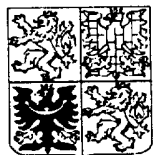


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1937-95**

(22) Přihlášeno: **24. 01. 94**

(30) Právo přednosti:
27. 01. 93 US 93/009844

(40) Zveřejněno: **17. 01. 96**
(Věstník č. 1/96)

(47) Uděleno: **10. 06. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **13. 08. 97**
(Věstník č. 8/97)

(86) PCT číslo: **PCT/CA94/00034**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 94/17216**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 22 B 3/44

C 22 B 3/06

C 22 B 3/08

C 22 B 15/00

C 22 B 19/00

(73) Majitel patentu:

R & O MINING PROCESSING LTD.,
Vancouver, CA;

(72) Původce vynálezu:

O Brien Robert N., Victoria, CA;

(74) Zástupce:

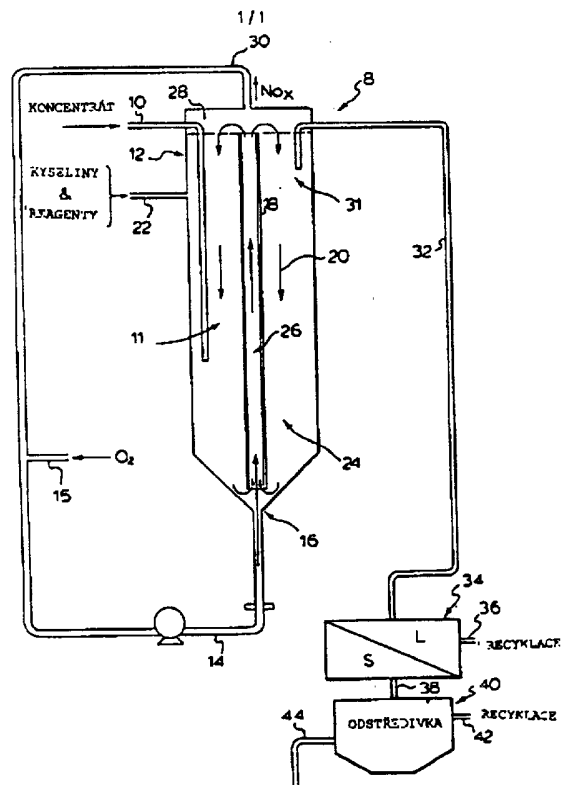
Andera Jiří ing., Nad štolou 12, Praha 7,
17000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob kontinuální hydrometalurgické
konverze sulfidů mědi a/nebo zinku
komplexních rud**

(57) Anotace:

Kontinuální hydrometalurgický způsob konverze z rudy pocházejících sulfidů mědi a/nebo zinku na znovuzískatelné ve vodě rozpustné sírany zahrnuje: i) působení kyseliny sírové a kyseliny dusičné na sulfidy mědi a/nebo zinku pocházející z rudy za vzniku reakční směsi v kyselém roztoku, ii) udržování reakční směsi při teplotě v rozmezí od 110° C do 170° C za kontinuálního mísení reakční směsi, iii) přidávání dostatečného množství kyseliny sírové a kyseliny dusičné do reakční směsi, aby se vytvořila světlá sraženina a tmavá sraženina v reakční směsi, světlá sraženina obsahuje ve vodě rozpustné soli síranu měďnatého, síranu zinečnatého a síranu železa a tmavá sraženina je ve vodě nerozpustná a obsahuje hlavně elementární síru a hlušinu, iv) přivádění zdroje kyslíku do reakční směsi na aktivování oxidace sulfidů na sírany za přítomnosti kyseliny dusičné a na oxidaci plyných NO_x reakčních produktů, aby se regenerovala kyselina dusičná pro reakční směs, v) odstranění světlé a tmavé sraženiny a všeho strženého kyselého roztoku z reakční směsi, vi) odseparování světlé a tmavé sraženiny z kyselého roztoku při přípravě zpracování světlé sraženiny na získání síranu měďnatého a/nebo síranu zinečnatého ze světlé sraženiny a vii) recyklaci kyselého roztoku do reakční směsi.



Způsob kontinuální hydrometalurgické konverze sulfidů mědi a/nebo zinku z komplexních rud

5 Oblast techniky

Vynález sa týká způsobu hydrometalurgické konverze sulfidů mědi a/nebo zinku v různých měď obsahujících rudách jako chalkopyrit, na sraženiny jejich příslušných síranů, které mohou být následně lehko získány.

10

Dosavadní stav techniky

Existuje značný tlak na vyvinutí komerčních forem hydrometalurgického způsobu získávání různých typů kovů z rudných těles. Významnou výhodou hydrometalurgického procesu v porovnání se standartním procesem tavení je podstatná redukce emisí oxidu siřičitého. I když se může chemie objevovat relativně přímo při extrakci, například mědi a zinku ze sulfidových rud, všechny známé komerční přístupy v tomto ohledu buď selhaly, anebo nejsou ekonomicky schůdné. Je známo, že některé z těchto hydrometalurgických procesů pro extrakci mědi, zinku a podobně buď z rudného koncentráту, anebo z bohaté rudy zahrnují použití kyseliny sírové a/nebo kyseliny dusičné a/nebo dusičnanových solí.

U. S. patent 3888748 popisuje způsob získávání kovů, přičemž měď může být získána z koncentrátů sulfidových rud obsahujících minerály jako je chalkopyrit (CuFeS_2). Měď se získává stykem rudného koncentráту se zředěným vodným roztokem kyseliny dusičné a kyseliny sírové za vzniku extraktu obsahujícího v roztoku soli mědi a soli železa a zbytek. Extrakt je podrobený dalšímu zpracování, v kterém se měď získává a železo se vysráží jako jarosit. Jarosit nemá žádnou hodnotu a může komplikovat proces získávání. Dusičnanové ionty a jejich deriváty musí být důkladně odstraněny z extraktu, aby se ulehčilo elektrolytické získávání mědi anebo zinku z roztoku.

V U. S. patentu 3910636 je popsán proces pro in-situ těžbu. Do rudného tělesa se navrtaly díry a tyto díry se naplnili kyselým extrakčním roztokem obsahujícím dusičnanové ionty při pH v rozmezí od 0,2 do asi 2,0. Avšak roztok se stává zředěným a tedy tento způsob je relativně pomalý při extrakci mědi z rudy. Kromě toho, tento proces nemůže být obvykle použitý ve vápencových útvech.

Další in-situ chemický způsob těžby je popsán v U. S. patentu 3912330, který je specificky zaměřený na měď obsahující porfyrové rudy. Katalytická množství dusičnanového iontu se přidávají k okysličenému extrakčnímu médiu kyseliny sírové na zlepšení rychlosti extrakce mědi ze sulfidových rud mědi. Koncentrace dusičnanu mohou být v rozmezí od 0,05 do 0,50 % a kyselé médium je okysličováno při tlaku kyslíku od 25 psi do 200 psi. Vysráží se jarosit a je uvedeno, že způsob není vhodný pro extrakci povrchových hald.

U. S. patent 4 647 307 poukazuje na to, že komplexní rudy mědi mohou být zpracovány s oxidujícím kyselým médiem. Arzenidové rudy mohou být zpracovány obzvlášť dobře tímto systémem.

Publikovaná literatura v této oblasti zahrnuje doktorskou dizertační práci (G. Van Weert, Ph. D. Dissertation, De Technische Universiteit, Delft, Holland, 1989), která obsahuje dodatek, sumarizující způsoby zpracování komplexních rud a koncentrátů obsahujících chalkopyrit. Avramides et al (Hydrometallurgy, 5, 325-36, (1980)) popisují postup, ve kterém způsob extrakce chalkopyritu sestává z extrakce měďných a měďnatých ionov s roztoky acetonitrilu. Kiknadze et al (Izv. Akad. Nauk Gruz. SSR, Ser. Khim., 6363-6 (1980)) popisují extrakci

železitého iontu z chalkopyritu, kde železitý iont se regeneruje s 3 chlórem. Další extrakce železitého iontu, popsaná Tkáčovou a Balážem (Hydrometallurgy, 21, 103-12, (1988)) má za cíl zvýšit povrchovou plochu chalkopyritu, ale připomíná také, že síra na povrchu zpomaluje rozpouštění chalkopyritu. Pomanianowski et al (Electrocatal., Mater. Symp. Electrochem. Sect. Pol. Chem. Soc., 9th meeting date 1987, 241-7, Edited by Pawel Nowak, Pol. Chem. Soc.: Warsaw, Poland) zjistili, že usazování menších množství stříbra na povrchu chalkopyritu katalyzovalo rychlost rozpouštění elektrochemickými prostředky.

Přece však jsou výše uvedené postupy nevhodné, a to z jednoho anebo vícerych následujících hledisek:

- i) provozní náklady jsou neekonomické vzhledem k hodnotě získaných kovů
 - ii) jsou neuskutečnitelné v provozním měřítku
 - iii) dochází ke znečišťování uvolňujícími se plyny
 - iv) nedostatečně výkonné získávání hodnotného kovu (kovů)
 - v) uvolňující se plyny nemohou být zpracovány pro recyklaci a opětovné použití v procesu
 - vi) provozní podmínky vyžadují použití tlakových reaktorů na dosažení konverzí sulfidů mědi a zinku na příslušné síranové soli.
- Některé z výše uvedených problémů řeší způsob výroby podle tohoto vynálezu, který poskytuje postup, při kterém se nemusí pracovat v tlakových podmínkách. V důsledku použití vysokých koncentrací kyseliny sírové v přítomnosti oxidující kyseliny dusičné a kyslíkového plynu, požadované kovy se získávají jako ve vodě rozpustné soli vysrážené v kyselém roztoku reakční směsi, která je zpracovávána při teplotách v rozmezí od 110 °C do 170 °C, při této teplotě a vysoké kyselosti jsou ve vodě rozpustné soli kovů méně rozpustné.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob kontinuální hydrometalurgické konverze rudných sulfidů mědi a/nebo zinku v přítomnosti kyseliny dusičné na získatelné sraženiny jejich příslušných síranů, přičemž jsou minimalizovány emise plynného dusíku a oxidu dusného. Proces zahrnuje:

- i) styk sulfidů mědi a/nebo zinku získaných z uvedených rud s kyselinou sírovou a s kyselinou dusičnou za vzniku reakčních směsí v kyselém roztoku,
- ii) udržování reakční směsi při teplotě v rozmezí od 110 °C do 170 °C za kontinuálního míchání reakční směsi,
- iii) přidávání dostatečného množství kyseliny sírové a kyseliny dusičné do reakční směsi, aby se vytvořila světle zbarvená sraženina a tmavě zbarvená sraženina v reakční směsi, přičemž světlá sraženina obsahuje ve vodě rozpustné síranové soli síran měďnatý a/nebo síran zinečnatý a tmavá sraženina je ve vodě nerozpustná a obsahuje síru a hlušinu,
- iv) zavádění zdroje kyslíku do reakční směsi na aktivování oxidace v přítomnosti kyseliny dusičné, sulfidů na sírany a na oxidaci plynných NO_x reakčních produktů na regenerování kyseliny dusičné pro použití v reakční směsi,
- v) odstranění světlé a tmavé sraženiny a strhávání kyselého roztoku z reakční směsi,

- vi) oddělení světlé a tmavé sraženiny z kyselého roztoku v přípravě pro zpracování světlé sraženiny pro získání síranu měďnatého a/nebo síranu zinečnatého ze světlé sraženiny a
- 5 vii) recyklaci uvedeného roztoku do reakční směsi Podle dalšího aspektu vynálezu jsou sulfidy mědi a/nebo zinku poskytovány v jemně děleném rudném koncentrátu, zejména v rudném koncentrátu pocházejícím z rudného tělesa chalkopyritu, sfaleritu a jiných minerálů obsahujících sulfidy anebo sulfo soli. Sulfid mědi přítomný v sulfidové rudě (CuFeS_2) prochází tímto postupem na částečně dehydratovaný bílý síran měďnatý, který se v kyselém
10 roztoku vysráží, a tím vytváří část světle zbarvené sraženiny.

Podle dalšího aspektu vynálezu, množství kyseliny sírové udržované v reakční směsi je dáno objemovou koncentrací koncentrované kyseliny sírové k objemu reakční směsi v poměru 35 % ku 65 % objem/objem. Koncentrace kyseliny dusičné je přinejmenším 1,5 molů kyseliny dusičné
15 na mol sulfidu mědi v koncentrátu rudy.

Přehled obrázků na výkresech

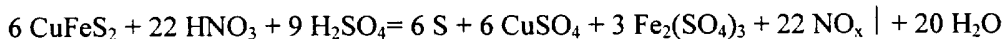
- 20 Obrázek 1 je schématický postup výroby, kterým se uskutečňuje způsob podle tohoto vynálezu.

Příklady výhodného provedení vynálezu

- 25 Způsob podle vynálezu je obzvlášť vhodný pro zpracování kovových rud, které obsahují sulfidy mědi a/nebo sulfidy zinku. Ruda může být buď ve formě jemně děleného koncentrátu, jemně dělené bohaté rudy, anebo může být jejich kombinací. Příklady takovýchto minerálů poskytujících rud všeobecně zahrnující chalkopyrit, chalkocit, bornit, tetrahedrit, sfalerit, galenit, molybdenit, pyrit, pyrotit a arzenopyrit. Proces je též stejně aplikovatelný na získávání mědi
30 anebo zinku z těchto rud v závislosti na tom, zda tyto rudy obsahují měď anebo zinek. Ruda je ve formě částíček a je výhodně mletá tak, že 75 % nejjemnějších částíček prochází sítím s velikostí oka 275 mesh. Toto zajišťuje jemně dělený materiál, se kterým reagenty, použité ve způsobu podle tohoto vynálezu, reagují. Většina rudných zdrojů mědi a/nebo zinku obvykle zahrnuje chalkopyrit, sfalerit, bornit, pyrit, galenit a jejich směsi. Alternativně postup podle tohoto
35 vynálezu může být aplikovaný na rudy dříve zpracované, které mohou být nyní obohaceny buď mědí, anebo zinkem. Například ruda obsahující měď a zinek může být zpracována tak, že přednostně se odstraní část zinku, a tím se zabezpečí ruda obohacená o měď. Tento postup by mohl být použitý k odstranění mědi z této zpracované rudy.
- 40 V preferovaném provedení vynálezu jde o získávání mědi a/nebo zinku, kde takovéto získávání může být nejprve ve formě ve vodě rozpustné sraženiny obsahující zinek a/nebo měď ve formě síranu a potom dalším zpracováním ionty zinku a/nebo mědi v roztoku mohou být rafinovány, čímž poskytnou měď a/nebo zinek pro oddělené postupy jejich elektrolytické výroby.
- 45 Je rovněž vysoce hodnoceno, že takovéto rudy mohou obsahovat vzácné kovy jako je rhodium, paladium, platina, stříbro a zlato. Obvykle tyto složky jsou v stopových množstvích a není možné zaručit jejich získávání. Zjistilo se, že tyto vzácné kovy nepředstavují problém vzhledem k podmínkám procesu. Podobně, malá množství Pb, Cd, As a Sb se obvykle nacházejí v takovýchto rudách. Zjistilo se též, že přítomnost železa v rudě rovněž nepředstavuje žádné
50 technologické problémy a kromě toho, je-li to žádoucí, železo je možno též získat z reakčních produktů tohoto procesu konverze.

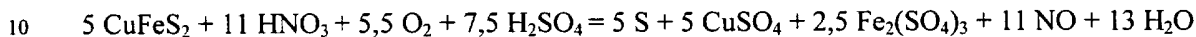
Přesto, že chemie v tomto procesu konverze, zahrnující použití velmi vysokých koncentrací kyseliny sírové a potřebného množství kyseliny dusičné, není úplně prozkoumaná, uvažuje se, že

reakce může být ve všeobecnosti znázorněna následovně ve vztahu k získávání mědi z rudy s ložiskovou mědí:



5

Zjistilo se, že konverze emitovaných plyných oxidů dusíku NO_x na kyselinu dusičnou může být ovlivněna přiváděním plynu obsahujícího kyslík do reakčního systému. V tomto případě se uvažuje následující obecné reakční schema:



Obdobně se uvažuje reakce zahrnující sulfid zinečnatý vzhledem k získávání zinku z rudy s ložiskem zinku:



Je zřejmé, že tato reakční schemata mají všeobecnou povahu a stechiometrie schématu se může odlišovat od naznačeného. Následující příklady jednak demonstrují tvorbu síranů mědi a železa, které jsou součástí sraženiny, a to, že se primárně generují plyný NO a NO_2 , které v přítomnosti kyslíku přecházejí zpět na kyselinu dusičnou a kyselinu dusitou (HNO_3 a HNO_2). Dochází k minimálním emisím plynů N_2O , které jsou nežádoucí z hlediska životního prostředí.

Úloha, kterou sehrává kyselina dusičná v tomto procesu konverze, není příliš objasněná. Předpokládá se, že kyselina dusičná může určitým způsobem katalyzovat konverzi síru a železo obsahujících částí na jejich vyšší valenční stavy. Zjistilo se, že v souladě s tímto vynálezem, množství uvolněných plynů, které mohou projít zpět na kyselinu dusičnou anebo recyklovat jako kyselina dusičná je dost vysoké a obvykle převyšuje 80 % a může dosáhnout až 90 %. Zbýlý dusík obsažený v uvolněných plynech zahrnuje oxid dusný a dusnatý, které mohou tvořit zbylých 10 až 20 %. Z této směsi, oxid dusný má nižší koncentraci, obvykle v rozmezí menším než 5 % z celkových dusík obsahujících plynů. Jak je požadováno z hlediska ochrany životního prostředí, uvolněné plyny obsahující oxid dusný mohou být zpracovány potřebným způsobem před jejich vypuštěním do atmosféry.

Zjistilo se, že množství kyseliny dusičné použité v procesu konverze může značně kolísat. Zjistilo se, že nadbytečná množství kyseliny dusičné mohou být použita s malým, anebo žádným vlivem na celkovou účinnost procesu. Jednak se však vyžaduje minimální množství kyseliny dusičné, aby se zajistila tato konverze sulfidů zinku a mědi na sírany, které vypadnou ve formě světlé sraženiny. Podle výhodného provedení vynálezu, koncentrace kyseliny dusičné by měla být přinejmenším kolem 0,5 molu kyseliny dusičné na mol sulfidu mědi ve vstupujícím koncentráte anebo rudě. Na základě zkoumání vzhledem k výhodnému provedení vynálezu se zjistilo, že koncentrace kyseliny dusičné v přebytku 3 moly na mol sulfidu mědi nezvyšuje v žádném případě konverzi sulfidů na sírany. Výhodná koncentrace kyseliny dusičné je v rozmezí od 0,5 do 1,5 molu kyseliny dusičné na mol sulfidu mědi. Zjistilo se rovněž, že když se kyselina dusičná přidává do reakční směsi je výhodné přidávat kyselinu dusičnou radši po delší čas než okamžitým přidáním. Rychlost přidávání je možno vztáhnout na objem reakční směsi. Rychlost přivádění kyseliny dusičné může být v rozmezí od 0,3 % do 1,0 % objemových kyseliny dusičné za minutu vztaženo na objem reakční směsi a čas vyžadovaný pro reakci.

Kyselina sírová je obvykle už v reakční směsi a je udržovaná na koncentraci přinejmenším převyšující 35 % objemu na objem reakční směsi a vzestupně až na 65 % objemu na objem reakční směsi způsobem uvedeným v následujícím Příkladě 1. Zjistilo se, že koncentrace kyseliny sírové menší než 40 % objemu na objem nevytváří dostatečnou konverzi sulfidů a síranů za vzniku světlé sraženiny a dosažení separace pevná látka - kapalina. Na druhé straně

použití kyseliny sírové převyšující 65 % vede k vytváření nebezpečných kouřů NO_x ve světlé sraženině při jejím opětovném rozpouštění. Reakční směs se s výhodou udržuje kolem 10 M. Při této koncentraci kyseliny jsou ve vodě rozpustné sírany mědi, železa a zinku převážně nerozpustné a vytvářejí sraženinu v této kyselé směsi. Je též zřejmé, že v kontinuálním reaktoru se kyselina dusičná a kyselina sírová přidávají hlavně kontinuálním způsobem anebo přerušovaným způsobem tak, aby se udržely požadované koncentrace kyseliny sírové v reakční směsi jakož i zachoval molární poměr kyseliny dusičné k molům vstupujících sulfidů mědi a/nebo zinku. Též platí, že koncentrace kyseliny sírové je možno vyjádřit v jiných jednotkách, jako je např. 9 % H_2SO_4 hmotnostních z roztoku. Pro porovnání, 35 % objemu na objem (v/v = objem/objem) je ekvivalentních přibližně 50 % hmotnostních. Na horní hranici, 65 % objem/objem je ekvivalentních 77 % hmotnostních. Další střední hodnoty zahrnují 40 % objem/objem = 55 % hmotnostních a 50 % objem/objem = 64,5 % hmotnostních.

Zjistilo se, že se stoupající koncentrací kyseliny sírové se množství sraženiny ve světlé formě zvyšuje a též v tmavé formě, která obsahuje nejen síru, ale též hlušinu. Kromě toho, zvyšováním koncentrace kyseliny sírové sa zjistilo, že více železa se vysráží ve světlé sraženině a též více mědi a zinku přechází do bílé sraženiny než zůstává v roztoku. Dochází též k mírnému hmotnostnímu zvýšení množství železa, mědi a zinku, které přecházejí do tmavé sraženiny při vyšších koncentracích kyseliny sírové. Proto v závislosti na parametrech procesu, koncentraci kyseliny sírové je možno upravit v rozmezí od 40 do 65 % objemu na objem, aby se dosáhlo optimálního získání přinejmenším mědi a zinku ve světlé sraženině.

Zjistilo se, že je mimořádně prospěšné pro tento vynález, že světlá sraženina je ve vodě rozpustná, zatímco tmavá sraženina je rozpustná v organických rozpouštědlech. To umožňuje, že požadované sírany kovů jsou extrahovány vodou ze světlé sraženiny bez toho, aby se extrahovali nějaké významnější množství nečistot z tmavé sraženiny. Kromě toho to umožňuje vyhnout se použití organických rozpouštědel při snaze odstranit cokoliv z tmavé sraženiny před vodní extrakcí hodnotných kovů ze světlé sraženiny.

Přesto je těžké předpovídat při různých koncentracích kyseliny přesnou strukturu sloučenin železa, mědi a zinku v sraženině, předpokládá se, že při vyšší koncentraci kyseliny a/nebo při vyšších teplotách, různé soli mají tendenci dehydratovat. V jejich hydratované formě se mohou železo, měď a zinek objevit s anebo bez zachyceného NO_3^- jako:



Při vyšších koncentracích kyseliny a/nebo vyšší teplotě, soli mají tendenci dehydratovat za vzniku produktů



Tedy v kontinuálním reaktoru, kde koncentrace kyseliny sírové a teplota mohou kolísat, soli železa, mědi a zinku mohou být hydratovány a/nebo částečně anebo úplně dehydratovány po dobu zpracování, kdy zůstávají ve světlé zbarvené sraženině. V každém případě, rozpuštěné formy mědi, zinku a železa v kyselém roztoku jsou případně recyklovány do procesu, kde se rovnováha případně dosáhne pro koncentrace těchto kovů v síranové formě v roztoku. Kromě toho se regenerují různé dusíkové plyny odcházející z reakce a převádějí se zpět na kyselinu dusičnou a kyselinu dusitou. Množství přiváděné kyseliny dusičné může též poklesnout, jen aby se vykompenzovalo 10 až 20 % plynů dusíku, které nemohou být převedeny zpět na kyselinu dusičnou.

Výhodně se reakce uskutečňuje při teplotě v rozmezí od 110 °C do teploty bodu varu rozpouštědla, která je okolo 175 °C. Výhodnější reakční teplota je v rozmezí od 120 °C do 170 °C a nejvýhodnější v rozmezí od 110 °C do 150 °C.

5

Je zřejmé, že způsob výroby podle vynálezu je možno uskutečňovat v náplňovém reaktoru. Jednak, vzhledem k objemu rudy nebo rudného koncentrátu, který se má zpracovat, je výhodnější mít kontinuální způsob výroby. Je zřejmé, že jsou vhodné různé známé systémy, které mohou být vybaveny kontinuálním reaktorem, ve kterém může být uskutečněna reakce podle tohoto
 10 vynálezu. Navržené reakční schéma pro jednoduchý kontinuální reaktor 8 je znázorněno na obr. 1. Náplň, která sestává z obvyklé formy koncentrátu kovu anebo rudy bohaté na kov, se přivádí přes potrubí 10 do dolní oblasti 11 kontinuálního reaktoru 12, který v tomto uskutečnění je obvyklou formou reaktoru známého typu Pachucha. Zdroj kyslíku, kterým může být čistý kyslík, kyslíkem obohacený vzduch anebo vzduch je přiváděn přes potrubí 14 na vstupu 15
 15 a vzestupně přes spodní část 16 reaktoru. Plyny proudí přímo směrem nahoru nasávací rourou 18 a způsobují cirkulaci materiálu v nitru reaktoru 12 ve směru šipek 20. Potřebná kyselina sírová, kyselina dusičná a reagenty se přivádějí přes potrubí 22 v souladu s už popsanými parametry procesu. Plyny se míchají s kyselinami a s reagenty a vtahují je do cirkulující reagující směsi v nitru prstencové části 24 nádrže a též v nitru části 26 nasávací roury nádrže. Jakékoliv plyny vzniklé v reakci, které nejsou převedeny zpět na kyselinu dusičnou a dusitou (HNO_3 a HNO_2) se odstraňují z horní části 28 reaktoru a odvádějí se ke zpracování a recyklování přes potrubí 30.
 20 Jako již bylo prodiskutováno, uvolněné plyny podle požadavků mohou být zpracovány tak, aby byly ekologicky bezpečné při vypouštění, mohou být použity v jiných příbuzných procesech anebo zpracovány s vodou a kyslíkem tak, že se převedou zbytkové NO_x plyny na kyselinu dusičnou a kyselinu dusitou (HNO_3 a HNO_2). Kyslík se přivádí na vstupu 15 a potřebná voda se vytváří "in situ" v reakční směsi ve shodě s výše uvedeným reakčním schématem. V závislosti na rychlosti hmotnostního toku náplně přes potrubí 10 se odpovídajícím způsobem odstraňuje roztok obsahující reaktanty zpod hladiny kapaliny v oblasti 31 přes odvodušněné průtokové potrubí 32 na další zpracování. Roztok odváděný potrubím 32 obsahuje vytvořenou sraženinu.
 30 Sraženina v kyselém roztoku je přepravována přes potrubí 32 do separátoru 34 pevné látky od kapaliny. Kapalina separovaná ze světlé a tmavé sraženiny se odvádí přes potrubí 36 a recykluje do reaktoru 12 obvykle přes potrubí 22. Pevná látka, ze které je většina kyselého roztoku odstraněna, se přepravuje přes potrubí 38 do odstředivky 40 anebo do tlakového filtru, čímž se odstraní zbytek kyselého roztoku z pevné sraženiny. Zbytkový kyselý roztok se odvádí z odstředivky přes potrubí 42 a recykluje do reaktoru 12 přes potrubí 22. Vlhké pevné látky se odstraní z odstředivky 40 přes potrubí 44 anebo mohou být z odstředivky vysypány podle výběru. Je zřejmé, že pokud je to potřebné, série kontinuálních reaktorů 8 mohou být nastaveny kaskádovým způsobem na zpracování vstupujícího koncentrátu v objemu, kterým se dosáhne požadovaná konverze sulfidů na nerozpustné sírany mědi a zinku. Očekává se, že ve většině aplikací se budou vyžadovat čtyři reaktory v sérii. Je třeba též poznamenat s ohledem na
 40 navrhování reaktoru, že Pachucha reaktor má obvykle poměr výšky k průměru okolo 10 : 1.

Sraženina ve formě vlhkých pevných látek obsahuje světlé i tmavé formy, kde hodnotné kovy, které mají být získány ze světlé sraženiny, mohou být získány extrakcí. Navrhovaná technika pro
 45 extrakci kovů ze sraženiny je extrakce rozpouštědlem v souladu s "default" postupem. Tento postup zahrnuje použití reagentů na extrakci rozpouštědlem. Měď může být extrahována z roztoku s pH okolo 2,5 za použití LIX 64N (Heinkelův reagent). Reagent se obvykle používá při extrakci mědi z hald. Protože roztoky jsou velmi kyselé, roztoky se částečně neutralizují s vápencem a filtrují se kvůli odstranění sádrovice a sloučenin železa (goetit anebo jarosit) před extrakcí s rozpouštědlem. Extrakční rozpouštědlo se potom oddestiluje a zředí se s opotřebovaným elektrolytem, který obsahuje silnou kyselinu (typicky 200 g) H_2SO_4 a 35- 40 g/l mědi z elektrolytických článků před navrácením do elektrolytických článků, aby se získala měď. Rafinát z extrakce s rozpouštědlem obsahuje reziduální měď, která může být vyloučená zinkovým práškem. Rafinát by se měl ještě dále neutralizovat na pH 4 až pH 5 před extrakcí

50

zinku. Opět se sádrovec a oxid železa odfiltrují před extrakcí. Reagent pro zinek použitý v extrakci rozpouštědlem je Di-2 etylhexylfosforečná kyselina (D2EHPA) a dokáže převést zinek z tohoto roztoku přes organický reagent do roztoku v elektrolyzátoru, ze kterého se získá zinek. Jiné vhodné reagenty zahrnují Cyanex 302 (vyrobený American Cyanamid).

5

Ve výhodném uskutečnění vynálezu jako je ilustrováno z hlediska použití reaktoru Pachucha, je zřejmé, že reakční směs je zaváděna do nádrže 12 primárně do oblastí 24 a 26. Dostatečné množství kyseliny a kyslíkových reagentů a jiných výrobních složek se přidává do reaktoru buď podle potřeby, anebo kontinuálním způsobem, aby se zajistilo, že požadované optimální množství světlé sraženiny se kontinuálně vyrábí a odvádí přes potrubí 32. Cení se, že roztoky, ve kterých jsou získána měď a zinek se dále zpracovávají elektrolýzou, aby se rafinovaly měď a zinek na požadovanou čistotu. Vhodnou extrakcí mědi a zinku ze sraženiny je v příslušných roztocích přítomno minimální množství železa, takže železo neruší při jejich elektrolytickém získávání. Kromě toho, při extrakci je množství zbytkové kyseliny dusičné v sraženině minimalizováno, takže má malý anebo žádný účinek na procesy elektrolytického získávání kovů. Jakákoliv měď při elektrolytické výrobě zinku bude vyloučená se Zn práškem.

15

Výhodná řešení vynálezu jsou ilustrována na následujících příkladech.

20

Příklad 1

Experimentální detaily

25

Reakce probíhaly při koncentracích kyseliny sírové 45 %, 50 %, 65 % a 75 % (objemových). Ve všech reakcích se použilo 10 g koncentráту, 65 ml roztoku kyseliny sírové a 12 ml kyseliny dusičné (konc.). Kyselina dusičná se přidávala více než 20 minut k míchané reakční směsi, která se udržovala při teplotě 120 °C až 130 °C po dobu jedné hodiny. Reakce byla kontinuálně zaplavovaná kyslíkem a plynnými produkty absorbovanými anebo zachycovanými nad vodným roztokem hydroxidu sodného. Po jedné hodině byla reakce nadále zaplavována po dobu 30 minut a ochlazené reakční produkty se odvážíly a odfiltrovaly za vakua. Světle zbarvená až bílá sraženina byla rozpuštěna ve vodě. Reziduální černá až tmavá sraženina se extrahovala se sírouhlíkem. Výsledná tmavá hlušina, roztok bílé sraženiny a původní filtrát se analyzovaly atomovou absorpční spektroskopií. Titrací vodného roztoku hydroxidu sodného se naměřila kyselina dusičná získaná jako dusičnan anebo dusitan.

35

Výsledky

40

Roztok hydroxidu sodného indikuje, že velké množství kyseliny dusičné jako dusičnanu se za výše uvedených podmínek neobjevuje v proudu plynů. Filtrát 75 % kyseliny sírové uvolňuje při zředění s vodou velké množství hnědého plynu.

45

Kyselina dusičná se přidávala po dobu prodloužených period. Prodloužení reakčních časů při nižších teplotách má za následek větší využití přítomného kyslíku, takže je potřeba méně kyseliny dusičné.

50

Analytické výsledky z obou experimentů jsou shrnuté v Tabulce II. Výsledky pro roztok, bílou sraženinu a hlušinu jsou váhově přibližně 100 %. Výsledky ukazují, že lepší extrakce mědi do bílé sraženiny se dosáhne při reakci s 50 % kyselinou sírovou jako s roztokem 65 % kyseliny sírové. Toto souhlasí s hmotnostmi hlušiny uvedenými v Tabulce I., kde je trend zvyšování hmotnosti hlušiny se zvyšující se silou kyseliny sírové.

Vliv koncentrace kyseliny sírové na množství sraženiny v její světlé a tmavé formě je uvedený v následující Tabulce III, kde koncentrace kyseliny sírové jsou v rozmezí od 25 % objem/objem

do 75 % objem/objem. Při koncentraci okolo 35 % objem/objem je značné zvýšení hmotnosti sraženiny. Toto zvýšení indikuje, že nejnižší koncentrace H_2SO_4 je pro tento způsob výroby v rozmezí 35 % objemových.

5

Tabulka I

Váhy reaktantů a produktů

H_2SO_4 (v/v)	Reaktanty (hmot. g)	Produkty (hmot. g)	Filtrát (obj. ml)	Filtrát (hmot. g)	Sraženina (hmot. g)	Hlušina (hmot. g)	Síra (hmot. g)
45	120,7	114,8	44,5	64,55	46,6	0,707	1,47
50	124,6	117,1	38	57,7	49,2	0,798	1,52
65	130,4	125,6	49	75,9	43,5	1,151	2,01
75	136,3	131,9	45	72,9	49,8	1,78	1,81

10

Tabulka II

Analytické výsledky

15

Vzorek	Materiál	Železo %	Měď %	Zinek %
99-0 #1	Koncentrát	29,4	26,8	10,7
99-0 #2	Koncentrát	29,4	26,4	10,4
99-0 #3	Koncentrát	29,6	26,5	10,1
99-0 průměr		29,5	26,5	10,4
99-1	50 % roztok	7,79	23,2	37,8
99-2	bílá sraženina	80,3	64,9	46,3
99-3	hlušina	5,62	7,1	0
	celkem	93,8	95,2	84,1
102-1	65 % roztok	0,87	10,72	0,83
102-2	bílá sraženina	87,45	71,32	96,15
102-3	hlušina	8,01	11,02	3,46
	celkem	96,35	93,1	100,4

Výsledky pro reakční produkty jsou vypočteny jako procento celkového množství kovu očekávaného ve vzorku koncentráту.

20

Tabulka III

Váhy reaktantů a produktů

H ₂ SO ₄ (v/v)	Reakt. (hm. g)	Produkty (hm. g)	Rozdíl (hm. g)	Filtrát (obj. ml)	Filtrát (hm. g)	Hustota	Sraženina (hmot. g)	Hlušina (hmot. g)	Síra (hm. g)
25	107,67	104,93	-2,74	70	97,2	1,39	5,67	0,598	1,68
35	113,79	112,33	-1,46	55	77,92	1,42	31,55	0,416	1,49
45	120,7	114,8	-5,9	44,5	64,5	1,45	46,6	0,707	1,47
50	124,6	117,1	-7,5	38	57,7	1,52	49,2	0,798	1,52
65	130,4	125,6	-4,8	49	75,9	1,55	43,5	1,151	2,01
75	136,3	131,9	-4,4	45	72,9	1,62	49,8	1,78	1,81

5

Tabulka IV

Váhy reaktantů a produktů

10

H ₂ SO ₄ (v/v)	Reakt. (hm. g)	Produk. (hm. g)	Rozdíl (hm. g)	Filtrát (obj. ml) (hm. g)		Hustota	Sraženina * (hmot. g.)	Hlušina ** (hmot. g)	Síra (hm. g.)
40	107,03	107,29	0,26	34	49,4	1,45	~ 50	0,924	1,651
40	104,47	106,59	2,12	41,5	58,7	1,41	45,6	1,862	1,707
40	118,33	115,01	-3,32	64	92,5	1,44	~ 25	0,342	1,653
50	124,60	116,42	-7,64	60	89,0	1,48	23,7	~ 3,6	1,460

* Vlhký koláč vakuově filtrované sraženiny obsahující bílou sraženinu a část nebo všechnu černou sraženinu.

15 ** Černá sraženina extrahovaná sirouhlíkem

Příklad 2

20 Způsob podle vynálezu se uskutečňoval při dvou různých koncentracích kyseliny sírové se zředěnými roztoky kyseliny dusičné, z čehož vycházejí následující výsledky. Prokázalo se, že množství kyseliny dusičné vyžadované v reakční směsi je možno snížit tím, že se zabezpečí přítomnost kyslíku v reakční směsi. Reakce se uskutečňovaly za použití 40 % a 50 % kyseliny sírové v 6 ml resp. v 3 ml 70 % kyseliny dusičné. Třetí reakce probíhala pod kyslíkem a s 12 ml

25 HNO₃ jako obvykle, ale po jedné hodině kyslík byl nahrazen argonem a reakční nádoba se zahřívala na podmínky refluxu přibližně při 170 °C po dobu 30 minut. Čtvrtá reakce probíhala po dobu celé doby pod argonem. Po 30 minutách teplota byla zvýšená do oblasti refluxu od 175 do 180 °C po dobu 30 minut. Tímto způsobem se stanovil účinek kyslíku a koncentrace kyseliny dusičné. Výsledky těchto testů jsou shrnuty v následující Tabulce IV.

30

Z výsledků reakcí se sníženým množstvím kyseliny dusičné je zřejmé, že konverze sulfidů na sírany je v mezích přijatelného rozsahu, aby se tím dokázala možnost snížit množství kyseliny dusičné přítomné v reakční směsi, pokud se současně udržuje přítomnost kyslíku v reakční směsi.

35

Přesto, že výhodná uskutečnění vynálezu jsou zde detailně popsána, odborníkem v oblasti je zřejmé, že je možno udělat variace bez odchýlení se od podstaty vynálezu anebo rozsahu připojených patentových nároků.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob kontinuální hydrometalurgické konverze sulfidů mědi a/nebo zinku v přítomnosti kyseliny dusičné na získatelné sraženiny příslušných síranů, přičemž jsou minimalizovány emise plynů dusíku a oxidu dusného, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedený způsob zahrnuje:

10 působení kyseliny sírové a kyseliny dusičné na uvedené sulfidy mědi a/nebo zinku, pocházející z uvedených rud, za vzniku reakční směsi v kyselém roztoku,

udržování uvedené reakční směsi při teplotě v rozmezí od 110 °C do 170 °C za kontinuálního míchání uvedené reakční směsi,

15

přidávání dostatečného množství kyseliny sírové a kyseliny dusičné k uvedené reakční směsi za vytvoření světle zbarvené sraženiny a tmavě zbarvené sraženiny v uvedené reakční směsi, přičemž uvedená světlá sraženina obsahuje ve vodě rozpustné síranové soli síran měďnatý a/nebo síran zinečnatý a uvedená tmavá sraženina je ve vodě nerozpustná a obsahuje síru a hlušinu,

20

zavádění zdroje kyslíku do uvedené reakční směsi na aktivování oxidace za přítomnosti uvedené kyseliny dusičné a kyseliny sírové, uvedených sulfidů na sírany a na oxidaci plyných NO_x reakčních produktů na regenerování kyseliny dusičné pro použití v uvedené reakční směsi,

25

odstranění uvedené světlé a tmavé sraženiny a všeho strhávaného kyselého roztoku z uvedené reakční směsi,

odseparování uvedené světlé a tmavé sraženiny z uvedeného kyselého roztoku při přípravě zpracování uvedené světlé sraženiny na znovuzískání síranu měďnatého a/nebo síranu zinečnatého z uvedené světlé sraženiny a

30

recyklace uvedeného kyselého roztoku do uvedené reakční směsi.

35

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jemně dělený rudný koncentrát obsahující sulfidy mědi a/nebo zinku se uvádí do styku s kyselinami sírovou a dusičnou v uvedené reakční směsi.

40

3. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedený rudný koncentrát pochází z rudného tělesa chalkopyritu, sfaleritu nebo jiných sulfidových minerálů.

45

4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že železo, jako součást sulfidu mědi a železa v uvedeném rudném koncentráte chalkopyritu, se převede v reakční směsi na síran železa, který se v kyselém roztoku vysráží, a tím vytváří část uvedených světlých sraženin, uvedený způsob převádí měď na uvedenou získatelnou sraženinu.

50

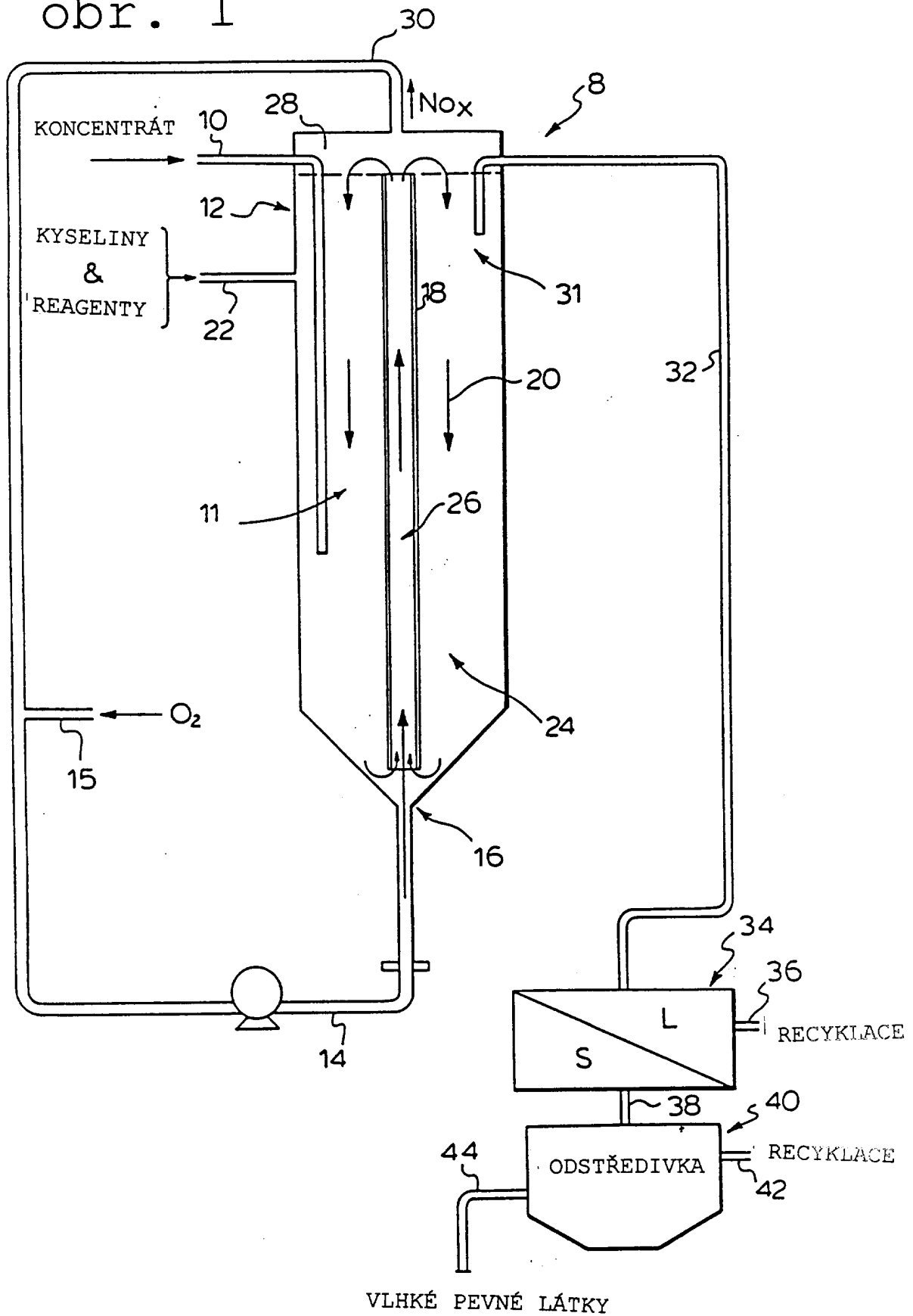
5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se přidává k uvedené reakční směsi dostatečné množství kyseliny sírové pro udržování v uvedené reakční směsi objemově koncentrace koncentrované kyseliny sírové k objemu reakční směsi v rozmezí od 35 % do 65 % objemových.

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že se přidává k uvedené reakční směsi dostatečné množství kyseliny dusičné pro udržování v uvedené reakční směsi molární koncentrace kyseliny dusičné alespoň 0,5 molů kyseliny dusičné na mol sulfidu mědi.
- 5 7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že uvedená molární koncentrace uvedené kyseliny dusičné je v rozmezí od 0,5 molů do 3 molů na mol sulfidu mědi a uvedená koncentrace kyseliny sírové je v rozmezí od 40 % do 65 % objemových.
- 10 8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že měď a zinek se získávají z uvedené kombinované tmavé a světlé sraženiny zpracováním s vodou, aby se rozpustili a odstranili z uvedené sraženiny rozpustné soli síranu měďnatého a síranu zinečnatého.

15

1 výkres

obr. 1



Konec dokumentu