



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

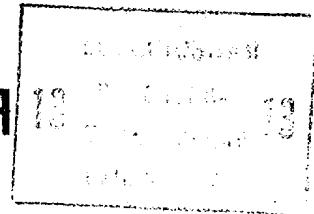
(19) SU (11) 1027211 A

(51) С 21 В 3/00; С 22 В 23/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3385268/22-02
- (22) 22.01.82
- (46) 07.07.83. Бюл. № 25
- (72) Г.Ф. Резванов, Н.Ф. Иванова,  
Е.И. Ежов, М.В. Клементьев  
и Л.А. Огородникова
- (71) Государственный проектный и  
научно-исследовательский институт  
"Гипроникель"
- (53) 669.243:669.253 (088.8)
- (56) Journal of Metals, 1976, 28,  
№ 4, p. 32-37.  
2. Патент США № 4042474,  
кл. 204-212, 1977.
- (54)(57) СПОСОБ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, СОДЕРЖАЩИХ ЦВЕТ-  
НЫЕ МЕТАЛЛЫ, включающий стадийное  
выщелачивание их раствором кислоты  
в присутствии кислорода с одновре-

менным или последующим осаждением  
железа из растворов и извлечением  
из них цветных металлов, от ли-  
ч а ю щ и й с я тем, что, с целью  
предотвращения образования взрыво-  
опасной водородно-кислородной смеси  
газов в процессе выщелачивания и  
уменьшения расхода реагентов на  
осаждение железа, выщелачивание  
сплава на первой стадии ведут сер-  
нистой кислотой или смесью ее с сер-  
ной при содержании сернистой кисло-  
ты в растворе в количестве 20-100%  
от общего расхода кислот, и процесс  
ведут до постоянного значения pH,  
а затем на второй стадии выщелачи-  
вание продолжают при 80-100°C и  
парциальном давлении кислорода 3-  
15 ати до растворения цветных метал-  
лов и осаждения железа.

(19) SU (11) 1027211 A

Изобретение относится к гидро-металлургии цветных металлов и может быть использовано при переработке окисленных никелевых руд, океанских конкреций на металлизированный продукт на основе железа.

Известен способ переработки материалов на основе железа, содержащих цветные металлы [1].

Недостатком этого способа является то, что в процессе выщелачивания кислород, подаваемый на окисление железа, образует взрывоопасные смеси с выделяющимся водородом.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ обработки материалов на основе железа, содержащих цветные металлы, включающий стадийное выщелачивание их раствором кислоты в присутствии кислорода с одновременным или последующим осаждением железа из растворов и извлечением из них цветных металлов [2].

Недостатками известного способа являются:

выделение водорода в процессе выщелачивания в атмосферу кислорода с образованием взрывоопасных смесей;

применение двух реагентов - кислорода и соли щелочного металла (сульфат натрия) для окисления железа в растворах выщелачивания с двух до трехвалентного состояния и осаждения его из растворов в виде ярозита  $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ;

загрязнение окружающей среды сульфатом натрия, сбрасываемым с жидкой фазой пульпы в хвостохранилище;

неприменимость способа к переработке бедного ферроникеля, требующего большого количества сульфата натрия для связывания всего железа в ярозит натрия.

Целью изобретения является предотвращение образования взрывоопасной водородно-кислородной смеси газов в процессе выщелачивания и уменьшение расхода реагентов на осаждение железа.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу обработки материалов на основе железа, содержащих цветные металлы, включающему стадийное выщелачивание их раствором кислоты в присутствии кислорода с одновременным или последующим осаждением железа из растворов и извлечением

из них цветных металлов, выщелачивание сплава на первой стадии ведут сернистой кислотой или смесью ее с серной при содержании сернистой кислоты в растворе в количестве [20-100% от общего расхода кислот, и процесс ведут до постоянного значения pH, а затем на второй стадии выщелачивание продолжают при 80-150°C и парциальном давлении кислорода 3-15 ати до растворения цветных металлов и осаждения железа.

По предлагаемому способу в качестве исходного сырья используют магнитный концентрат следующего химического состава, вес. %:

Fe 75,2; Ni 6,8; Co 0,71;

Fe<sup>o</sup> 73,3; Ni 6,8; Co<sup>o</sup> 0,68.

Крупность концентрата (-) 0,16 мм; 100%. Загрузка в аппарат магнитного концентрата - 500 г, раствора кислот - 2,0 т.

Общее количество кислоты, подаваемой в аппарат, рассчитывалось как 2-3-кратный избыток от стехиометрии на растворение цветных металлов.

Первую стадию выщелачивания необходимо вести при 20-100°C до полной нейтрализации всего количества введенной кислоты, т.е. до постоянного значения pH.

На данной стадии выщелачивания кислота расходуется в основном на растворение железа. Цветные металлы переходят при этом в раствор в незначительном количестве. На данной стадии выщелачивания растворение железа в присутствии сернистой кислоты не сопровождается выделением водорода в газовую фазу.

Можно предположить, что растворение железа смесью кислот будет сопровождаться образованием тиосульфата железа, который реагирует с серной кислотой с образованием сульфата железа и элементарной серы. Затем элементарная сера соединяется с атомарным водородом, образуя сероводород который осаждает сульфатное железо в виде сульфида.

При этом выделения водорода в газовую фазу также не происходит.

Затем пульпа с первой стадии поступает на вторую и выщелачивание ее продолжают при 80-150°C в присутствии кислорода (или кислорода воздуха) при парциальном давлении кислорода 3-15 ати. На второй стадии происходит

окисление железа и термический его гидролиз, а цветные металлы при этом переходят в раствор. При таком ведении процесса выщелачивания водород в газовую фазу выделяется в незначительном количестве на второй стадии выщелачивания (табл. 1, 3 и 4).

После окончания выщелачивания производится отделение твердого от жидкого по известной технологии.

**Пример 1.** Оптимальное соотношение серной и сернистой кислоты при двухстадийном выщелачивании.

Режим I стадии выщелачивания: температура 90°C, продолжительность 1 ч.

Режим II стадии выщелачивания: температура 100°C, парциальное давление кислорода 7 ати, скорость стравливания газовой фазы 2,0 л/мин.

Выщелачивание металлизированного продукта смесью серной и сернистой кислоты не сопровождается образованием взрывоопасной водородно-кислородной смеси газов при содержании не менее 20% сернистой кислоты от общего количества кислот (менее 4,7% H<sub>2</sub>).

Выщелачивание металлизированных продуктов смесью кислот необходимо проводить в технологических схемах с регенерацией серной кислоты при электролитическом выделении металлов из растворов. В этом случае потери кислоты в схеме можно компенсировать подачей на выщелачивание сернистой кислоты.

**Пример 2.** Температурный интервал и продолжительность I стадии выщелачивания металлизированного продукта смесью серной и сернистой кислот.

Режим выщелачивания: исходная концентрация серной кислоты 46,7 г/л, исходная концентрация сернистой кислоты 40,5 г/л.

В табл. 2 показано изменение кислотности раствора на I стадии выщелачивания металлизированного продукта.

В опыте № 2 в первые минуты перемешивания пульпы температура самопроизвольно повысилась от 20 до 40°C за счет тепла химических реакций. В дальнейшем она поддерживалась на этом уровне подогреванием пульпы.

Процесс нейтрализации смеси кислот на I стадии выщелачивания протекает быстро и заканчивается при

20-40°C в течение 10 мин, при более высокой температуре - в процессе разогрева пульпы без подачи кислорода.

5 Нейтрализация смеси кислот не сопровождается выделением водорода в газовую фазу.

**Пример 3.** Температурный интервал процесса выщелачивания магнитного концентрата сернистой кислотой в две стадии без образования взрывоопасной водородно-кислородной газовой фазы.

10 I стадия выщелачивания проведена в период разогрева пульпы до требуемой температуры в отсутствие кислорода.

Режим выщелачивания II стадии: парциальное давление кислорода 5 ати, исходная концентрация сернистой кислоты 58,3 г/л, скорость стравливания газовой фазы 2,0 л/мин.

В табл. 3 представлено изменение состава газовой фазы на II стадии выщелачивания магнитного концентрата сернистой кислотой при различной температуре.

В данном диапазоне температур применение сернистой кислоты с предварительной ее нейтрализацией перед выщелачиванием в отсутствие кислорода позволяет вести выщелачивание металлизированных продуктов без образования взрывоопасной смеси газов.

30 Повышение температуры выщелачивания от 80 до 150°C ускоряет процесс растворения металлов и скорость гидролиза железа.

40 При 80°C максимальное извлечение металлов в раствор - никеля 96%, кобальта 94% - достигается в течение четырех часов выщелачивания магнитного концентрата, при 100°C - в течение двух часов, при 150°C - в течение 0,5 ч.

50 **Пример 4.** Пределы парциального давления кислорода, обеспечивающие получение невзрывоопасной газовой фазы при двухстадийном выщелачивании магнитного концентрата сернистой кислотой.

I стадия выщелачивания произведена без кислорода в период разогрева пульпы до 100°C.

55 Режим II стадии выщелачивания: температура 100°C, скорость стравливания газовой фазы 2,0 л/мин.

В табл. 4 дано изменение состава газовой фазы на II стадии выщелачивания магнитного концентрата сернистой кислотой при различном парциальном давлении кислорода.

Выщелачивание металлизированного продукта сернистой кислотой предотвращает образование взрывоопасной водородно-кислородной смеси газов ( $H_2 \leq 4,7\%$ ) при парциальном давлении кислорода не менее 3,0 ати.

При более низком парциальном давлении кислорода резко уменьшается скорость окисления железа и осаждения его из растворов выщелачивания, а также происходит выделение водорода в газовую фазу больше 4,7%.

Процесс выщелачивания при парциальном давлении кислорода больше

15 ати происходит без образования взрывоопасной газовой фазы, но скорость выщелачивания при этом увеличивается незначительно, поэтому повышать давление экономически нецелесообразно.

10 Таким образом, предложенный способ гидрометаллургической переработки металлизированного сплава на основе железа позволяет:

15 получить невзрывоопасную водородно-кислородную смесь в процессе выщелачивания; уменьшить расход реагентов за счет того, что осаждение железа проводится без использования сульфата натрия; вовлечь в переработку бедные сплавы по содержанию цветных металлов.

Т а б л и ц а 1

Опыт	$H_2SO_4$ г/л	$H_2SO_4$ г/л	$H_2SO_4 +$ $H_2SO_3$ , г/л	$H_2SO_3$ , продукт от сум- мы	Продол- житель- ность выщела- чивания мин	Состав газовой фазы, %			Извлечение металлов в раствор		
						$SO_2$	$O_2$	$H_2$	Ni	Co	Fe
1	92,0	4,1	96,1	4,3	10	0,2	38,7	59,6			
					20	0	72,8	26,3			
					40	0	99,0	0			
					60	0	99,2	0			
					80	0	99,2	0	96,7	94,9	2,5
2	82,3	12,2	94,5	12,9	10	0	55,2	43,8			
					20	0	88,8	13,6			
					40	0	99,2	0			
					60	0	99,4	0			
					80	0	99,2	0			
100	0	99,2	0	94,6	94,4	2,1					
3	77,6	16,2	93,8	17,3	10	0,5	74,4	24,3			
					20	0	96,5	2,6			
					40	0	99,2	0			

Продолжение табл. 1

Опыт	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> г/л	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> г/л	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> г/л	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> про- дукт от суммы	Продол- житель- ность выщела- чивания, мин	Состав газовой фазы, %			Извлечение металлов в раствор		
						SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ni	Co	Fe
					60	0	99,4	0			
					80	0	99,4	0	93,1	93,5	2,5
4	72,0	18,1	90,1	20,1	10	1,0	96,0	2,3			
					20	0,9	97,0	1,9			
					40	0	99,2	0			
					60	0	99,3	0			
					80	0	99,2	0	94,5	90,9	0,8
5	48,7	40,5	89,2	45,4	10	1,4	96,6	1,4			
					20	1,1	96,0	2,65			
					40	0	99,8	0			
					60	0	99,2	0			
					80	0	99,8	0	96,7	95,7	2,6
6	0	58,0	58,0	100	5	2,2	94,8	0,6			
					20	1,2	93,0	3,8			
					40	0,8	95,0	2,5			
					60	0,6	96,3	2,3			
					80	0,1	93,7	2,7			
					100	0	96,5	2,8	93,3	89,1	0,6

Т а б л и ц а 2

Опыт	Параметры режима	Продолжительность 1 стадии, мин						
		0	10	20	30	40	50	60
1	Температура, °C	100	100	100	100	100	100	100
pH	pH раствора	5,25	5,23	5,21	5,24	5,23	5,23	5,24
2	Температура, °C	20	40	40	40	40	40	40
	pH раствора	-	5,28	5,50	5,75	5,78	5,80	5,80

Т а б л и ц а 3

Опыт	Температура, °С	Продолжительность выщелачивания, ч	Состав газовой фазы, %		
			SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
1	80	0	0,8	96,0	0,7
	80	0,5	0,2	96,5	0,6
	100	0	0,4	98,0	1,0
	100	0,16	0,6	98,0	1,0
2	100	0,50	0,4	95,2	3,1
	100	1,0	0,2	99,0	0
	100	2,0	0	99,5	0
	110	0	1,0	99,0	0,0
3	110	0,5	0	99,0	0,5
	110	1,0	0	99,0	0,5
	150	0	0	97,5	1,0
4	150	0,5	0	98,2	1,5
	150	1,0	0	99,0	0,5

Т а б л и ц а 4

Опыт	PO <sub>2</sub> , ати	Продолжительность выщелачивания, ч	Состав газовой фазы, %		
			SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
		0	0	99,5	0
1	1,0	0,16	0	97,6	2,1
		0,5	0	92,5	7,1
		1,0	0	97,5	2,1
		0	0,4	95,4	4,15
2	3,0	0,16	0,1	99,9	0
		0,5	0	98,0	2,0
		1,0	0	97,4	2,0

Продолжение табл. 4

Опыт	Р <sub>О<sub>2</sub></sub> , ати	Продолжи- тельность выщелачи- вания, ч	Состав газовой фазы, %		
			SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
		0	0,95	98,9	0
		0,16	0,75	97,3	2,5
3	5,0	0,5	0,40	97,5	1,55
		1,0	0,20	99,8	0
		0	0,4	98,0	1,0
		0,16	0,6	98,0	1,0
4	7,0	0,5	0,4	95,2	3,1
		1,0	0,2	99,0	0
		0	0,5	98,1	1,0
		0,16	0,3	98,4	0,8
5	15,0	0,5	0,1	98,7	0,9
		1,0	0	99,7	0

Редактор Л. Гратилло      Составитель Л. Рякина  
 Техред Т. Маточка      Корректор Г. Огар

Заказ 4674/28      Тираж 568      Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
 по делам изобретений и открытий  
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4