



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255093

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 22 B 19/22//
C 22 B 11/00

(22) Přihlášeno 24 01 86

(21) PV 557-86.Z

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)
Autor vynálezu

HYNEK JOSEF ing., JESENÍK, ČTVRTNÍČEK ALOIS ing., BRUNTÁL
SEDLÁK MILAN ing., JESENÍK, HRDLÍČKA STANISLAV ing., BRUNTÁL

(54) Způsob získávání neželezných a drahých kovů z kolektivních polymetalických koncentrátů

Způsob získávání neželezných a drahých kovů z kolektivních polymetalických koncentrátů na bázi CuPbZn s obsahem v % hmot. Cu od stopových množství do 6 %, Pb 4 až 15 %, Zn 20 až 35 % s příměsí Ag a Au s obsahem Fe od 8 do 30 % založený na hydrometalurgickém zpracování, kde podstatou řešení je, že kolektivní polymetalické koncentráty se oxidačně praží v rozsahu teplot 780 až 870 °C, přičemž část výpražků se neutrálně louží v roztoku po nízkotlakém kyselém loužení při teplotě 70 až 110 °C a druhá část výpražků se podrobí loužení v kyselině sírové z tlakového srážení železa, které se provádí při teplotách 140 až 220 °C, přičemž nerozpuštěné podíly z obou stupňů neutrálního loužení se louží v kyselině sírové uvolněné elektrolýzou zinku při teplotách 95 až 125 °C.

Vynález se týká způsobu získávání neželezných a drahých kovů z polymetalických kolektivních koncentrátů obsahujících především neželezné kovy Zn, Cu, Pb spolu s drahými kovy Ag a Au a železo ve zvýšeném obsahu srovnatelném s obsahem neželezných kovů tvořících rozpustné sírany, především Zn a Cu.

Takto složité suroviny se dosud samostatně nezpracovávají, ale jako výchozí suroviny se většinou používají selektivní koncentráty zinku nebo mědi, ve kterých je obsah železa podstatně až řádově nižší než obsah základního kovu.

Pro hydrometalurgické zpracování selektivních zinkových koncentrátů se v posledním období používá především postup založený na oxidačním pražení koncentrátů. Následuje více-stupňové loužení výpražku roztokem kyseliny sírové, přičemž jako jeden za stupňů loužení je používáno horké kyselé loužení, které se provádí při teplotách 95 °C a obsahu kyseliny sírové nad 60 g.l⁻¹. Následuje stupeň neutrálního loužení, ve kterém je kyselina sírová neutralizována výpražky koncentrátu a neutrální roztok je rafinovaný od příměsí na elektrolyt. Vratný elektrolyt se zvýšeným obsahem kyseliny sírové je zpětně používán pro stupeň horkého kyselého loužení.

Toto technologické schéma je pro zpracování, kolektivních koncentrátů s obsahem neželezných kovů pod 50 % hmot. a se zvýšeným obsahem železa nad 10 % hmot. nepoužitelné, protože výpražky takovýchto koncentrátů nemají za používaných podmínek dostatečnou neutralizační schopnost pro neutralizování zbytkové kyseliny sírové, která vzniká při rafinaci výluhu od železa.

Pro zpracování kolektivních polymetalických koncentrátů s obsahem Cu, Zn, Pb a zvýšeným obsahem železa byl navržen postup podle čs. patentu č. 223 805, který řeší problém nedostatečné neutralizační schopnosti výpražku, tak, že kyselý výluh po vysrážení železa navrhuje odpařovat ke krystalizaci síranů zinku a mědi a matečný roztok po oddělení krystalů s kyselinou sírovou vracet do stupně horkého kyselého loužení. Krystaly síranu zinečnatého a měďnatého po rozpuštění ve vodě a neutralizaci adsorbované kyseliny dávají produkční výluh.

Nevýhodou tohoto návrhu technologie je vysoká energetická náročnost a tím i nákladovost vlivem odpařování celého objemu výluhu a značná cirkulace kovů s matečnými roztoky.

Tuto nevýhodu odstraňuje způsob získávání neželezných a drahých kovů z kolektivních polymetalických koncentrátů na bázi CuPbZn s obsahem v % hmot. Cu od stopových množství do 6 %, Pb 4 až 15 %, Zn 20 až 35 % s příměsí Ag, Au a s obsahem Fe od 8 do 30 %, založený na hydrometalurgickém zpracování podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že kolektivní polymetalické koncentráty se oxidačně praží v rozsahu teplot 780 až 880 °C, přičemž část výpražků se neutrálně louží v roztoku po nízkotlakém kyselém loužení při teplotě 70 až 110 °C a druhá část výpražků se podrobí loužení v kyselině sírové z tlakového srážení železa, které se provádí při teplotách 140 až 220 °C, přičemž nerozpuštěné podíly z obou stupňů neutrálního loužení se podrobí nízkotlakému loužení v kyselině sírové, uvolněné elektrolýzou zinku při teplotách 95 až 125 °C.

Způsob umožňuje zpracování kolektivních koncentrátů se zvýšeným obsahem železa bez vracení kyseliny sírové nazpět ve formě matečného roztoku tak, že neutralizace kyseliny po horkém kyselém loužení a po odstraňování železa je prováděna za podmínek, při kterých jsou k neutralizaci využitelné nejenom oxidické podíly pražence, ale i podíly vázané ve formě železitanů. Těchto podmínek lze dosáhnout prováděním neutralizace při teplotě zvýšené nad 100 °C, tzv. nízkotlakým loužením. Za těchto podmínek dochází k rozkladům železitanů v daném případě zinku a mědi i při snížené koncentraci kyseliny sírové pod 60 g.l⁻¹ a ve zkráceném čase. Tím se dosáhne úspory energie a nákladů jednak odstraněním procesu odpařování - krystalizace, jednak zkrácením doby loužení při zvýšené teplotě, tedy i tepelných ztrát. Realizace tohoto postupu je možná s využitím různých variant nízkotlakého loužení a nízkotlaké neutralizace podle loužení suroviny a dalších technicko-ekonomických podmínek.

Pro objasnění způsobu podle vynálezu je jeho podstata znázorněna v následujících konkrétních příkladech:

Obecně může být postup realizovaný podle přiloženého schéma. Kolektivní koncentrát CuPbZn s obsahem železa převážně ve formě pyritu je oxidačně vypražený a výpražky jsou zpracovány víceetapovým loužením. Loužení, tj. rozpuštění kovů z výpražků, probíhá v roztoku kyseliny sírové, která vzniká jednak uvolňováním při elektrolytickém vylučování zinku, jednak se uvolňuje při odstranění železa z roztoku. To znamená, že v procesu jsou dva okruhy, v nichž se kyselina sírová uvolňuje a musí být neutralizována výpražky.

První okruh je vytvářený vratným elektrolytem, který se vrací do nízkotlakého loužení 1 a část kyseliny do koncentrace 60 g.l^{-1} je spotřebována na loužení nerozpuštěných podílů výpražků z následujících stupňů předneutralizace 2 a neutralizace 4. Čerstvé výpražky jsou přidávány do stupňů předneutralizace 2 a neutralizace 4 v takovém poměru, aby byla zneutralizovaná veškerá kyselina sírová přecházející z nízkotlakého loužení do předneutralizace a kyselina sírová uvolňována při odstraňování železa z výluhu. Odstraňování železa je vzhledem k jeho vysoké koncentraci ve výluhu prováděno tlakovým vysrážením při teplotě okolo 200°C v autoklávu 3.

Železo, které je ve výluhu ve formě síranu železitého se vysráží jako jarozit nebo hematit a při tom se uvolní kyselina sírová ze síranu železitého.

Celkový postup potom probíhá tak, že v 1. stupni loužení, tzv. nízkotlakém loužení 1, jsou při teplotě 110°C louženy nerozpuštěné podíly z předneutralizace 2 a neutralizace 4 v kyselině sírové při koncentraci cca 60 g.l^{-1} . Nerozpustný podíl obsahuje veškeré olovo, drahé kovy a část hluštinových podílů a je po úpravě vhodný jako vsázka do šachtové pece olovářské hutě.

Do roztoku po oddělení pevné fáze je přidávána ve stupni předneutralizace přibližně polovina výpražků kolektivního koncentráту, aby byla zneutralizovaná kyselina sírová přibližně na koncentraci 10 g.l^{-1} . Pevný podíl je oddělen od výluhu a přidáván do nízkotlakého loužení. Z výluhu je odstraňováno železo vysrážením ve formě jarozitu nebo hematitu při teplotě cca 200°C . Oddělená pevná fáze - železitá sráž - může být zpracována po úpravě na pigmenty nebo alespoň v hutích jako vsázka železného koncentráту.

Roztok po tlakovém vysrážení železa obsahuje kromě zinku, mědi a dalších rozpustných síranů volnou kyselinu sírovou v koncentraci asi 70 g.l^{-1} v závislosti na obsahu železa v koncentráту. Kyselina je neutralizovaná druhou polovinou výpražků, nerozpustný podíl je přidáván k doloužení do nízkotlakého loužení a výluh slouží po rafinaci jako elektrolyt zinku.

Podle složení vstupní suroviny byly odzkoušeny tři základní varianty postupu pro zpracování kolektivních CuPbZn koncentrátů způsobem nízkotlakého loužení.

P ř í k l a d ě . 1

Pro obsah železa 15 až 20 % hmot. byl odzkoušen následující postup.

Ve vratném elektrolytu s koncentrací kyseliny sírové cca 170 g.l^{-1} byl loužen ve stupni nízkotlakého kyseleho loužení nerozpustný podíl z předneutralizace a neutralizace při teplotě 110°C a koncentraci kyseliny sírové 40 až 60 g.l^{-1} po dobu 4 hod. Získaný roztok o koncentraci cca 95 g.l^{-1} Zn, 8 g.l^{-1} Cu, 40 g.l^{-1} Fe byl neutralizovaný dvoustupňově cca polovinou výpražků po dobu 2 hod. při teplotě 110°C a 1 hod. při teplotě 70°C . Nerozpuštěný zbytek po stupni nízkotlakého loužení byl oddělen od roztoku a po úpravě použit jako surovina pro získání Pb, Ag a Au. Roztok po předneutralizaci s koncentrací kyseliny sírové cca 10 g.l^{-1} byl podroben rafinaci od železa za přídavku Na a K síranů při teplotě 200°C po dobu 1 hod.

Vyloužený pevný podíl asi 100 až 120 g.l⁻¹ železité sraženiny Na-K jarožitu byl oddělen od roztoku a po úpravě využit jako pigment.

Výluh s koncentrací H₂SO₄ cca 70 g.l⁻¹ byl po ochlazení na 90 °C zneutralizovaný druhou polovinou pražence loužením po dobu max. 2 hod. a po rafinaci od Cu, Co, Ni, Cd podroben elektrolytickému vylučování Zn. Upotřebený elektrolyt byl vrácen do stupně nízkotlakého kyselého loužení.

P ř í k l a d č. 2

Pro obsah železa v koncentrátu nad 18 až 20 % hmot. byl odzkoušen následující postup.

Ve vratném elektrolytu byly louženy zbytky po neutrálním loužení ze stupně předneutralizace a neutralizace při teplotě 110 °C po dobu 4 hod. při zbytkové koncentraci kyseliny sírové 40 až 60 g.l⁻¹. Pevná fáze okolo 100 až 120 g.l⁻¹ byla oddělena od roztoku a po úpravě použita jako surovina pro získávání Pb, Ag a Au. Roztok po oddělení pevné fáze byl ve stupni předneutralizace neutralizovaný výpražky kolektivního koncentrátu při teplotě 70 °C po dobu 2 hod. od zbytkové koncentrace H₂SO₄ cca 10 g.l⁻¹. Nerozpustný podíl byl oddělen od výluhu a vrácený do stupně nízkotlakého kyselého loužení.

Výluh s koncentrací cca 95 g.l⁻¹ Zn, 8 g.l⁻¹ Cu, 40 g.l⁻¹ Fe za přídavku Na a K solí rafinovaný od železa jeho vysrážením při teplotě 200 °C po dobu 1 hod. Po oddělení pevné fáze, tj. jarožitové sraženiny, byl roztok s koncentrací cca 70 g.l⁻¹ H₂SO₄ neutralizován druhou částí pražence při teplotě 110 °C 1,5 hod. nerozpustným podílem z druhého stupně. V prvním stupni tlakové neutralizace přešla do roztoku část zinku, mědi a železa vázaná ve formě feritů. Tím došlo k poklesu koncentrace volné kyseliny sírové na cca 40 g.l⁻¹.

Nerozpustný podíl z 1. stupně tlakové neutralizace byl po oddělení od roztoku vrácen do nízkotlakého loužení. Roztok byl neutralizován částí čerstvého pražence při teplotě cca 90 °C půl hodiny na pH 1,5 až 2. Po oddělení pevné a kapalně fáze byla pevná fáze vrácena do 1. stupně tlakové neutralizace. Roztok s koncentrací cca 125 g.l⁻¹ Zn, 8 g.l⁻¹ Cu a 10 g.l⁻¹ Fe byl podroben dodatečné rafinaci od železa při 95 °C za přídavku Na a K solí v ekvimolárním poměru k obsahu železa. Roztok po srážení Na-K jarožitu obsahoval pod 2 g.l⁻¹ Fe a byl po doneutralizaci pomocí ZnO na pH 4 a odfiltrování hydrolytické srážky rafinován od Cu, Cd, Co a Ni a použit jako čerstvý elektrolyt pro elektrolýzu zinku. Vyčerpaný elektrolyt byl vrácen zpět do nízkotlakého loužení.

P ř í k l a d č. 3

Pokud obsah železa v koncentrátu je v poměru k obsahu zinku a mědi méně než 1:2,5, volné kyslíčnickové podíly postačí k neutralizaci zbytkové kyseliny po nízkotlakém loužení a kyseliny uvolněné tlakovým srážením železa, je možné použít následující postup. Ve vratném elektrolytu s obsahem cca 170 g.l⁻¹ H₂SO₄ byl ve stupni nízkotlakého kyselého loužení při teplotě 110 °C po dobu 4 hod. loužen nerozpustný podíl ze stupně předneutralizace při zbytkové koncentraci kyseliny sírové 40 až 60 g.l⁻¹. Ve stupni předneutralizace byla loužena část čerstvého pražence při teplotě 70 °C po dobu maximálně 2 hod. se zbytkovou koncentrací H₂SO₄ do 10 g.l⁻¹.

Získaný výluh o koncentraci cca 95 g.l⁻¹ Zn, 8 g.l⁻¹ Cu, 30 až 40 g.l⁻¹ Fe a mas. 10 g.l⁻¹ volné H₂SO₄ byl oddělen od pevného zbytku s obsahem Pb, Ag, Au, a hlušiny podroben rafinaci od železa za přídavku Na-K solí při teplotě 200 °C po dobu 1 hod. Vyloužený pevný podíl železité sraženiny byl oddělen od roztoku a po úpravě využit jako pigment. Výluh s koncentrací H₂SO₄ cca 70 g.l⁻¹ a Fe pod 4 g.l⁻¹ byl ochlazen na 70 °C a volná kyselina zneutralizována pražencem loužením po dobu max. 2 hod. na pH 1,5 až 2 a doneutralizována na pH 4 pomocí ZnO. Po oddělení pevné fáze, která byla vrácena do nízkotlakého loužení, byl roztok podroben rafinaci od Cu, Cd, Co a Ni a použit jako čerstvý elektrolyt pro elektrolýzu zinku. Upotřebený elektrolyt byl vrácen do stupně nízkotlakého kyselého loužení.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob získávání neželezných a drahých kovů z kolektivních polymetalických koncentrátů na bázi CuPbZn s obsahem v % hmot. Cu od stopových množství do 6 %, Pb 4 až 15 %, Zn 20 až 35 % s příměsí Ag a Au s obsahem Fe od 8 do 30 % založený na hydrometalurgickém zpracování, vyznačený tím, že kolektivní polymetalické koncentráty se oxidačně praží v rozsahu teplot 780 až 870 °C, přičemž část výpražků se neutrálně louží v roztoku po nízkotlakém kyselém loužení při teplotě 70 až 110 °C a druhá část výpražků se podrobí loužení v kyselině sírové z tlakového srážení železa, které se provádí při teplotách 140 až 220 °C, přičemž nerozpuštěné podíly z obou stupňů neutrálního loužení se louží v kyselině sírové uvolněné elektrolýzou zinku při teplotách 95 až 125 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se pro koncentráty s obsahem železa 15 až 20 % hmot. neutrální loužení před tlakovým srážením železa provádí dvoustupňově protiproudě, přičemž v prvním stupni se louží při teplotě 95 až 125 °C zbytek z druhého stupně a ve druhém stupni se čerstvými výpražky neutralizuje při teplotě do 70 °C.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že pro koncentráty s obsahem železa pod 15 % hmot. se neutralizace před tlakovým srážením železa provádí při teplotě do 70 °C jedноступňově.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že pro koncentráty s obsahem železa nad 20 % hmot. se neutralizace po tlakovém srážení železa provádí při teplotě 95 až 125 °C a železo se z roztoku dodatečně vysráží jako sodný jarozit při teplotě 95 °C.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že z roztoku po neutrálním loužení a rafinaci od příměsí se elektrolyticky vylučuje kovový zinek a vratný elektrolyt se přivádí do stupně nízkotlakého loužení.

1 výkres

