

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 257663

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06.01.86
(21) PV 90-86.D

(11) B₁

(51) Int. Cl.
G 01 G 43/00

(40) Zveřejněno 15.10.87
(45) Vydáno 09.01.89

(75)
Autor vynálezu

MARTÍNEK KONSTANTIN ing., LIBEREC

(54)

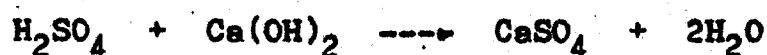
Způsob omezení tvorby nánosů při tlakovém loužení
rud, zejména uranových, kyselinou sírovou

Na suspenzi rozemleté rudy v roztocích uvedených zpět do oběhu je působeno práškovým síranem vápenatým, který vytváří nukleační zárodky a tak vyčerpává přesycení roztoků síranem vápenatým způsobené vzrůstem teploty v procesu tlakového loužení. Větší část přesycení je tak vyčerpána interakcemi se zavedenými nukleačními zárodky a jen menší část interakcemi se stěnami zařízení.

Předmětem vynálezu je způsob omezení tvorby nánosů na vnitřních stěnách loužicích reaktorů, na vnitřních stěnách potrubí a ermatur, na povrchu míchadel a jiných vnitřních vestaveb při procesu tlakového loužení rud, zejména urenových.

Loužení rud kyselinou sírovou, při teplotách v rozmezí 100 až 250° C a tlaku vyšším než je tlak atmosferický, se používá pro získávání cenných kovů, zejména uranu, ale i mědi, niklu, kobaltu a dalších, z rud, které se při teplotách pod 100° C vyluhují velmi pomalu anebo s nedostatečnou účinností.

Je také známou skutečností, že suspenze vyloužené rudy s obsahem volné zbytkové kyseliny sírové po separaci užitečného kovu je před vypuštěním na odkaliště zneutralizována hydroxidem, oxidem nebo uhličitanem vápenatým. Při neutralizaci loužicích roztoků s obsahem kyseliny sírové suspenzí hydroxidu vápenatého na vhodné pH dochází k vylučování sraženiny síranu vápenatého, které je doprovázeno současnou tvorbou gelovitých sraženin hydroxidu železitého, hlinitého a případně dalších hydroxidů přítomných kovů.



Vzniklá suspenze, představující směs vyloužených částic rudy, síranu vápenatého a gelovitých hydroxidů, je v současné době ukládána jako odpad na odkališti. Na odkališti dochází k sedimentaci vyloužených částic rudy, nerozpustných hydroxidů a síranu vápenatého. V případě uzavřeného vodního hospodář-

ství je vyčerpaný roztok použit znovu v procesu úpravy rudy. Roztok použitý pro zpracování rudy je takto tvořen roztokem uvedeným zpět do oběhu, který obsahuje rozpustné sírany alkalických kovů, to je síran sodný Na_2SO_4 , síran draselný K_2SO_4 a síran vápenatý CaSO_4 v mezích jeho rozpustnosti. Tento roztok je používán při fyzikální úpravě rudy mletím za mokra. Po rozemletí je vzniklá suspenze předeštěná přímým nebo nepřímým způsobem a je na ni v loužicích reaktorech za zvýšeného tlaku a teploty působeno kyselinou sírovou. Zvýšená teplota a tlak příznivě působí na rychlost loužicích reakcí. Nevýhodou tohoto způsobu je intenzivní vznik nánosů v celém zařízení loužení.

Nánosy, ve své podstatě bezvodý síran vápenatý znečištěný částicemi rudy, narůstají na vnitřních stěnách potrubí a armatur, na povrchu míchadel a všech vestaveb, které jsou ve styku s reakční směsí. Rychlost tvorby nánosů dosahuje hodnot $3 \cdot 10^{-5} \text{ m.h}^{-1}$ a často je místně i řádově větší. Narůstající nánosy zhoršují i funkci loužicích reaktorů a nutně tak vyvstává potřeba jejich odstraňování. Odstraňování nánosů vynucuje periodické odstavování loužicích reaktorů, což způsobuje nízké časové využití zařízení, které nepříznivě ovlivňuje ekonomiku procesu. Nánosy jsou odstraňovány mechanicky s vysokou spotřebou ruční práce, kterou nelze mechanizovat a navíc za velmi obtížných hygienických podmínek. Je známou skutečností, že rozpustnost síranu vápenatého ve vodě se zvyšováním teploty klesá.

teplota (°C)	5	10	20	40
Rozpustnost W (kg CaSO_4 / kg H_2O) ⁴	0,00181	0,00190	0,00206	0,00213

teplota (°C)	60	80	100	120
Rozpustnost W (kg CaSO_4 / kg H_2O) ⁴	0,00138	0,00093	0,00064	0,00045

teplota (°C)	130	140	150
Rozpustnost W (kg CaSO ₄ /kg H ₂ O)	0,00035	0,00026	0,00019

I když dochází na odkališti k ředění roztoku dešťovou vodou, obsahuje recyklovaný roztok o teplotě 5 až 20° C, panující na odkališti, vždy více síranu vápenatého než je jeho rozpustnost při teplotě procesu 150° C. Aktuální koncentrace síranu vápenatého v roztoku při teplotě 150° C je pak vyšší než rovnovážná koncentrace síranu vápenatého v roztoku. Tento rozdíl, nazývaný také přesycení roztoku, je hlavní příčinou vzniku nánosu síranu vápenatého a jeho růstu na plochách, které jsou v kontaktu s reakční směsí. Zpočátku rostou nánosy na exponovaných plochách jen velmi pomalu, zejména při malých hodnotách přesycení roztoku. To odpovídá představám o růstovém mechanismu, podle nichž se na exponovaném povrchu vytvoří krystalové zárodky, které se postupně rozrůstají, až je celá plocha pokryta rovnoměrně vrstvou nánosu, jehož tloušťka se pak zvyšuje rychlostí úměrnou přesycení. Při známé tendenci síranu vápenatého tvořit přesycené nestabilní roztoky je pak přesycení vyčerpáváno hlavně růstem krystalů na stěnách, to je sekundární nukleací kontaktem a nikoliv primární nukleací.

Známy inhibiční efekt hydrogen-fosforečnanových iontů HPO_4^{2-} a polyfosforečnanových iontů $(\text{PO}_3^-)_n$ na nukleaci málo rozpustných síranů nelze využít, protože uvedené anionty negativně ovlivňují separační proces. Jiným známým způsobem omezení tvorby nánosů síranu vápenatého je snížení koncentrace vápenatých iontů v roztoku přísádkem uhličitánu sodného Na_2CO_3 , který reaguje se síranem vápenatým CaSO_4 na síran sodný Na_2SO_4 a uhličitán vápenatý CaCO_3



Nevýhodou tohoto způsobu je to, že přísádek uhličitánu sodného zvyšuje spotřebu kyseliny sírové v loužení a tak zhoršuje ekonomiku procesu.

Jiné známé způsoby na omezení vzniku a růstu nánosů,

jako je hydrofobizace exponovaných ploch nebo magnetická předúprava reakční směsi, nejsou v případě tlakového loužení rud kyselinou sírovou účinné.

Stejně tak způsoby odstraňování nánosů vibracemi, ultrazvukem nebo mechanickým stíráním nelze v silně korozivním prostředí tlakového loužení použít.

Tyto nevýhody nemá způsob omezení tvorby nánosů při tlakovém loužení rud podle vynálezu, jehož podstatou je působení práškového síranu vápenatého na neutrální suspenzi rozemletých částic rudy v roztoku uvedeném zpět do oběhu v množství 0,1 až 1 kg síranu vápenatého na 1 m³ suspenze. S výhodou lze využít jako zdroje síranu vápenatého vyloužený rmut po neutralizaci hydroxidem vápenatým v množství 2.10⁻³ až 2.10⁻² m³ recyklovaného zneutralizovaného rmutu na 1 m³ čerstvé suspenze.

Rovněž je výhodným provedením vynálezu to, že se pevný síran vápenatý přidává přímo do rudy před mletím.

Podstatou vynálezu je úmyslné zavádění určitého množství nukleačních zárodků síranu vápenatého do systému, které vyvolají kolizní nukleaci krystalizaci přesyceného roztoku síranu vápenatého.

Výhody tohoto způsobu jsou zřejmé. Převážná část přesycení se vyčerpá kolizní nukleací se zavedenými zárodky a odejde ze zařízení společně se suspenzí a jen menší část přesycení se vyčerpá interakcemi se stěnami zařízení.

Další výhodou tohoto způsobu omezení růstu nánosů je, že nezanáší do systému nové cizorodé látky, které by mohly negativně ovlivňovat následné separační procesy, případně ovlivňovat složení roztoků uvedených zpět do oběhu nebo zvyšovat spotřebu loužícího činidla.

Příklad 1

1000 kg je množství roztoku m₀ uvedeného zpět do oběhu pro mletí 1000 kg rudy a obsahuje při teplotě 10° C W = 1,7 kg síranu vápenatého na 1000 kg roztoku. Po předehřevu na 50 až 60° C je k suspenzi přidáno 0,1 kg práškovitého síranu vápenatého za stálého míchání. Potom se suspenze předehřeje na teplotu 95 až 105° C, při které se v tlakovém reaktoru mísí s kyselinou sírovou v množství 0,150 m³ až 0,300 m³ kyseliny sírové o koncentraci 90 až 98 %, přičemž vzroste

teplota reakční směsi na 140 až 160 °C. Zahřátím na 150° C se vyloučí m nánosů síranu vápenatého

$$m = 1000 \frac{W - W_{150}}{W + 1} = 1000 \frac{0,00170 - 0,00020}{1 + 0,00170} = 1,5 \text{ kg}$$

kde W je rozpustnost síranu vápenatého při teplotě 10° C [kg CaSO₄/kg H₂O]

W₁₅₀ je rozpustnost síranu vápenatého při teplotě 150° C

Příklad 2

Na 1000 kg roztoku uvedeného zpět do oběhu a 1000 kg rozemleté rudy je recyklováno 2.10⁻³ m³ až 2.10⁻² m³ rmutu po loužení, který je před vypuštěním na kalojem zneutralizován hydroxidem vápenatým a obsahuje 5 % síranu vápenatého.

Příklad 3

Na 1000 kg zpracované rudy je přímo do mlýnice dávkováno 0,15 až 15 kg síranu vápenatého.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob omezení tvorby nánosů při tlakovém loužení rud kyselinou sírovou, především rud uranových, vyznačený tím, že se na neutrální suspenzi rozemletých částic rudy v roztocích uvedených zpět do oběhu působí práškovým síranem vápenatým v množství 0,1 až 1 kg síranu vápenatého na 1 m³ suspenze.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se na neutrální suspenzi rozemletých částic rudy v roztocích uvedených zpět do oběhu působí rmutem po loužení zneutralizovaným hydroxidem vápenatým v množství 2.10⁻³ až 2.10⁻² m³ na 1 m³ čerstvé suspenze.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se pevný síran vápenatý přidává přímo do rudy před mletím.