

10 września 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



C22d 1/22

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 7764.

New Metallurgy Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. 40 c N^o

1/22

Sposób przerabiania rud i podobnych surowców, zawierających siarczki cynku i ołowiu.

Zgłoszono 23 lipca 1926 r.

Udzielono 25 czerwca 1927 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu przerabiania rud zawierających siarczki cynku i ołowiu oraz koncentratów, surowek stężonych, rud utlenionych lub siarczanych i t. p. surowców metalodajnych, zawierających znacznie większą ilość cynku wraz z ołowiem, żelazem i mniejszymi ilościami innych metali, które to surowce z chwilą chlorowania ich i traktowania w sposób podany poniżej dają topliwą mieszaninę chlorku cynku lub chlorków cynku i ołowiu nadającą się do elektrolizy.

Przedmiotem wynalazku jest tani i skuteczny sposób wydzielania i odciągania ze wspomnianych surowców cynku i innych produktów metalicznych, a w razie potrzeby również i siarki. Wynalazek obejmuje także sposób otrzymywania z surowych chlorków metalicznych oczyszczonej topli-

wej mieszaniny chlorku cynku lub chlorków cynku i ołowiu, którą można następnie poddać elektrolizie.

W myśl niniejszego wynalazku, surowiec metalodajny chloruje się najpierw w odpowiedniej temperaturze tak, aby otrzymać roztopioną mieszaninę chlorków metalicznych i w razie potrzeby odciągnąć uwolnioną siarkę lub dwutlenek siarki. Otrzymaną mieszaninę roztopioną traktuje się cynkiem metalicznym takiej ilości aby strącić żelazo wraz z całą ilością lub częścią ołowiu i mniejszych składników w postaci nieroztopionego osadu ziarnistego, który oddziela się następnie od roztopionej mieszaniny. Mieszanina ta oczyszczona poddaje się elektrolizie gdy jest jeszcze w stanie płynnym (zazwyczaj w temperaturze od 400°

do 450°C), celem otrzymania żelaza metalu lub metali, przyczem wywiązany chlor gromadzi się do pomownego użytku. Elektrolizę przeprowadza się zazwyczaj w elektrolizatorze wielo-ogniowym.

Chlorowanie surowca metalodajnego wykonywa się w sposób znany, w zależności od rodzaju surowca, zapomocą chloru lub chloru siarki w konwertorze w temperaturze od 600° do 700°C.

Przy użyciu rud utlenionych lub siarczanych stosuje się chlor, przyczem najlepiej jest zmieszać rudę, jeszcze przed jej przeróbką w konwertorze, z węglem w ilości dostatecznej dla usunięcia całej ilości tlenu, tworzącej nadmiar w stosunku do tlenu usuniętego w postaci związku z siarką czyli jako dwutlenku siarki. Arszenik, antymon lub cyna znajdujące się w surowcu załadowanym do konwertora usuwa się w postaci chlorków, które w razie potrzeby można skroplić i usunąć.

Traktowanie otrzymanych chlorków roztopionych zapomocą cynku najlepiej jest wykonywać w temperaturze od 400° do 500°C w ten sposób, że stopiony lub będący w stanie ziarnistym cynk metaliczny wprowadza się stopniowo i miesza ze stopioną mieszaniną chlorków i to w ilości wystarczającej tylko do strącenia żelaza wraz z całą zawartością lub żadaną ilością ołowiu oraz całością lub częścią znajdującego się w surowcu srebra i miedzi. Żelazo, ołów i inne metale opadają w tych warunkach na spód w postaci osadu ziarnistego nieroztopionego w wymienionej temperaturze, przyczem osad ten osiada szybko, a jednocześnie skutek swych szczególnych właściwości fizykalnych oddziela się z łatwością od stopionej mieszaniny chlorków i jest dogodnym przy dalszej przeróbce. Właściwości tego rodzaju osadu zmieniają się w pewnym stopniu w zależności od jego składu, wobec czego należy przeprowadzać strącanie tych osadów tak, aby ilość zawartego w nich żelaza w stosunku do ołowiu

znajdowała się w granicach odpowiadających jednej części żelaza na trzy części ołowiu i jednej części ołowiu na trzy części żelaza, przyczem należy jednak zaznaczyć, że otrzymać można doskonały stop z ołowiu i żelaza w równych proporcjach.

Otrzymaną stopicną mieszaninę (roztwór) oczyszczoną można oddzielić od strąconego stopu ziarnistego przez osadzanie i odciedzanie lub w inny sposób, poczem mieszaninę tę można poddać elektrolizie. Stop ziarnisty przemywa się następnie wodą, celem usunięcia chlorków rozpuszczalnych, poczem stapia się go celem otrzymania ołowiu, srebra i innych składników metalicznych.

Elektrolizę stopionej mieszaniny (roztworu) oczyszczonej można przeprowadzić zapomocą jednej operacji lub częściowo (zapomocą frakcji). W tym ostatnim wypadku, po strąceniu, praktycznie biorąc, całej ilości ołowiu zapomocą cynku, można wykonać pierwsze oddzielenie z chwilą osadzenia się cynku stosunkowo zanieczyszczonego, zawierającego małe ilości ołowiu, miedzi i innych zanieczyszczeń obecnych w mieszaninie, a następnie strącić cynk bardzo czysty. Jeżeli oczyszczona mieszanina zawiera znaczną ilość chlorku ołowiu, to kolejno można oddzielić frakcje złożone: 1) z ołowiu, srebra i zanieczyszczeń, 2) z czystego ołowiu, 3) ze stopu ołowiu i cynku, 4) z czystego cynku.

Wszystkie okresy procesu traktowania roztopionego chlorku cynku po dokonaniu chlorowania najlepiej jest przeprowadzać w temperaturze od 400° do 450°C, ponieważ przekonano się, że stopione mieszaniny (roztwory), będąc w stanie dostatecznie płynnym i reagując swobodnie w sposób pożądanym, nie wydzielają dymów z chwilą zetknięcia się z atmosferą. Mieszaniny te można używać swobodnie, gdyż nie wpływają szkodliwie na żelazo lub stal, wobec czego zbiorniki i mieszarki wykonane z że-

laza lub stali nie niszczą się i nie zanieczyszczają materiału w nich zawartego.

Przykład I. Wynalazek niniejszy znajduje w szczególności zastosowanie do przerabiania rud i t. p. surowców, w których cynk stanowi metal główny, jak np. produktów zwanych „koncentratami cynkowymi”, otrzymanymi z rudy zawierającej siarczki ołowiu i cynku i składającymi się głównie z mieszaniny siarczoków metalicznych. Typowa analiza koncentratów tego rodzaju wykazuje: cynku 47,7%, ołowiu 7,5%, żelaza 8,7%, siarki 26,1%, srebra 0,043% i miedzi 0,4%, przyczem pozostałość stanowią zanieczyszczenia.

Materiał surowy tego rodzaju chloruje się zapomocą chloru w konwertorze w sposób znany w temperaturze od 600° do 700°C, przyczem siarkę usuniętą w stanie lotnym, skrapla się i usuwa. Roztopioną mieszaninę chlorków metalicznych przeprowadza się z konwertora do zbiornika, w którym następuje strącanie, gdzie do wspomnianej mieszaniny dodaje się zwolna cynk metaliczny w stanie roztopionym lub ziarnistym w temperaturze od 400° do 450°C i to w takiej ilości, aby wystarczała do strącenia żelaza i ołowiu wraz z całą ilością lub częścią srebra i miedzi. Po opadnięciu nieroztopionego stopu ziarnistego, odcedza się chlorek cynku płynący po wierzchu i poddaje go elektrolizie, w temperaturze od 400° do 450°C w elektrolizatorze wieloogniowym, celem otrzymania cynku w sposób podany poprzednio. Ziarnisty stop otrzymany przemyna się małą ilością wody, celem usunięcia zawartości chlorku cynku, poczem stop ten można już roztopić, celem otrzymania ołowiu, srebra i innych metali w nim zawartych. Chlor uwolniony podczas elektrolizy używa się ponownie okresowo do chlorowania dalszych porcji koncentratów.

Najlepiej jest skraplać siarkę lotną, usuniętą z koncentratu podczas chlorowania, na powierzchni mocnego roztworu

chlorku cynku, posiadającego ciężar gatunkowy wynoszący około 2,2 i utrzymywanego w temperaturze około 130°C. Pewna ilość chlorku metalicznego (mianowicie chlorku cynku) oddestylowana wraz z siarką rozpuszcza się w roztworze, a siarka skroplona pozostaje w postaci warstwy płynącej po powierzchni, usuwanej ciągle w pewnych odstępach czasu. Co pewien czas, niektóre części stężonego roztworu surowego chlorku cynku odciąga się ze skraplacza i wprowadza na ich miejsce nieco słabszy roztwór surowego chlorku cynku, otrzymany przy przemycaniu stopu ziarnistego, z którego odcedzony został w sposób opisany powyżej roztopiony chlorek cynku. Części stężonego roztworu surowego chlorku cynku odciągnięte ze skraplacza miesza się z koncentratami jeszcze przed załadowaniem ich do konwertora, a otrzymaną masę suszy się, ogrzewając ją w odpowiednim młynku lub mieszarce do 150°C. Całą ilość wody usuwa się przytem z łatwością bez spowodowania rozkładu chlorku cynku, otrzymując ziarnisty produkt wolny od pyłu i nadający się dobrze do chlorowania w konwertorze. Ilość chlorku cynku wymytego ze stopu ziarnistego, po odcedzeniu w sposób wymieniony, jest znaczną, lecz nie jest straconą, gdyż powraca przez skraplacz siarki i suszarkę do konwertora tak, że w rzeczywistości krąży bezustannie podczas wykonywania procesu.

Na załączonym rysunku przedstawiony jest schematycznie sposób przerabiania koncentratów cynku według niniejszego przykładu.

Jeżeli surowiec zawiera ołów w ilości znacznie większej niż w koncentraty cynku wymienionych powyżej, to sposób przerabiania, w razie obecności wystarczającej ilości cynku, może być podobny do opisanego w powyższym przykładzie. Przy większej zawartości ołowiu można użyć z korzyścią do strącania ziarnistego stopu żelaza i ołowiu pewnej ilości cynku, wy-

starczącej do strącenia jedynie części ołowiu, poczem oczyszczoną stopioną mieszaninę zawierającą chlorek ołowiu i cynku można poddać elektrolizie zarówno w całości celem wytworzenia stopu, jak i cząstkowo, a w tym ostatnim wypadku poszczególne oddzielenia mogą tworzyć szeregi frakcyj opisanych poprzednio.

Ilość żelaza, miedzi i innych składników pobocznych zawartych w mieszaninie wprowadzonej do elektrolizatora nie powinna przewyższać 0,1% dla każdego ze wspomnianych składników z osobna.

Przekonano się również, że jeżeli mieszanina zawiera chlorek manganu w ilości od jednego do pięciu procent, to wówczas wpływa to dodatnio na przebieg elektrolizy, gdyż powoduje, że chlorki ołowiu i cynku stają się neutralnymi, wskutek czego nie tworzą się związki zasadowe i krzemiany tychże metali. Wobec tego, jeżeli traktowany surowiec nie zawiera manganu, to można go doń dodać w odpowiedniej postaci i w dowolnym stadium procesu.

Wynalazek obejmuje również pewną odmianę powyższego sposobu, polegającą na tem, że surowiec metalodajny (różny od rudy utlenionej lub siarczanej) chloruje się selekcyjnie zapomocą chlorku siarki w stosunkowo niskiej temperaturze, poczem całość otrzymanego produktu (zawierającego pozostałość siarki i chlorku siarki) wprowadza się do rozpuszczonego chlorku cynku w temperaturze od 400° do 450°C. Otrzymaną wówczas mieszaninę „siarko-chlorową” można następnie traktować cynkiem metalicznym, celem strącenia ołowiu i żelaza w postaci nieroztopionego stopu ziarnistego wymienionego powyżej, otrzymując topioną mieszaninę w stanie nadającym się do elektrolizy. Produkt lotny otrzymany podczas elektrolizy zawiera wówczas zarówno chlor jak i chlorek siarki. Mieszaninę siarkowo - chlorową można

również ogrzać do temperatury od 600° do 700°C, wprowadzając ją np. do mieszaniny otrzymanej poprzednio i posiadającej wspomnianą temperaturę. Następuje wtedy reakcja egzotermiczna, a siarka oddestylowuje się, pozostawiając roztwór zawierający czysty chlorek, który po uprzednim strąceniu ołowiu i żelaza zapomocą cynku poddaje się elektrolizie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przerabiania rud i podobnych surowców, zawierających siarczki cynku i ołowiu, zapomocą chlorowania, znamienny tem, że otrzymany roztwór chlorowy traktuje się cynkiem metalicznym w ilości wystarczającej do strącenia żelaza, ołowiu i składników pobocznych w postaci stopu ziarnistego, który oddziela się następnie od roztworu, poddaje następnie tenże oczyszczony roztwór elektrolizie, a ze stopu wydziela się metal lub metale oraz uwolniony z nich chlor.

2. Sposób przerabiania surowego chlorku cynku, zawierającego chlorki ołowiu, żelaza i poboczne składniki metaliczne, w celu otrzymywania oczyszczonego roztworu chlorku cynku lub chlorków cynku i ołowiu, nadających się do elektrolizy, według zastrz. 1, znamienny tem, że roztopiony chlorek surowy traktuje się w temperaturze od 400° do 450°C cynkiem metalicznym w ilości wystarczającej do strącenia żelaza wraz z ołowiem i składnikami pobocznymi w postaci stopu ziarnistego, a następnie wspomniany stop wydziela się z roztworu.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że największa zawartość żelaza w stosunku do ilości ołowiu we wspomnianym stopie ziarnistym wynosi jedną część żelaza na trzy części i jedną część ołowiu na trzy części żelaza.

4. Sposób przerabiania rud, koncen-

tratów i podobnych surowców, składających się zasadniczo z siarczków metalicznych, w których cynk jest metalem głównym, według zastrz. 1, znamieny tem, że wspomniane surowce traktuje się chlorem lub chlorkiem siarki w temperaturze od 600° do 700°C, skrapla i usuwa siarkę; następnie traktuje się otrzymany roztwór chlorowy w temperaturze od 400° do 450°C cynkiem metalicznym w ilości wystarczającej tylko do strącenia żelaza i ołowiu wraz ze srebrem i miedzią w postaci stopu ziarnistego, poczem oddziela się ten stop od roztworu i wymywa się ze stopu zawartość chlorku cynku; przyczem oczyszczony roztwór poddaje się elektrolizie przy temperaturze od 400° do 450°C i wreszcie wydziela kolejno cynk, chlor i roztwór chlorku cynku.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tem, że siarkę usuniętą podczas chlorowania skrapla się na powierzchni mocnego roztworu chlorku cynku, a rudę (koncentraty lub t. p. surowce) miesza się jeszcze przed chlorowaniem z mocnym roztworem chlorku cynku, otrzymywanym w miarę potrzeby ze skraplacza do siarki i suszy następnie otrzymaną mieszaninę, przyczem roz-

czyn otrzymany przez wymywanie chlorku cynku ze stopu ziarnistego wprowadza się do skraplacza siarki, chlor zaś uwolniony podczas elektrolizy używa się ponownie okresowo do chlorowania dalszych porcji materiału surowego.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że surowiec metalodajny chloruje się selekcyjnie zapomocą chlorku siarki w temperaturze stosunkowo niskiej, poczem całość otrzymanego produktu wprowadza się do roztworu chlorku cynku w temperaturze od 400° do 450°C, a następnie otrzymany roztwór siarkowo-chlorowy oczyszcza się zaraz lub po uprzednim przemienieniu go w roztwór chlorowy i poddaje elektrolizie.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że oczyszczony roztwór poddaje się elektrolizie frakcyjnej.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że elektrolizę przeprowadza się w elektrolizatorze wielo - ogniowym.

New Metallurgy Limited.
Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

