



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

223805
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 22 B 19/22

- (22) Přihlášeno 28 11 78
(21) (PV 7816-78)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 11 77
(773588) Finsko
(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 04 86

(72)
Autor vynálezu

RASTAS JUSSI KALEVI, FUGLEBERG SIGMUND PEDER, HEIMALA
SEPPO OLAVI, HULTHOM STIG-ERIK, PORI, POIJÄRVI JAAKKO TEIJO
ILMARI, VANHA — ULVILA (Finsko)

(73)
Majitel patentu

OUTOKUMPU OY, HELSINKI (Finsko)

(54) Způsob hydrometalurgického zpracování surovin obsahujících železo

1

2

Vynález se týká způsobu hydrometalurgického zpracování surovin obsahujících železo a alespoň jeden kov vybraný ze skupiny zahrnující zinek, měď, kobalt, nikl, kadmium, hořčík, a mangan roztokem kyseliny sírové. Účelem postupu je vyloužení kovů a vysrážení a oddělení železa. Postup se provádí tak, že po zpracování uvedené suroviny kyselinou sírovou se roztok vede do autoklávu, kde se vysráží železo, přičemž sraženina železa se oddělí a kyselý roztok kovových síranů se podrobí odpařování, při kterém vykrystalují uvedené sírany kovů a po oddělení těchto krystalů se matečný louh vede zpět do fáze vyluhování.

Postup podle vynálezu poskytuje téměř bezodpadový systém, jenž neprodukuje žádné nezpracovatelné látky. Rovněž po ekonomické stránce je tento postup velmi výhodný.

Postup se zvláště hodí ke zpracovávání železitanů v souvislosti s postupy získávání zinku.

Vynález se týká způsobu hydrometalurgického zpracování surovin obsahujících železo a alespoň jeden kov vybraný ze skupiny zahrnující zinek, měď, kobalt, nikl, kadmium, hořčík a mangan, roztokem kyseliny sírové za účelem vyloužení kovů a vysrážení a oddělení železa.

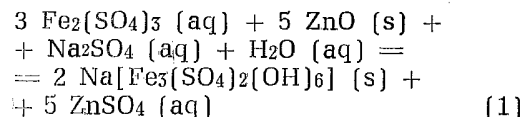
V postupech podle dosavadního stavu techniky se v souvislosti s elektrolytickým získáváním zinku používají různé metody zpracování železitanu zinečnatého. Postup podle vynálezu se ovšem neomezuje na zpracovávání železitanu zinečnatého, ale může se používat i na zpracovávání zinkových, mědných, kobaltových, niklových, kadmiových, hořčíkových a manganových surovin obsahujících železo, které při vyluhování kyselinou sírovou tvoří roztoky $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a MeSO_4 , kde Me představuje zinek, měď, kobalt, nikl, kadmium, hořčík a mangan.

Při pražení sulfidických zinkových koncentrátů s obsahem železa vzniká železitan zinečnatý ZnFe_2O_4 , který představuje nejdůležitější vedlejší složku praženého materiálu obsahující zinek. Množství zinku na něj vázané může činit až deset procent hmotnostních, někdy dokonce i více, vztaheno na celkový obsah zinku v praženém materiálu. Hlavní složkou praženého materiálu je kysličník zinečnatý. Pražený materiál se vyluhuje roztokem obsahujícím kyselinu sírovou (vyluhovací roztok). Vyluhovací postup poskytuje prakticky „neutrální“ roztok síranu zinečnatého, jenž neobsahuje prakticky žádné železo (obsah železa v roztoku je menší než 20 mg/l). Zpracovávání se provádí v tak zvaném neutrálním stupni vyluhování, ve kterém vyluhování začíná při hodnotě pH v rozmezí od 1,5 do 2 a končí při hodnotě pH v rozmezí od 4 do 5. Za těchto poměrů přechází velká část kysličníku zinečnatého, obsaženého v praženém materiálu, do roztoku. Případné malé množství železa, které přešlo do roztoku na začátku vyluhovacího stupně, se na konci stupně vysráží jako hydroxid. Na tento stupeň navazuje čištění roztoku a potom se roztok vede k elektrolýze, kde se zinek vyloučí ve formě kovu a kyselina sírová se zpětně získává. Tento regenerovaný roztok, nazývaný jako vratná kyselina, se znovu vede do vyluhovacího stupně pro pražený materiál, takže nastává uzavřená cirkulace roztoku (cirkulace vyluhovacího roztoku). Uzavřená cirkulace roztoku poskytuje mnohé výhody, v praxi však také působí potíže. Jedna z obtíží spočívá v nedostatku promývací vody pro sraženinu odváděnou z tohoto postupu, poněvadž vzhledem k udržení rovnováhy vody ve vyluhovacím procesu není možno do systému přidávat příliš velké množství vody. Dalším problémem vznikajícím při uzavřené cirkulaci vyluhovacího roztoku je obohacování určitých prvků, zejména hořčíku, v cirkulujícím elektrolytu, odkud se nechají odstranit jen značnými nákladnými opatřeními a se značnými finančními prostředky.

Zbytek po vyluhování odpadající v neutrálním stupni sestává hlavně z železitanu, který v prostředí tohoto stupně vyluhování nepřechází do roztoku. Železitanový zbytek představoval dlouho problém při získávání zinku, poněvadž pro jeho další zpracování nebyly vyvinuty žádné vhodné hydrometalurgické postupy. Hlavní potíž spočívala v tom, že chyběla technicky realizovatelná metoda srážení železa. Po roce 1965 však byl v odborném světě znám všeobecně způsob získávání zinku, při kterém se železo vysráželo jako krystalická, od roztoku snadno oddělitelná jarositická sloučenina $[\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, kde A je Na nebo NH_4 . Při tomto způsobu se železitany vyluhují roztokem kyseliny sírové, ve formě běžné vratné kyseliny, přičemž vzniká roztok síranů železa a zinku obsahující kyselinu sírovou. Vyluhovací stupeň se obvykle označuje jako vyluhování silnou kyselinou. Roztok při tom vznikající má dále uvedené průměrné koncentrační hodnoty:

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ asi 50 g/l, $[\text{Fe}^{3+}]$ asi 35 g/l a $[\text{Zn}^{2+}]$ asi 100 g/l.

Volná kyselina sírová se praženým materiálem neutralizuje na pH roztoku asi 1,5 a železo se za přítomnosti iontů NH_4^+ , Na^+ nebo K^+ , za udržování pH roztoku na uvedené hodnotě přidáváním praženého materiálu, sráží jako jarositická sloučenina podle reakční rovnice:



Touto srážecí metodou se získá roztok síranu zinečnatého s poměrně nízkým obsahem železa. Tento roztok se přímo vede do stupně neutrálního vyluhování. Množství praženého materiálu potřebné k neutralizaci kyseliny a k vysrážení jarositické sloučeniny je všeobecně značné, často činí asi 30 % celkové vsázky praženého materiálu. Železitany tohoto praženého materiálu se nerozpouštějí za podmínek srážení železa v roztoku, ale zůstávají ve sraženině jarositické sloučeniny.

K získání zinku obsaženého v železitanu byl vyvinut způsob kyselého promývání jarositické sraženiny, při kterém se železitany přítomné ve sraženině rozpustí, zatímco jarositická sloučenina zůstává nerozpouštěna (viz norský patent č. 123 218). Při tomto zpracovávání železitanu zinečnatého se několikrát zařazuje mezi vyluhování silnou kyselinou a srážení jarositické sloučeniny dodatečný stupeň — předneutralizace, ve kterém se volná kyselina pomocí praženého materiálu neutralizuje až k bodu srážení jarositické sloučeniny. Tímto mezistupněm se potřeba praženého materiálu při srážení

jarositické sloučeniny sníží. Jak vyplývá z uvedeného popisu, proces se neutralizací potřebnou pro srážení železa a vnášením praženého materiálu do stupně srážení značně komplikuje. Navíc nerozpustné složky praženého materiálu, které zůstávají ve sraženině jarositické usazeniny, znečišťují tuto složku tak, že se nehodí jako surovina pro získávání železa. Dále se ztrácí obsah olova, stříbra a zlata v praženém materiálu vstupujícím do srážecího stupně, které v určitých případech reprezentují tak vysokou hodnotu, že je jejich získávání ekonomicky oprávněné.

Všeobecně je nutno usazeninu jarositické sloučeniny s obsahem olova, stříbra a zlata odvádět na odpadní haldy. V důsledku omezené možnosti přívodu promývací vody, charakteristické pro tento proces, se může usazenina jarositické sloučeniny promývat pouze nedostatečně, a obsahuje proto ještě značná množství těžkých kovů, jako například zinek, kadmium a měď, ve formě rozpustné ve vodě. Tento způsob zpracovávání představuje značné ztráty kovů, přičemž kromě toho jsou ve vodě rozpustné formy těžkých kovů nebezpečné pro okolí a musí se vhodným zpracováním převádět na formu těžko rozpustnou, která není pro okolí nebezpečná.

Později byly vyvinuty způsoby, které odstraňují některé nedostatky dříve popsaného postupu. Tak je možno například uvést postup, při kterém se rozpouštění železitanů a srážení jarositické sloučeniny provádí současně (viz patent Spojených států amerických č. 3 959 437), přičemž se získaný zinek, měď a kadmium mohou získat s vysokým výtěžkem jednoduchým postupem v jednoduchém zařízení. Ale i v tomto případě se spolu s usazeninou jarositické sloučeniny ztrácí obsah olova, stříbra a zlata a železná usazenina se nehodí jako surovina pro získávání železa.

U jiného postupu (viz japonský patent 48-7961) se srážení železa provádí v autoklávu s cílem získání tak čisté sraženiny železa, aby se mohla tato sraženina použít k získání železa jako takového. Železitany se při tomto způsobu vyluhují pomocí kyseliny sírové a plynného kyslíčnicku siřičitého. Železo obsažené v roztoku je nyní přítomné ve dvojmocné formě. Před srážením železa se roztok neutralizuje. Oxidace dvojmocného železa na železo trojmocné a srážení se provádí v autoklávu. Při tomto způsobu je snaha vysrážet železo jako hematit Fe_2O_3 . Vzhledem k podmínkám vzniku a ke stabilitě hematitu existují však určitá omezení, týkající se tohoto srážení a provádění celého postupu. V případě, kdy se srážecí teplota pohybuje v rozmezí od 180 do 200 °C, je Fe_2O_3 při obsahu kyseliny sírové nad 60 až 65 g/l nestabilní.

Je-li dvojmocné železo sráženo jako hematit, je kyselina sírová uvolňována při poměru 1,75 g H_2SO_4 /g Fe. Sráží-li se jako he-

matit železo trojmocné, je kyselina sírová uvolňována při poměru 2,6 g H_2SO_4 /g Fe. V prvním případě se může, za předpokladu, že byla volná kyselina plně neutralizována, srážet jako hematit nejvýše asi 33 až 36 g/l železa, v druhém případě asi 23 až 24 g/l železa bez neutralizace kyseliny vznikající při reakci prováděné v autoklávu. Vloží-li se do autoklávu roztok s poměrně vysokým obsahem železa a kyseliny sírové, například koncentrace $[\text{Fe}^{3+}]$ je asi 50 až 100 g/l a koncentrace $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ je asi 50 až 100 g/l, tak se železo při teplotě v autoklávu 180 až 200 °C vysráží jako bazický síran FeSO_4OH [viz: E. Losnjak, H. E. Mervin, J. Amer. Chem. Soc. 44 (1922) 1965]. Ukazuje se jako nemožné uvést v soulad nekomplikované srážení čistého hematitu v autoklávu a snížení proudícího množství pracovních kapalin vzhledem ke zřejmé snaze zjednodušit postup a tím dosáhnout snížení investičních nákladů a nákladů na vyhřívání při současném zvýšení koncentrace železa a kyseliny v kapalině.

U všech uvedených metod zpracovávání železitanu zinku jsou potřebná značná množství neutralizačního prostředku, který je v závodech na zpracovávání zinku normálně v dostatečném množství, ve formě kysličníku zinečnatého obsaženého v zinkovém praženém materiálu, k dispozici. Snahy vyřešit tento problém vedly všeobecně k víceetapňovým postupům, ke ztrátám cenných kovů a k velkému množství nepohodlného odpadu.

Jsou i případy, u kterých nestačí použití neutralizačního prostředku, a to zejména při zpracování komplexních rud. Tak například mohou mnohé sulfidické koncentráty Zn-Pb, Zn-Cu, Cu-Pb a Zn-Cu-Pb obsahovat tak velké množství železa, že při oxidačním pražení asi při 900 °C vzniká pražený materiál, který obsahuje převážně železitanové složky a pouze v malém množství čisté kysličníkové fáze. Další zpracovávání těchto produktů pražení se nemůže provádět výše uvedeným způsobem, poněvadž k neutralizaci kyselých roztoků vznikajících při vyluhování železitanů a při srážení železa není k dispozici dostatek neutralizačního prostředku, tj. kysličníkové fáze praženého materiálu.

Podstata způsobu hydrometalurgického zpracování surovin obsahujících železo a alespoň jeden kov vybraný ze skupiny zahrnující zinek, měď, kobalt, nikl, kadmium, hořčík a mangan, roztokem kyseliny sírové za účelem vyloužení kovů a vysrážení a oddělení železa podle vynálezu spočívá v tom, že se po zpracování suroviny kyselinou sírovou roztok vede do autoklávu, kde se vysráží železo, přičemž sraženina železa se oddělí a kyselý roztok kovových síranů se podrobí odpařování, při kterém vykrystalují uvedené sírany kovů a po oddělení těchto krystalů se matečný roztok vede zpět do fáze vyluhování.

Ve výhodném provedení postupu podle

vynálezu se zpracování suroviny kyselinou sírovou a srážení železa provádí v přítomnosti amoniových iontů a/nebo iontů alkalických kovů a při teplotě v rozmezí od 80 do 100 °C.

Rovněž je výhodné provádět srážení železa v autoklávu při teplotě v rozmezí od 140 do 250 °C.

Roztok vedený do autoklávu ke srážení železa má výhodně obsah kyseliny sírové v rozmezí od 5 g/l do 150 g/l.

Postup podle vynálezu má oproti postupům podle dosavadního stavu techniky následující výhody:

— Při provádění postupu podle vynálezu se projevuje malá potřeba neutralizace a nevznikají bezcenné a okolí obtěžující zbytky (například sádra). Vzhledem k tomu, že se sraženina vznikající při vyluhování silnou kyselinou může používat jako surovina pro jiný způsob (postup získávání olova) a promytý kyslíčník železa, vznikající při termickém rozkladu, hydrotermickém rozkladu nebo po zpracování bazickou látkou, může být přiváděn do výroby železa nebo k jinému využití, jsou důvody k tvrzení, že jde o bezodpadový postup;

— Při použití postupu k získávání zinku přechází celý obsah olova, stříbra a zlata do sraženiny po vyluhování silnou kyselinou a v dalším zpracovávání se mohou tyto kovy získat, což je odolnost mající veliký ekonomický význam; u bezcenné sraženiny je odpad odváděn z výroby redukován na minimum;

— Železo přiváděné do postupu odchází z postupu v takové formě, kterou je možno převést na surovinu vhodnou pro získávání železa nebo se jako taková může použít k různým účelům.

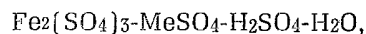
— Dosahuje se velkých výtěžků zinku, mědi a kadmia, poněvadž se všechny železitany ve stupni vyluhování silnou kyselinou rozpouštějí a obsah zinku ve sraženině odchází z výroby při tomto postupu ve velmi malé koncentraci, kterou je možno promýváním ještě snížit na velmi malé hodnoty.

— Stupeň srážení železa není citlivý na obsah kyseliny v roztoku, poněvadž se soli vypadávajících v používaném rozmezí teplot je zejména FeSO_4OH stabilní ve velmi širokém rozmezí koncentrace H_2SO_4 . Při vyluhování silnou kyselinou se proto může pracovat s tak velkou koncentrací kyseliny, že se dosáhne rychlého a současně úplného rozpuštění železitanů.

— Udržování rovnováhy vody ve způsobu podle vynálezu umožňuje použití značného množství vody k promývání sraženiny za účelem důkladného promývání. Již toto samo značí oproti dosavadní praxi celkový výtěžek zinku vyšší o 0,5 až 1,0 %.

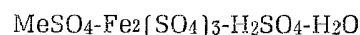
Postup podle vynálezu je zvláště vhodný pro zpracovávání železitanů v závislosti na postupech získávání zinku a odstraňuje mnohé potíže, které vznikaly při elektrolytickém získávání zinku.

Jak již bylo uvedeno vynález spočívá v kombinaci různých výrobních stupňů, a to v tom, že se železo odděluje z roztoku



kde Me znamená zinek, měď, kobalt, nikl, kadmium, hořčík a mangan, který se získá po vyluhování železitanů silnou kyselinou, přičemž z roztoku se po oddělení železa oddělí ve stupni krystalizace odpařováním sůl $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a roztok kyseliny sírové s poměrně velkým obsahem $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, a soli a roztoky vzniklé v těchto stupních se buď dále zpracují, nebo se vrací do procesu.

Ukázalo se totiž, že se ZnSO_4 a ostatní Me-sírany za vhodných předpokladů a za vhodných podmínek nechají z roztoku



selektivně vysolit a při aplikaci tohoto vysolení je možno provést zpracování výše uvedených druhů praženého materiálu, obsahujících jen málo čisté kyslíčnickové fáze, bez pomoci jiných přídavných látek, například následujícím způsobem: v návaznosti na vyluhování silnou kyselinou — obsah kyseliny sírové je pak mezi 50 a 100 g/l — se roztok, aniž se neutralizuje vede do autoklávu, kde se velká část jeho obsahu železa vysráží jako bazický síran FeSO_4OH . Po vysrážení železa a oddělení pevné fáze se roztok odpaří a ochladí, čímž dojde k vysolení $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ z roztoku.

Po oddělení soli se matečný louh opět spojuje s vyluhovacím roztokem silné kyseliny. Vyluhovací roztok se potom použije k vyluhování železitanů a železo zbylé ve vyluhovacím roztoku přichází se železem vyloučeným ze železitanů ve vyluhovacím stupni do autoklávu, kde velká část železa vypadne. Ve stupni krystalizace odpařováním dochází k vysolení velké části obsahu zinku v roztoku. Promytím se získá sůl ve formě téměř prosté kyseliny a železa. Sůl se potom může například rozpustit ve vodě a takto získaný roztok potřebuje ke své neutralizaci pouze málo neutralizačního prostředku. Neutralizovaný roztok se nyní může vést k čištění (vyluhovací čištění) a pak dále do elektrolýzy. Pro tento postup je charakteristický vysoký obsah železa v roztoku vedeném do autoklávu, který může činit až 100 g/l železa a více.

Poněvadž se železo v cirkulaci vyluhování-autokláv-krystalizace odpařováním vrací, není třeba je úplně z roztoku vysrážet. Množství železa vysrážené při jednom oběhu tohoto procesu je velmi vysoké, změna koncentrace železa $[\text{Fe}]$ je asi 70 až 80 g/l. Z toho vyplývá, že při srážení železa je objemový průtok (průtokové množství) roztoku, vztažené na jednotku hmotnosti vysráženého železa, malé. Vezme-li se dále v úvahu, že se v auto-

klávu dosahuje velmi vysoké rychlosti srážení železa, potom vzniká pro autoklávový stupeň relativně malá potřeba reakčního prostoru. Respektive reakční objem vyžadovaný pro stupně vyluhování silnou kyselinou je malý, poněvadž roztok vstupující do tohoto stupně má vysokou koncentraci kyseliny sírové. Je-li naopak k dispozici levný neutralizační prostředek (například když se zpracovává tímto způsobem železitanová sraženina pocházející z procesu získávání zinku, přičemž je pak použitelný pražený materiál), může se roztok před plněním do autoklávu také předem neutralizovat.

Při tom je potom možné srážet železo ve formě jiné soli než FeSO_4OH , poněvadž při nižší koncentraci kyseliny (například 5 g/l) se vhodnou volbou teploty může železo srážet jako hematit a/nebo hydroniová jarositická sloučenina. Složení přiváděného roztoku, co se týče kyseliny a železa, je možné při praktickém provádění volně volit v závislosti na postupu získávání zinku, takže i složení železnatého produktu je možno volit libovolně. Hematit a jarositická sloučenina mají oproti FeSO_4OH tu výhodu, že jsou jen málo rozpustné ve vodě, a proto se také mohou v případě potřeby odvádět do odpadových prostorů.

Jak bude ještě ukázáno způsobem podle vynálezu se obdrží kovové sírany téměř prosté železa, oddělené od kyselého roztoku síranu trojmocného železa a roztoku kovových síranů, zatímco roztok s obsahem kyseliny a železa se může vést zpět do stupně ležícího před stupněm oddělování železa, kde nastává alespoň částečná neutralizace kyseliny. Tímto způsobem se snižuje příliš vysoké recyklované množství železa, což je často nevýhodné.

Vynález se tedy může použít i v případech, kdy se železitan zpracovává způsobem popsaným v patentu Spojených států amerických č. 3 959 437. V „konverzním stupni“, ve kterém železitan a jarositická sloučenina přecházejí do roztoku a jarositická sloučenina v přítomnosti iontů NH_4 a/nebo alkalických kovů vypadáva, se získá roztok, který může ještě mít relativně vysokou koncentraci jak kyseliny, tak také železa.

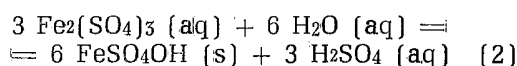
Z tohoto roztoku se nyní může vykrystalovat kovový síran a matečný loup se může most použít v „konverzním stupni“ vyšší koncentrace železa ostatními stupni procesu získávání zinku. Tím je dána možnost použít v „konverzním stupni“ vyšší koncentrace kyseliny, přičemž se dosáhne větší rychlosti rozpouštění železitanu. Současně však také zůstává v roztoku větší množství železa.

Postup podle vynálezu bude v dalším ilustrován s pomocí připojených obrázků, přičemž na obr. 1 je znázorněn základní postup podle vynálezu, na obr. 2 je postup podle vynálezu doplněný elektrolytickým zpracováváním a oddělením jednotlivých produktů, a na obr. 3 a 4 je postup podle

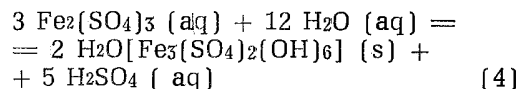
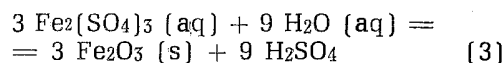
vynálezu doplněný celkovou elektrolytickou výrobou zinku, přičemž rozdíl mezi těmito obrázky je ve zpracování sraženiny železa. Na obr. 3 se zpracovávání provádí termicky a na obr. 4 hydrotermicky.

Základní postup podle vynálezu je znázorněn na obr. 1. Do vyluhovacího stupně se vnesou surovina a roztok kyseliny sírové. Jako výsledek vyluhování suroviny vzniká roztok $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, který se jako takový nebo po předchozí předneutralizaci vede do autoklávu, kde nastává srážení velké části železa. Sraženina železa se oddělí a roztok přichází do odpařovací krystalizační jednotky, kde se krystaluje $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Matečný loup se vrací do stupně vyluhování silnou kyselinou. Jak je z obrázku patrné, poskytuje postup pouze vodní páru, $\text{MeSO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a sůl železa. Symbolem Me v $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ může být zinek, měď, kadmium, kobalt, nikl, hořčík nebo mangan.

Srážení železa v autoklávu probíhá při zvýšené koncentraci kyseliny podle reakční rovnice [2]



a při nižší koncentraci kyseliny podle reakčních rovnic [3] a [4].



Na obr. 2 je znázorněn způsob podle vynálezu, který byl použit na zpracování suroviny, která sestává hlavně z železitanu zinečnatého, ale obsahuje i malá množství železitanu mědi a síranu olovnatého. Zinek se zpětně získá elektrolyticky, měď jako vycementovaná měď. Jde-li o větší množství mědi, může se použít i jiná známá metoda pro dělení zinek/měď a sraženina s obsahem mědi, popřípadě roztok s obsahem mědi se může dále zpracovat.

Na obr. 3 je způsob podle vynálezu součástí procesu elektrolytického získávání zinku, přičemž jako výchozí surovina slouží zbytek po neutrálním vyluhování. Vedle „základního způsobu“ je nyní do celkového postupu zahrnuto i další zpracovávání sraženiny železa. V případě uvedeném na obr. 3 se usazenina železa termicky rozkládá. Rozklad nejlépe probíhá v teplotním rozmezí mezi 650 a 750 °C, například za použití uhlí nebo pyritu jako paliva. Sůl železa se rozkládá za vzniku hematitu Fe_2O_3 a plynné směsi $\text{SO}_2\text{-SO}_3\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$. Za těchto podmínek termického rozkladu je ZnSO_4 stabilní a může se z kysličníku železa oddělit vymýváním.

Tímto se získá velmi čistý hematit Fe_2O_3 , který se jako takový a i jinak hodí k získávání železa. Plyn se vede do proudu plynu ze zařízení na vytavování zinku, výhodně do kotle na odpadové teplo, a odtud přes stupně čištění plynu do zařízení na výrobu kyseliny sírové. Další zpracování sraženiny železa se může také provádět hydrotermicky (obr. 4). Je také možné sraženinu převést zpracováním s bazickou látkou ve vodném roztoku na formu goethitu, magnetitu nebo hematitu, přičemž kation bazické látky přechází do roztoku jako síran.

Pevná látka a sírany v roztoku se mohou již známými metodami zpracovat na běžné produkty. Jak vyplývá z obr. 3, přivádí se do fáze vyluhování silnou kyselinou kyselina ve dvou různých variantách: buď jako vratná kyselina z elektrolýzy, nebo jako čistá kyselina sírová. Při práci s čistou kyselinou sírovou (a zředovací vodou) se minimalizuje potřeba odpařování. U způsobu znázorněného na obr. 3 dosáhne obsah zinku v roztoku v základním postupu asi 100 g/l.

Při krystalizaci odpařováním se vyloučí tolik síranu zinečnatého, kolik je třeba, aby se obsah zinku v roztoku upravil na hodnotu potřebnou pro postup podle vynálezu. Při práci s vratnou kyselinou se do cirkulace současně vnáší i síran zinečnatý, čímž vzrůstá potřeba vysolování síranu zinečnatého. Pražený materiál vnesený do stupně neutrálního vyluhování vnáší do vyluhovacího cyklu určité množství síranu. Ze systému se odvádí síran prostřednictvím sraženiny z vyluhování silnou kyselinou, sestávající z velké části ze síranu olovnatého, dále sraženiny železa a sraženiny hořčíku. Oddělený síran

se například nahradí čistou kyselinou sírovou nebo jinými, pro systém vhodnými přidávanými sírany.

V dalším bude postup podle vynálezu ilustrován pomocí příkladů provedení.

Příklad 1

V dále uvedené tabulce jsou shromážděny výsledky, kterých bylo dosaženo při srážení železa z kyselých roztoků ZnSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ různého složení. Všechny tyto roztoky je možno principiálně získat vyluhováním zbytku železitanu zinečnatého silnou kyselinou. Nízké obsahy železa se získají vyluhováním zahuštěného zbytku vratnou kyselinou z elektrolýzy, vyšší obsahy filtrací zbytku před vyluhováním a nejvyšší obsahy železa (koncentrace Fe asi 100 g/l) vyluhováním filtrovaného zbytku čistým roztokem kyseliny sírové podle postupu na obr. 1.

Nízké koncentrace kyseliny (H_2SO_4 -koncentrace asi 5 g/l) se dosáhne předneutralizací roztoku získaného při vyluhování silnou kyselinou nebo protiproudovým vyluhováním silnou kyselinou v několika stupních.

Získané konečné roztoky byly co nejvíce odpařeny, takže vykrystalovalo množství zinku odpovídající nejméně $\frac{2}{3}$ vysráženého množství železa ($\frac{2}{3}$ proto, poněvadž to odpovídá přibližně poměru Zn/Fe v železitanech).

Získané výsledky a parametry postupu jsou shrnuty v následujících tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1

Teplota [°C]	Výchozí roztok		Zn [g/l]	Konečný roztok		Fe [%]	Pevná látka SO ₄ [%]	Zn [%]	Sloučenina
	Fe [g/l]	H ₂ SO ₄ [g/l]		Fe [g/l]	H ₂ SO ₄ [g/l]				
200	23	5	100	3,1	55	65,5	3,4	0,05	1, (2)
250	35	5	100	5,2	77	69,4	0,4	0,03	1
200	35	5	100	3,7	55	48,3	37,5	0,06	2, (1)
140	35	10	100	11	45	34,2	40,6	0,08	2
200	49	6	100	18	75	33,7	40,5	0,18	2
200	50	50	100	15	80	32	57,3	0,87	3
200	100	5	100	24	83	32,8	51,5	0,67	3, (2)
200	100	50	100	22	140	31,5	57,7	0,89	3

1. Fe₂O₃2. H₃O[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]3. FeSO₄OH

Tabulka 2

Zn [g/l]	Výchozí roztok		Zn [g/l]	Konečný roztok		H ₂ SO ₄ [g/l]	Zn [%]	Křystaly Fe [%]	SO ₄ [%]
	Fe [g/l]	H ₂ SO ₄ [g/l]		Fe [g/l]	H ₂ SO ₄ [g/l]				
100	3,7	55	205	14,8	203	23,3	0,05	36,8	
100	24	83	172	7,1	243	24,1	0,80	41,4	
100	22	140	41	22	690	19,8	3,8	52	

Příklad 2

Při provádění postupu podle tohoto příkladu provedení se postupuje podle obr. 2.

Do stupně vyluhování silnou kyselinou bylo přivedeno 308 kg/h železitanové suroviny následujícího složení: Zn — 14,2 %, Cu — 8,0 %, Pb — 16,1 %, Fe — 32,5 %, Ag — 300 ppm a Au — 30 ppm.

Doba vyluhování byla 6 hodin, teplota 95 stupňů Celsia. Ke konci vyluhování měl roztok obsah kyseliny sírové 90 g/l. Pevné substance a roztoky byly od sebe odděleny. Promytý a usušený zbytek po vyluhování obsahoval 49,8 Pb, 970 ppm Ag a 102 ppm Au. Roztok přiváděný do autoklávu ke srážení železa obsahoval: 62,6 g/l Fe, 16 g/l Cu a 61 g/l Zn. Ve stupni srážení železa byla teplota 205 °C. Doba zdržení byla 2 hodiny. Poté byla sraženina železa oddělena od roztoku. Vzniklo 307 kg/h usušené a promyté sraženiny železa s obsahem železa 32,5 %. Roztok přiváděný ke krystalizaci odpařováním obsahoval 127 g/l kyseliny sírové a 21 g/l železa. Krystalizace odpařování probíhala při teplotě 74 °C.

Pevný podíl oddělený v reakčním stupni, částečně promytý, obsahoval 25,0 % zinku, 6,1 % mědi a 0,7 % železa. Množství roztoku přiváděného po oddělení krystalů z krystalizačního stupně odpařováním do stupně vyluhování silnou kyselinou odpovídalo 0,89 m³/h a tento roztok obsahoval 437 g/l kyseliny sírové, 45 g/l železa, 65 g/l zinku a 18,5 g/l mědi. Málo promytý krystalický zbytek, vzniklý ve stupni krystalizace odpařováním, byl mírně promyt a vyloužen vodou. Ve stupni vyluhování bylo pH roztoku regulováno přidáváním zinkového praženého materiálu, přičemž hodnota pH roztoku byla udržována v rozmezí mezi 2 a 3. Roztok bez pevných látek obsahoval 131 g/l zinku a 29,3 g/l mědi. Měď byla z roztoku vyloučena cementací práškovým zinkem. K tomu bylo třeba 23 kg/h práškového zinku. Roztok bez mědi byl přes čisticí stupně přiváděn k elektrolýze. Výtěžek zinku v tomto procesu byl 99,7 % a výtěžek mědi 99,8 %.

Příklad 3

Při provádění postupu podle tohoto pří-

kladu provedení bylo použito zařízení podle obr. 3.

Do stupně neutrálního vyluhování bylo přivedeno 1000 kg zinkového praženého materiálu následujícího složení: zinek — 58,0 %, železo — 10,0 %, olovo — 3,0 %, kadmium — 0,22 %, měď — 0,54 %, stříbro 0,0085 %.

Doba vyluhování byla 2 hodiny, hodnota pH 2,5. Pevný podíl byl oddělen od roztoku a takto získaný pevný podíl měl složení: zinek — 17 %, železo — 19,5 %, olovo 5,3 %. Pevný podíl byl vyluhován silnou kyselinou po dobu 10 hodin, při teplotě 95 °C. Ke konci vyluhování měl roztok obsah kyseliny sírové 80 g/l. Pevný podíl byl oddělen od roztoku. Promytý a usušený zbytek po vyluhování obsahoval 4,5 % olova a 0,13 % stříbra. Roztok přiváděný do autoklávu ke srážení obsahoval 99 g/l zinku a 100 g/l železa. Srážení železa probíhalo při teplotě 200 °C, doba prodloužení 2 hodiny. Sraženina železa byla oddělena od roztoku. Promytá a usušená sraženina železa měla hmotnost 305 kg a obsahovala 32,7 % železa.

Roztok vedený z autoklávu ke krystalizaci odpařováním obsahoval 151 g/l kyseliny sírové, 20,5 g/l železa a 100 g/l zinku. Do stupně krystalizace odpařováním byly přidány asi 2 m³ vratné kyseliny, která obsahovala 180 g/l kyseliny sírové a 60 g/l zinku. Konečná teplota při krystalizaci odpařováním byla 80 °C. Usazenina oddělená při krystalizaci obsahovala 23,4 % zinku, 1,1 % železa a 18,5 % kyseliny sírové. Nepromyté krystaly byly dopraveny do stupně neutrálního vyluhování. Matečný louh vzniklý při krystalizaci odpařováním o objemu 0,76 m³ obsahoval 690 g/l kyseliny sírové, 40,6 g/l zinku a 22,3 g/l železa a byl veden zpět do roztoku silné kyseliny. Sraženina železa vysrážená v autoklávu byla termicky rozložena při teplotě 710 °C. Plyny kyslíčnicku siřičitého, které při tom vznikly, byly vedeny do pražícího zařízení. Vzniklý hematit byl promyt vodou a odfiltrován. Promývací voda byla vedena do stupně neutrálního vyluhování. Vyčerený neutrální roztok byl přes několik čisticích stupňů znovu veden do elektrolýzy zinku. Výtěžek zinku v tomto provedení byl 99,6 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

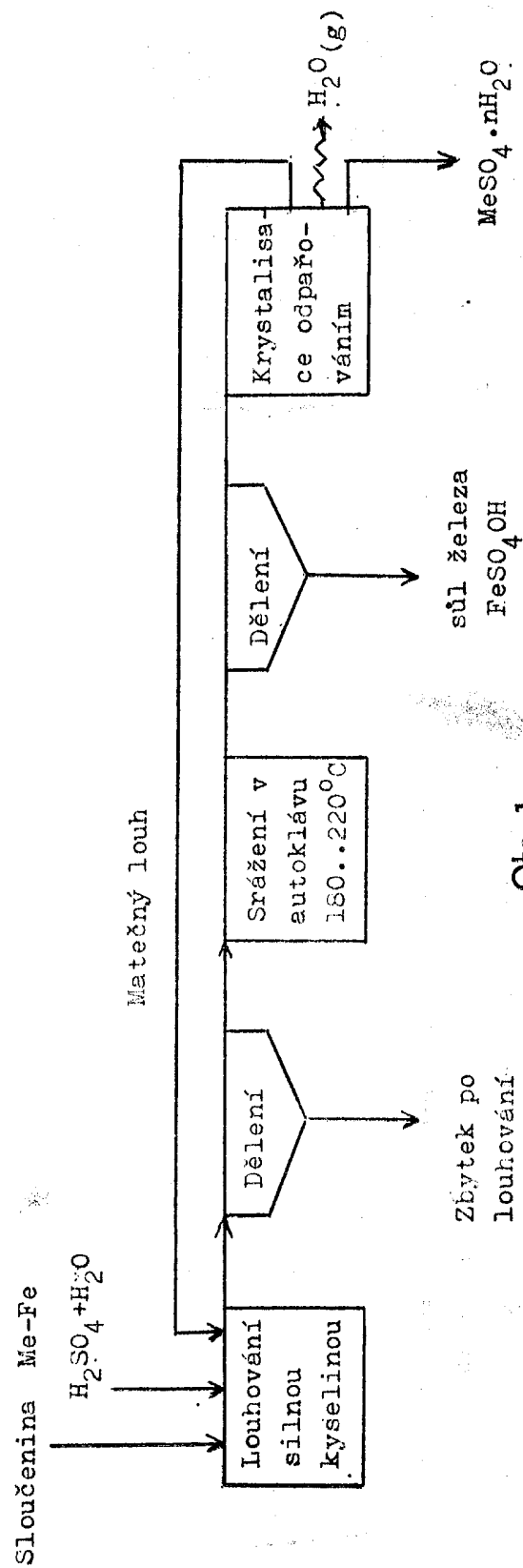
1. Způsob hydrometalurgického zpracování surovin obsahujících železo a alespoň jeden kov vybraný ze skupiny zahrnující zinek, měď, kobalt, nikl, kadmium, hořčík a mangan, roztokem kyseliny sírové k vyloužení kovů a k vysrážení a oddělení železa, vyznačující se tím, že po zpracování suroviny kyselinou sírovou se roztok vede do autoklávu, kde se vysráží železo, přičemž sraženina železa se oddělí a kyselý roztok kovových síranů se podrobí odpařování, při kterém vykristalují uvedené sírany kovů a po oddělení těchto krystalů se matečný louh vede zpět do fáze vyluhování.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že pracovní suroviny kyselinou sírovou a srážení železa se provádí v přítomnosti amoniových iontů a/nebo iontů alkalických kovů a při teplotě v rozmezí od 80 do 100 °C.

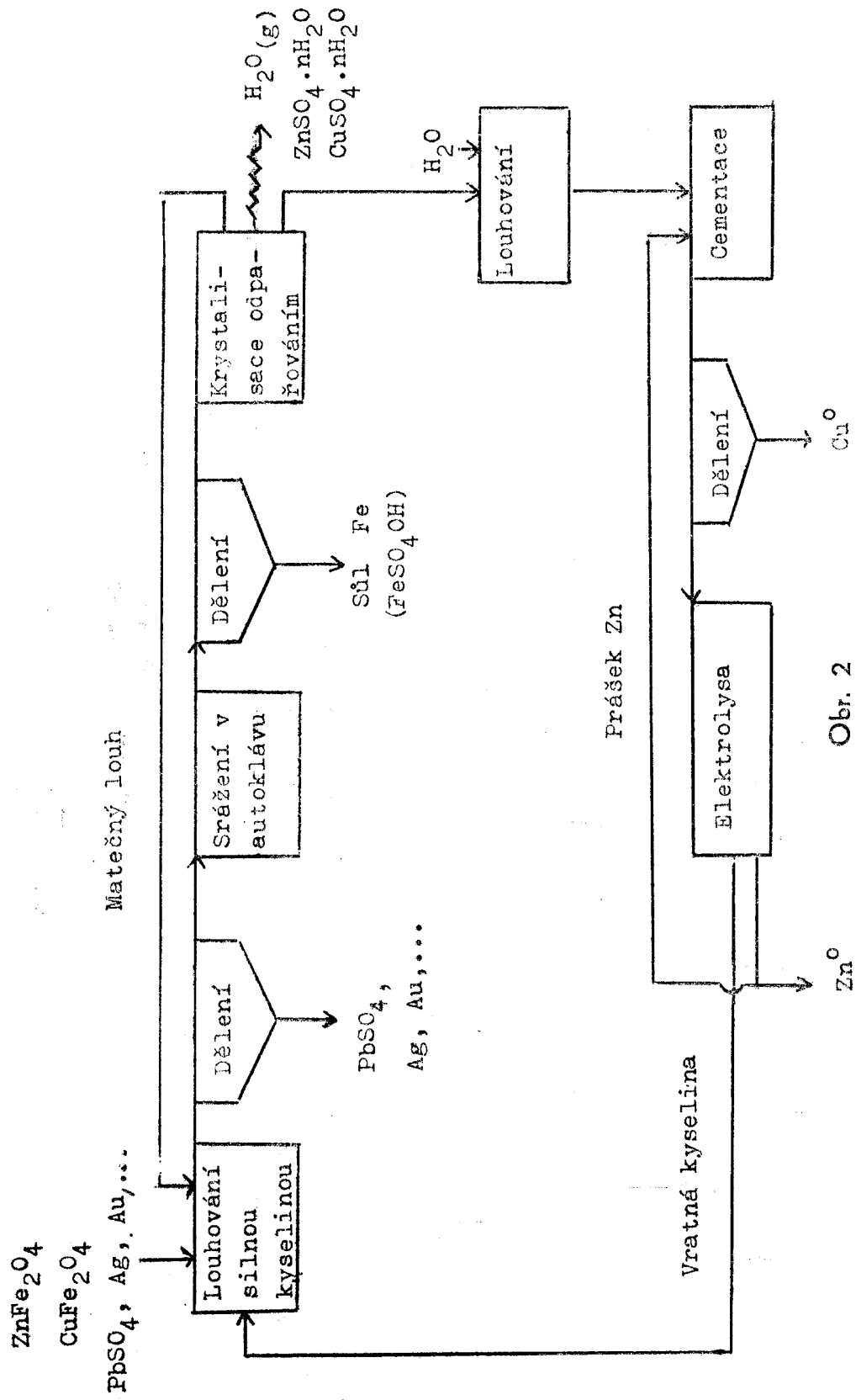
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se srážení železa provádí v autoklávu při teplotě v rozmezí od 140 do 250 °C.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že roztok vedený do autoklávu ke srážení železa má obsah kyseliny sírové v rozmezí od 5 g/l do 150 g/l.

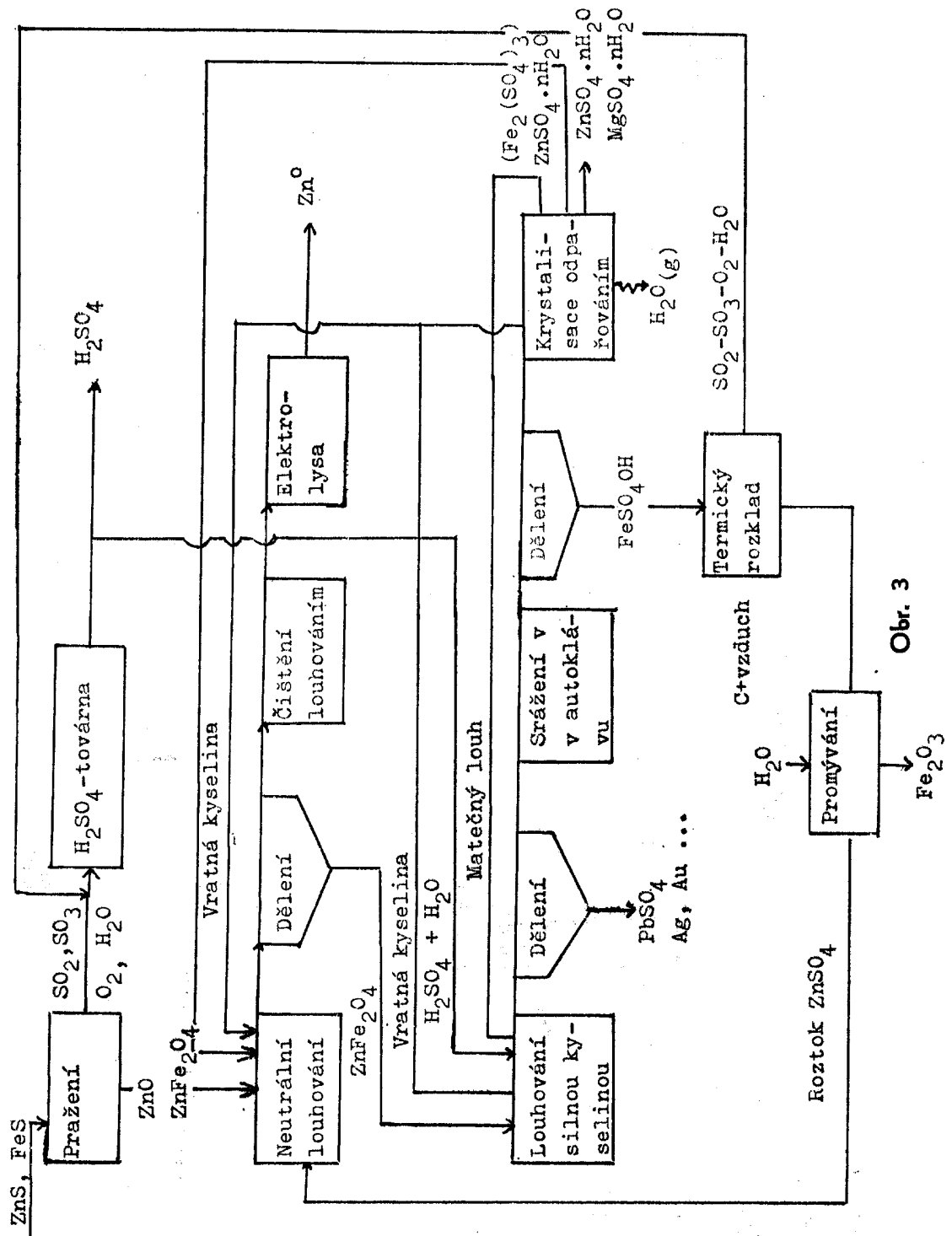
4 listy výkresů



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3

