 10.11.1994.**

Адрес для переписки:  
**199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2, СПГГИ(ТУ), патентный отдел**

(72) Автор(ы):

**Орлов Анатолий Кириллович (RU),  
Коновалов Георгий Владимирович (RU),  
Бодуэн Анна Ярославовна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова (технический университет)" (RU)**

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ЦИНКОВОГО СУЛЬФАТНОГО РАСТВОРА ОТ ПРИМЕСЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии тяжелых цветных металлов и может найти применение при переработке цинковых концентратов гидрометаллургическим методом. Способ очистки цинкового сульфатного раствора от примесей путем их гидролитической очистки с предварительным окислением железа в две стадии сначала разбавленным раствором перекиси водорода при температуре 20-55°С и расходе 0,95-1,1 от стехиометрически необходимого количества, а затем диоксидом марганца, содержащимся в электролитном шламе цинкового производства. Обеспечивается полное или частичное исключение затрат дефицитного окислителя - марганцевой руды и снижение содержания посторонних примесей в цинковом сульфатном растворе.

Изобретение относится к металлургии тяжелых цветных металлов и может найти применение при переработке цинковых концентратов гидрометаллургическим методом.

Известен способ окисления примесей при очистке раствора сульфата цинка (патент № 94006945 от 1996.01.27, МПК C22B 3/20) гидролитическим осаждением, причем для окисления железа (II) до железа (III) используют диоксид свинца, извлекаемый из лома аккумуляторов при их утилизации.

Известен способ очистки цинкового сульфатного раствора от примесей (патент № 2059006 от

1996.04.27, МПК С22В 3/20) гидролитическим осаждением, для окисления железа (II) до железа (III) при очистке сульфатного цинкового раствора в качестве окислителя используют диоксидсульфатную фракцию лома кислотных свинцовых аккумуляторов, взятую с 10-15%-ным избытком от теоретически необходимого, при этом твердую фазу соединений свинца отделяют от очищенного раствора.

Недостатком обоих способов является нерациональное использование аккумуляторного лома, т.к. извлечение свинца из лома выщелачивания цинкового концентрата значительно сложнее и затратнее, чем прямое извлечение свинца из аккумуляторного лома.

Прототипом предлагаемого изобретения является способ очистки цинкового сульфатного раствора от примесей путем их гидролитического осаждения с предварительным окислением железа (II) до железа (III) кислородом воздуха или диоксидом марганца [Ф.М.Лоскутов. Metallургия свинца и цинка. М.: Metallургия, 1956, страницы 343-344, В.Я.Зайцев, Е.А.Маргулис. Metallургия свинца и цинка. М.: Metallургия, 1985, страница 167, А.П.Снурников. Гидрометаллургия цинка. М.: Metallургия, 1981, страница 186, М.М.Лакерник, Г.Н.Пахомова. Metallургия цинка и кадмия. М.: Metallургия, 1969, страница 298].

Окисление кислородом воздуха железа (II) до железа (III) является технически малоэффективным. На практике в качестве окислителя чаще используют тонкоизмельченную марганцевую руду, основным марганецсодержащим компонентом, которой является диоксид марганца (пиролюзит) и шлам электролизных ванн цинкового производства, также, содержащий 60-70%  $MnO_2$ . Отсюда, недостатками способа-прототипа являются дефицитность невозобновляемого источника сырья и загрязнение цинкового сульфатного раствора посторонними примесями марганцевой руды.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является полное или частичное исключение затрат невозполнимого природного источника сырья - марганцевой руды и снижение содержания посторонних примесей в цинковом сульфатном растворе.

Технический результат достигается тем, что в предлагаемом способе очистки цинкового сульфатного раствора от примесей путем их гидролитического осаждения с предварительным окислением железа (II) до железа (III), железо окисляют сначала разбавленным раствором перекиси водорода (пероксида) при температуре 20-55°C и расходе 0,95-1,1 от стехиометрически необходимого количества, а затем диоксидом марганца, содержащимся в электролитном шламе цинкового производства.

Способ очистки цинкового сульфатного раствора от примесей путем их гидролитического осаждения с предварительным окислением железа (II) до железа (III) заключается в том, что железо (II) окисляют в две стадии.

На первой стадии  $Fe^{2+}$  окисляют, например, 5% водным раствором перекиси водорода при температуре 20-55°C, расходе пероксида 0,95-1,10 от теоретически необходимого количества на окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  и концентрации серной кислоты в растворе 10-15 г/дм<sup>3</sup>. В этом режиме степень окисления  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  составляет 90-98%, а концентрация  $Fe^{2+}$  - менее 0,15 г/дм. На этой стадии предпочтительной является температура 20-35°C, что позволяет уменьшить расход перекиси водорода, хотя скорость процесса при этом несколько снизится.

На второй стадии окончательное окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  проводят в известном режиме (температура 40-55°C, содержание кислоты в растворе 5-15 г/дм<sup>3</sup>) с использованием в качестве окислителя электролитного шлама цинкового производства, содержащего  $MnO_2$ , при расходе в 2-2,5 раза против теоретически необходимого количества. Для компенсации потерь марганца в цикле выщелачивания цинкового огарка и электролиза раствора  $ZnSO_4$  добавляют в качестве окислителя небольшое количество марганцевой руды. В этом случае, соответственно периодическим добавкам марганцевой руды снижают расход водного раствора перекиси водорода.

Пример 1. В лабораторных условиях проведены исследования кинетики окисления синтетического сульфатного раствора железа (II), содержащего 2,24 г/дм<sup>3</sup> железа (II) и 13,5 г/дм серной кислоты. В опытах использовали 5% водный раствор перекиси водорода, расход которой изменяли в пределах 0,8-1,5 от теоретически необходимого количества на окисление железа (II) до железа (III). Опыты проводили при температуре раствора 21-55°C. Установленные кинетические зависимости выявили высокие скорости окисления  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  перекисью водорода в течение первых 10 минут и снижение концентрации  $Fe^{2+}$  до величины, не превышающей 0,15 г/дм<sup>3</sup>. Степень окисления  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  - 90-98%. Увеличение коэффициента расхода перекиси водорода до 1,5 от теоретически необходимого количества для окисления железа приводит к накоплению ее в растворе.

Пример 2. При расходе перекиси водорода 1,0 и температуре 21°C. За первые 2 и 5 минут соответственно степень окисления железа (II) до железа (III) составила 90 и 92,5%, к 10 минуте она увеличилась до 93,8%, и дальше до 40 мин не увеличивалась. Остаточное содержание железа (II) в растворе составило 0,15 г/дм<sup>3</sup>.

Для проведения опытов в качестве окислителя железа (II) использовали 5% водный раствор перекиси водорода, поскольку производство такого раствора можно реализовать непосредственно на цинковом заводе электролизом раствора серной кислоты по реакции, протекающей на катоде  $O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$  [Прикладная электрохимия. Н.П.Федотьев, Ф.Ф.Алыбашев, А.Л.Ротинян, П.М.Вячеславов и др. /Под ред. Н.П.Федотьев. - Л.: Химия, 1967, стр.354-355]. С увеличением концентрации перекиси водорода скорость окисления увеличивается, однако, для соблюдения требований техники безопасности для окисления железа следует использовать разбавленный раствор перекиси водорода с концентрацией не более 15%. Таким образом, оптимальная концентрация перекиси водорода для окисления железа находится в пределах 5-15%.

Способ очистки цинкового сульфатного раствора от примесей путем их гидролитической очистки с предварительным окислением железа в две стадии, сначала 5-15% разбавленным раствором перекиси водорода при температуре 20-55°C и расходе 0,95-1,1 от стехиометрически необходимого количества, а затем диоксидом марганца, содержащимся в электролитном шламе цинкового производства, позволяет полностью исключить использование в качестве окислителя железа марганцевой руды - невозобновляемого источника сырья или использовать ее в количестве не более 10% от расхода при полном окислении  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  марганцевой рудой, а также уменьшить или совсем исключить загрязнение цинкосодержащих растворов посторонними примесями, присутствующими в марганцевой руде.

#### Формула изобретения

Способ очистки цинкового сульфатного раствора от примесей путем их гидролитического осаждения с предварительным окислением железа (II) до железа (III), отличающийся тем, что железо окисляют сначала разбавленным раствором перекиси водорода при температуре 20-55°C и расходе 0,95-1,1 стехиометрически необходимого количества, а затем электролитным шламом цинкового производства, содержащим диоксид марганца.