



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223181
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 22 B 3/00

(22) Přihlášeno 28 01 82

(21) (PV 576-82)

(40) Zveřejněno 30 11 82

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

ŠTĚRBA MARTIN ing., ČTVRTNÍČEK ALOIS ing., BRUNTÁL

[54] Způsob zpracování surovin obsahujících železo

1

2

Vynález se týká způsobu zpracování surovin, které vedle kovů ze skupiny Zn, Cu, Co, Ni, Cr a Mn obsahují železo.

Je popsán technologický postup hydrometalurgického oddělování železa od ostatních zájmových kovů při současné produkci užitečných odpadů. Technologie zpracování využívá procesy tlakového srážení komplexních železitých solí, odpařování a krystalizace síranů zájmových kovů. Pro klíčové uzly technologie jsou uvedeny fázové rovnováhy.

Vynález se týká způsobu zpracování surovin, které vedle kovů ze skupiny zahrnující Zn, Cu, Co, Ni, Cr a Mn obsahují železo. Dosavadní technologické postupy zpracování takovýchto surovin hydrometalurgickou cestou spočívají převážně v kyselém odloužení suroviny a částečné neutralizaci výluhu, čímž dojde buď k hydrolytickému vyloučení trojmocného železa, nebo k jeho vysrážení ve formě jarožitových sráž, obsahujících příslušný kationt neutralizačního činidla. Přitom se zvyšujícím se obsahem železa neúměrně stoupají nároky na spotřebu neutralizačního činidla a stoupá produkce železitých odpadů, které díky znečištění ostatními ionty není možné dále zpracovat běžnými technologiemi.

Přitom současně stoupají i nároky na spotřebu loužícího činidla, které je znehodnocováno při neutralizaci. Z těchto důvodů nejsou dosud suroviny s obsahem železa, srovnatelným s obsahem zájmových kovů zpracovávány samostatně, ale pouze ve směsích se selektivními koncentráty.

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny způsobem zpracování surovin obsahujících železo a alespoň stejné množství kovů ze skupiny zahrnující Zn, Cu, Co, Ni, Cd a Mn podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že po vyloužení suroviny roztokem kyseliny sírové se výluh vede do odparky, kde se vyloučí krystaly síranů dvojmocných kovů, které se oddělí, zbylý roztok se podrobí srážení železa a po oddělení železité sráže se vrací zpět do stupně vyluhování.

Loužení roztokem kyseliny sírové probíhá výhodně při teplotě 95 až 125 °C a srážení železa se provádí výhodně při teplotě 140 až 250 °C.

Výluh vedený do odparky obsahuje veškeré železo v trojmocné formě při jeho maximálním obsahu 3,5 % hmotnosti, přičemž vyluhování se řídí tak, že výluh obsahuje stejné množství volné kyseliny sírové jako železa.

Oddělené krystaly síranů dvojmocných kovů se rozpouští v brýdovém kondenzátu z odparky a vzniklý roztok se případně neutralizuje částí suroviny při teplotě 60 až 115 °C.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že zapojením odparky bezprostředně za vyluhování umožňuje hned v první fázi technologického procesu oddělení železa od zájmových kovů. Tím, že se železo a nezreagovaná kyselina sírová nakoncentrují v malém objemu matečných roztoků, výrazně klesá energetická náročnost na provoz uzlu tlakového srážení a výrazně se snižují i investiční náklady.

Meziprodukt — směs krystalů zájmových

kovů se dá lehce převést zpět do roztoku, který se dále zpracovává klasickými rafinačními metodami.

Produkovaný zásaditý síran železitý je dobře filtrovatelná krystalická sraženina, která na svém povrchu neabsorbuje zájmové kovy a dá se termickým rozkladem snadno převést na čistý kysličník železitý, prodejný produkt.

Na připojeném výkresu je zobrazeno možné uspořádání technologické linky na zpracování suroviny obsahující železo způsobem podle vynálezu.

Surovina 1, kterou je oxidační praženec polymetalického koncentráту, je dávkována do uzlu vyluhování 2. Jako vyluhovací roztok se používá směs vyčerpaného elektrolytu 12, vysráženého roztoku 16 a kyseliny sírové 17. Vyluhování 2 je prováděno v každé alespoň dvou reaktorů při teplotě 95 stupňů Celsia s dobou zdržení minimálně 15 hodin.

Výluh 4, po oddělení zbytku po loužení 3 a převedení veškerého železa do trojmocné formy (oxidací vzduchem), je nastříkován do dvoustupňové vakuové odparky 5. Zde vlivem odparu 6, při teplotě varu 32 °C a tlaku 50 až 60 kPa, vykystaluje hydratovaný síran zinečnatý spolu se sírany ostatních doprovodných dvojmocných kovů (Cu, Co, Ni, Cd a Mn), a vzniklé krystaly 7 se oddělí od matečných roztoků 13. Rozpuštěním krystalů 7 v kondenzátu odparu 6 se získá roztok 8, z něhož se v uzlu rafinace 9 postupně vyloučí, cementací práškovým zinkem, měď, kobalt, nikl a kadmium. Čistý roztok síranu zinečnatého 10 se vede k elektrolýze 11. Vyčerpaný elektrolyt 12 se vrací do uzlu vyluhování 2.

Matečné roztoky 13, jsou vedeny do autoklávu pro tlakové srážení 14. Zde se při teplotě 200 ± 2 °C, tlaku 1,5 až 1,7 MPa a době zdržení 1 h., vyloučí z matečných roztoků 13 železo ve formě sraženiny 15 zásaditého síranu železitého, sraženina 15 se oddělí a vysrážený roztok 16, obohacený o uvolněnou kyselinu sírovou je veden zpět do uzlu vyluhování 2. Bilanční úbytek síranových iontů ve sraženině 15 je kryt přídatkem kyseliny sírové 17 do uzlu vyluhování 2.

Hmotové schéma popsané technologické linky, včetně složení jednotlivých proudů je uvedeno v tabulce 1.

Pro zjištění podmínek krystalizace síranu zinečnatého z kyselých výluhů obsahujících železo a zjištění podmínek pro srážení železa byly proměřeny fázové rovnováhy. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 2 a 3.

Tabulka 1

	Celková hmotnost (hmotn. jedn.)	Zn % hmotnosti	Fe % hmotnosti	H ₂ SO ₄ % hmotnosti
oxidační praženec (1)	1,66	29,2	22,5	
loužící roztok (X)	13,14	4,1	0,98	15,15
zbytek po louž. (3)	0,592	1,0	8,99	
výluh (4)	14,03	7,26	3,2	3,2
odpar — z vyluhování — z odparky (6)	0,17 3,36			
krystaly (7)	3,416	21,02	0,1	0,1
mateč. roztoky (13)	7,253	4,15	6,19	6,19
sraženina (15)	1,00	0,1	32	53,5 jako SO ₄ ⁻²
vysrážený roztok (16)	6,253	4,79	2,06	11,67
elektrolyt. zinek —	0,479	100		
vyčerp. elektrolyt (12)	6,297	3,8		11,4
kyselina sírová (17)	0,59			92

(X) loužící roztok je směs —
— vyčerpávaného elektrolytu 12
— vysráženého roztoku 16
— kyseliny sírové 17

Tabulka 2

Rozpustnost ZnSO₄ v systému Zn⁺²—Fe⁺³—H₂O—(H₂SO₄) teplota 32 °C, obsah H₂SO₄ 3 až 6 % hmotnosti.

% Zn	12,5	9,5	7,5	6,5	5,5	4,5	4,0	3,5
% Fe	1,56	3,18	4,28	4,83	5,39	5,95	6,25	6,58

Tabulka 3

Fázová rovnováha Fe⁺³ v systému Fe⁺³—H₂SO₄—H₂O—(Zn⁺²) teplota 200 ± 2 °C, obsah Zn⁺² 4 až 8 % hmot.

% Fe ⁺³	0,34	1,07	1,07	1,38	1,62	1,70	1,82	1,91	1,95
% H ₂ SO ₄	5,25	4,67	5,01	4,47	4,17	4,13	5,25	6,92	11,7

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování surovin obsahujících železo a alespoň stejné množství kovů ze skupiny zahrnující Zn, Cu, Co, Ni, Cd a Mn, vyznačující se tím, že po vyloužení suroviny roztokem kyseliny sírové se výluh vede do odparky, kde se vyloučí krystaly síranů dvojmocných kovů, které se oddělí, zbylý roztok se podrobí srážení železa a po oddělení železitě sráže se vrací zpět do stupně vyluhování.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že loužení roztokem kyseliny sírové se provádí při teplotě 95 až 125 °C a srážení železa se provádí při teplotě 140 až 250 °C.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že výluh vedený do odparky obsahuje veškeré železo v trojmocné formě při jeho maximálním obsahu 3,5 % hmotnosti, přičemž vyluhování se řídí tak, že výluh obsahuje stejné množství volné kyseliny sírové jako železa.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že oddělené krystaly síranů dvojmocných kovů se rozpouští v brýdovém kondenzátu z odparky a vzniklý roztok se případně neutralizuje částí suroviny při teplotě 60 až 115 °C.

