



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.01.75 (P. 177305)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C05D 9/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: David A. Jackson, Chicago, Illinois (Stany Zjed-
noczone Ameryki)

Sposób przerobu jarozytu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu jarozytu amonowego, potasowego lub amonowo-potasowego.

Jarozyty powstają między innymi przy wytrącaniu kompleksowych, zasadowych siarczanów żelaza w obecności jonów amonu i/lub potasu, w procesie elektrolitycznej rafinacji cynku. Produkty te, traktowane dotychczas jako uciążliwe odpady, mogą być wykorzystane jako nawozy mineralne. Produkcję nawozów mineralnych na bazie jarozytów można zintegrować z procesu rafinacji metalu, wytrącając jarozyty z roztworu siarczanów metali w obecności odczynnika, który dysocjuje na jony amonu i/lub potasu.

Znaczną część żelaza zawartego w wytrąconej mieszaninie jarozytów amonu i potasu można odzyskać w postaci tlenku lub metalu. Kwasem siarkowym, otrzymywanym przy rafinacji cynku, np. w procesie prażenia koncentratu rudy cynkowej, można działać na surowiec fosforowy, taki jak fosforyty lub kości, otrzymując superfosfat, który następnie można mieszać z jarozytem lub odpadowymi siarczanami, otrzymując bardziej wartościowy nawóz. Żelazo można odzyskiwać w postaci tlenku, przez suszenie i prażenie wydzielonego siarczanu żelaza, a żelazo metaliczne przez redukcję tego tlenku.

Jarozyty otrzymuje się również w innych procesach chemicznych, zwłaszcza przy rafinacji metali. Dla jasności wynalazek opracowano w odniesieniu

2

do elektrolitycznej rafinacji cynku, w którym to procesie jednym z etapów jest oddzielenie od cynku żelaza. Żelazo, zwykle obecne w koncentracie rudy cynkowej w znacznej ilości, wytrąca się, łącznie z innymi zanieczyszczeniami, występującymi w mniejszych ilościach, w postaci kompleksowego zasadowego siarczanu — z roztworu siarczanów żelaza i cynku, w obecności jonów amonu, potasu lub sodu. Produkt ten jest bardzo podobny do naturalnego jarozytu i w niniejszym opisie jest nazywany jarozytem odpadowym. Tak zwany „proces jarozytowy” rafinacji cynku jest opisany w publikacji książkowej AIME World Symposium on Mining Metallurgy of Lead Zinc, tom II, Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, wydanej w r. 1970 przez The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.,

W procesie wytwarzania i rafinacji cynku, przedstawionym w opisie patentowym Stanów Zjedn. Ameryki nr 3 434 947, koncentrat siarczku cynku poddaje się prażeniu, otrzymując materiał kalcynowany, który poddaje się następnie ługowaniu za pomocą H_2SO_4 przy odczynie obojętnym, w takich warunkach, by jak najmniej żelaza uległo rozpuszczeniu. Roztwór po oczyszczeniu poddaje się elektrolizie i oddziela od pozostałości. Pozostałość, zawierającą cynk, żelazo i inne metale, poddaje się ługowaniu mocnym kwasem. W tym etapie procesu następuje rozkład żelazianów cynku i oddzielenie końcowej pozostałości, zawierającej ołów i

srebro. Cynk, miedź, kadm i żelazo ulegają rozpuszczeniu w gorącym kwasie. Pozostającym, ważnym etapem w produkcji i oczyszczaniu cynku jest rozdzielanie zawartych w tym roztworze żelaza i cynku. Jest to etap wytrącania jarozytu.

Do zdekantowanego kwaśnego roztworu siarczanów stopniowo dodaje się czynnika zobojętniającego, utrzymując temperaturę około 95°C. Czynnikiem zobojętniającym może być tlenek cynku. Z roztworu, którego pH utrzymuje się na poziomie nie przekraczającym wartości 1,5, wytrąca się żelazo w postaci zasadowego siarczanu. Szczególnie pełne wytrącenie w postaci krystalicznego osadu, a więc łatwego do oddzielania, uzyskuje się przeprowadzając je w obecności dodanego jonu z grupy obejmującej potas, sól i amon. Otrzymany roztwór zawraca się do obojętnego roztworu ługującego, a osad, zwany odpadowym jarozytem, odrzuca się.

Odpadowe jarozyty były dotychczas traktowane jako produkt całkowicie bezużyteczny. Otrzymywane w dużych ilościach stwarzały poważne i kosztowne problemy ich zagospodarowania.

Jarozyt amonowy, otrzymywany w wyniku wytrącania w obecności jonów amonu, można przedstawić wzorem $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$. Oprócz amonu i żelaza, odpadowe jarozyty zawierają również cynk i mangan oraz zwykle miedź i inne metale śladowe. Pierwiastki te są użyteczne jako składniki odżywcze roślin i nadają odpadowemu jarozytowi wartość nawozu mineralnego. Odkrycie tej wartości zmienia odpadowy produkt uboczny w użyteczny i cenny materiał.

Celem wynalazku jest użycie odpadowych jarozytów i tym samym rozwiązanie problemu ich zagospodarowania. Dokładniej, w zakresie wynalazku wchodzi użycie materiału, traktowanego dotychczas jako odpadowy, jako czynnika odżywczego roślin i odzyskanie z odpadów części żelaza.

Sposób według wynalazku dotyczy przeróbki jarozytu amonowego, potasowego lub amonowo-potasowego, który wytrąca się w jarozytowym procesie uzyskiwania cynku z gorącego roztworu kwaśnego pozostałości neutralnej ekstrakcji wyprażonych koncentratów rudy cynkowej przy zobojętnianiu wobec jonów potasowych, amonowych lub sodowych. Sposób ten polega na tym, że jeszcze wilgotny jarozyt traktuje się kwasem siarkowym w ilości potrzebnej tylko do jego rozpuszczenia i następnie siarczan żelaza zawarty w roztworze wytrąca przez frakcjonowaną krystalizację i otrzymuje się ług macierzysty który zawiera produkt stosowany jako nawóz.

Zmodyfikowany „proces jarozytowy” zachodzi podczas elektrolitycznej rafinacji cynku. W procesie tym wytwarzanie użytecznego nawozu mineralnego na bazie jarozytu jest zintegrowane ze znanym procesem rafinacji, w wyniku którego uzyskuje się nawóz mineralny o lepszych wartościach odżywczych niż wykazywane przez dotychczas otrzymywany odpadowy jarozyt. Dokładniej, z materiałów powstających w procesie rafinacji, z roztworów zawierających jony amonu i potasu wytrąca się mieszany jarozyt amonowo-potasowy, stanowiący wartościowy czynnik odżywczy roślin.

W przypadku domieszkania superfosfatu otrzymuje się nawóz mineralny zawierający azot, fosfor i potas oraz użyteczne metale śladowe. W dalszej integracji produkcji nawozów sztucznych z procesu rafinacji można wykorzystać kwas siarkowy, powstający jako produkt uboczny przy prażeniu koncentratów rudy cynkowej, do wytwarzania superfosfatu z fosforytów lub kości.

W sposobie według wynalazku można również odzyskiwać wodę, którą zawraca się do obiegu. Inną zaletą wynalazku jest odzyskiwanie żelaza z odpadowego jarozytu, w drodze frakcjonowanej krystalizacji roztworu siarczanów, w wyniku czego zmniejsza się jego udział w pozostałości, użytkowanej jako nawóz mineralny. Wydzielony siarczan żelaza można dalej przerabiać na drodze termicznej na tlenek żelaza, który dalej można redukować do żelaza metalicznego.

Inne korzyści wynalazku są przedstawione w dalszej części opisu.

Według wynalazku, odpadowy jarozyt przerabia się w sposób przedstawiony na rysunkach, na których fig. 1 jest diagramem przepływu w procesie wytwarzania nawozu mineralnego i tlenku żelaza w elektrolitycznej rafinacji cynku, obejmującej wytrącanie jarozytu, a fig. 2 jest diagramem podobnym do fig. 2, a przedstawiającym rozszerzenie i udoskonalenie procesu o wytwarzanie cennych produktów ubocznych, a zwłaszcza żelaza i wody.

Jeżeli wytrącania kompleksowego zasadowego siarczanu żelaza dokonuje się z roztworu siarczanów żelaza i cynku w obecności jonów amonu, to otrzymuje się jarozyt amonowy. Jeżeli pożądane jest otrzymanie mieszanego jarozytu amonowo-potasowego, to do roztworu, w którym następuje oddzielenie od cynku żelaza należy wprowadzić rozpuszczalny w tym roztworze związek dysocjujący na jony potasowe, obok związku dysocjującego na jony amonowe.

Jeżeli to jest pożądane, jako źródło potasu można wprowadzić do jarozytu amonowego węglan potasu lub inny związek tego pierwiastka. Dla otrzymania fosforanów, do jarozytów amonu i/lub potasu można wprowadzać domieszkę superfosfatu.

Korzystne jest zaplanowanie i zintegrowanie produkcji wzbogaconego nawozu mineralnego z procesem jarozytowym elektrolitycznej rafinacji cynku. Łącznie z wytwarzaniem jarozytu można wytwarzać superfosfat, działając na fosforyty lub kości kwasem siarkowym, powstającym jako produkt uboczny przy prażeniu koncentratów rudy cynkowej, a tak otrzymany superfosfat można mieszać z odpadowym jarozytem. Otrzymany produkt można suszyć i workować. Jeżeli to jest pożądane, do nawozu mineralnego można dodać węglanu potasu lub równoważnego źródła potasu.

W celu zmniejszenia udziału żelaza w nawozie mineralnym, odpadowy jarozyt można rozpuścić dodatkiem kwasu, w ilości wystarczającej do rozkładu zasadowego siarczanu, a roztwór zawierający siarczany żelaza i amonu (lub innego metalu) ogrzewać w celu odpędzenia wody i frakcjonowanego wykrystalizowania siarczanu żelaza. Zrównoważony roztwór, zawierający siarczany w proporcji około 50% amonowego, 30% cynkowego i 20%

żelaza, zdekantowuje się i odparowuje do sucha, otrzymując nawóz mineralny. Oddzielony stały siarczan żelaza stanowi wartościowy produkt uboczny.

Jeżeli to jest pożądane, tak oddzielony siarczan żelaza można suszyć i prażyć, otrzymując tlenek żelaza jako wartościowy produkt uboczny.

W procesie przedstawionym fig. 1, odpadowy jarozyt amonowy z procesu elektrolitycznej rafinacji jest, zgodnie z wynalazkiem, traktowany kwasem siarkowym powstającym w odpowiedniej instalacji procesu oczyszczania. Z roztworu w drodze frakcjonowanej krystalizacji wytrąca się siarczan żelaza. Ług macierzysty, roztwór siarczanów żelaza, cynku i amonu i śladowych ilości innych soli, ogrzewa się dla odpędzenia wody, otrzymując w pozostałości suchy nawóz mineralny. Wykrysztalizowany siarczan żelaza suszy się i praży, otrzymując tlenek żelaza.

Jak przedstawiono na fig. 2, tlenek żelaza otrzymany przez prażenie kryształów siarczanu żelaza można redukować do metalicznego żelaza, za pomocą gazu naturalnego, węgla lub wodoru z jakiegokolwiek dostępnego źródła, znanymi sposobami. Zależnie od sposobu redukcji, otrzymane żelazo ma postać proszku lub gąbczastą.

Jak wynika z diagramów przepływu, w wyniku przerobu odpadowego jarozytu otrzymuje się wartościowe produkty, nie otrzymując żadnych odpadów. Otrzymuje się znaczne ilości żelaza wysokiej jakości i siarczany, znajdujące zastosowanie jako nawozy mineralne. W obszarach o deficycie wody, można ją odzyskiwać w tych etapach procesu, w których ona powstaje, tak że cały zakład rafinacji cynku może być w tym zakresie samowystarczalny.

Dzięki sposobowi według wynalazku, znajdują zastosowanie materiały dotychczas uważane za bezużyteczne. W sposobie według wynalazku następuje recyrkulacja materiałów odpadowych, co chroni środowisko przed zanieczyszczeniem. Wynalazek rozwiązuje problem zagospodarowania odpadowych jarozytów, które to zagospodarowanie związane było ze znacznymi kosztami, zajmowaniem terenów pod składowiska i niebezpieczeństwem zanieczyszczenia gleby i wód gruntowych.

Skierowany przede wszystkim na zagospodarowanie odpadowych jarozytów, wynalazek obejmuje

alternatywne procesy i produkty uboczne. Żelazo może być zagospodarowane w postaci krystalicznego siarczanu, tlenku lub metalu — w postaci proszku lub w postaci gąbczastej. Nawozy mineralne mogą mieć postać ciekłą — ługu macierzystego z procesu frakcjonowanej krystalizacji lub suchej pozostałości po odparowaniu tego ługu. Nawóz mineralny może zawierać potas, jeżeli potas jest wprowadzany łącznie z amoniakiem w procesie wytrącania jarozytu. Suchy nawóz mineralny może być wzbogacony domieszką superfosfatu i nawozów potasowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu jarozytu amonowego, potasowego lub amonowopotasowego, który wytrąca się w jarozytowym procesie uzyskiwania cynku z gorącego kwaśnego roztworu pozostałości naturalnej ekstrakcji wyprażonych koncentratów rudy cynkowej, przy zobojętnianiu wobec jonów potasowych, amonowych lub sodowych, **znamienny tym, że wilgotny jarozyt** traktuje się kwasem siarkowym w ilości potrzebnej tylko do jego rozpuszczenia i następnie zawarty w roztworze siarczan żelaza wytrąca się przez frakcjonowaną krystalizację i otrzymuje się ług macierzysty, który zawiera produkt stosowany jako nawóz.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym, że siarczany żelaza** otrzymane na drodze frakcjonowanej krystalizacji osusza się i przeprowadza w tlenek żelaza, **na drodze termicznej**.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym, że tlenek żelaza** uzyskany na drodze termicznej z siarczanu żelaza wydzielonego z jarozytu redukuje się do żelaza metalicznego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym, że z ługu macierzystego** odparowuje się wodę i otrzymuje się jako pozostałość suchy nawóz, który składa się z siarczanu amonu lub siarczanu potasu, oraz siarczanów cynku, żelaza, manganu i pierwiastków śladowych.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym, że pozostałość z ługu macierzystego** miesza się z superfosfatem, uzyskanym z produktów zawierających fosforan albo z materiału kostnego przez jego roztworzenie z kwasem siarkowym, otrzymanym przy przeróbce rud cynkowych.



