

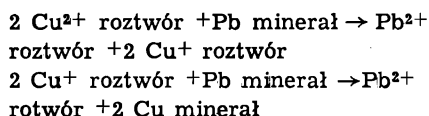


rem, zawierającym chlorek miedzi i i co najmniej jeden inny chlorek, polega na tym, że do reakcji wprowadza się ten drugi chlorek, wybrany z grupy, obejmującej chlorki miedzi, bizmutu, arsenu, antymonu i srebra, przy czym ilość chlorku wprowadzonego do reakcji jest co najmniej równa ilości stechiometrycznie potrzebnej do pełnego przeprowadzenia w roztwór ołowiu, zawartego w związku siarkowym.

Jednym z głównych zastosowań sposobu według wynalazku jest wybiórcze przeprowadzenie w roztwór zawartego w związku siarkowym ołowiu. W tym przypadku korzystnie jest stosować chlorek miedziowy lub miedziowy.

W trakcie powyższego procesu, z powodu obecności miedzi w ilości ograniczonej, przeprowadzanie ołowiu w roztwór jest wynikiem nie tylko roztwarzania jego siarczku przez chlorek miedziowy, z powstaniem chlorku ołowianego i chlorku miedziowego, lecz również wymiany między kationami miedziowymi w roztworze, a ołowiem w związku siarkowym.

Ponieważ przeprowadzanie w roztwór odbywa się za pomocą chlorku miedzi, stechiometrię określają dwie reakcje:



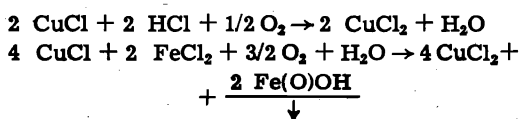
Względna ilość wprowadzonego chlorku miedzi można wyrazić następującą nierównością:

$$[\text{Cu}^{2+}] + 2[\text{Cu}^{+}] \leq [\text{Pb}^{2+}]$$

gdzie  $[\text{Cu}^{2+}]$  oznacza wyrażoną w molach ilość wprowadzonej początkowo miedzi miedziowej,  $[\text{Cu}^{+}]$  oznacza wyrażoną w molach ilość wprowadzonej początkowo miedzi miedziawej, a  $[\text{Pb}^{2+}]$  oznacza ilość początkowo obecnego w związku siarkowym ołowiu, podatnego do przejścia w roztwór.

Chlorek miedziowy może być częściowo regenerowany w roztworze ługującym lub równocześnie z przeprowadzeniem go w roztwór znanym sposobem.

Regeneracja, którą można przeprowadzać w procesie ługowania lub w osobnym reaktorze, polega na utlenianiu jonów miedziawych w obecności kwasu solnego i/lub chlorku żelazawego. Można ją przedstawić następującymi równaniami:



W przypadku regeneracji, warunki odnoszące się do ilości wprowadzonych chlorków można wyrazić w następujący sposób: ilość jonów chlorkowych obecnych początkowo w postaci chlorku miedzi, bizmutu, antymonu, arsenu, srebra, żelaza żelazawego i/lub chlorowodoru winna być mniejsza lub równa ilości jonów chlorkowych w postaci chlorku ołowiu, gdyby cały ołów zawarty w związku siarkowym miał postać chlorku ołowianego.

Sposób wybiórczego przeprowadzania w roztwór zależy od tego, czy pożądanym jest uzyskanie związku siarkowego praktycznie nie zawierającego ołowiu, czy też bezpośrednio otrzymanie możliwie najczystszej roztworu chlorku ołowiu.

W pierwszym przypadku korzystne jest prowadzenie zabiegu możliwie jak największą ilością chlorku miedzi.

Wyrażenie „równy ilości stechiometrycznej” nie musi oznaczać równości w ścisłym tego słowa znaczeniu. Pozostając w zakresie sposobu według wynalazku, można przeprowadzać ługowanie 10–20% nadmiarem chlorku miedzi, bizmutu, antymonu i/lub srebra. Wszelako 20% jest wartością maksymalną.

W drugim przypadku korzystnie jest stosować chlorek w ilości mniejszej od stechiometrycznej, a jako chlorek stosować chlorek miedziowy.

Ługowanie prowadzi się w temperaturze wyższej od pokojowej, korzystnie między 60°C a temperaturą wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

W zależności od zdolności roztwarzania, przejawianej przez wodną fazę ługującą, można chlorek ołowiu otrzymać w postaci roztworu lub w postaci pulpy.

W pierwszym przypadku dla utrzymania ołowiu w roztworze stężenie jonów chlorkowych w fazie wodnej winno być korzystnie większe niż 2, a lepiej większe niż 4 równoważniki/litr, nie licząc chlorku potrzebnego do przebiegu procesu ługowania.

Powyższe jony chlorowe mogą być wprowadzane do fazy wodnej w postaci chlorku amonu, chlorku metalu alkalicznego lub chlorku metalu ziem alkalicznych lub ogólnie w postaci chlorku metalu dysocjującego w fazie wodnej.

W drugim przypadku, chlorek ołowiu odzyskuje się w postaci pulpy. Dla osiągnięcia powyższego wystarcza, by ilość roztwarzanego ołowiu w jednostce objętości była większa od zdolności roztwarzającej roztworu ługującego.

W powyższy sposób po trawieniu uzyskuje się fazę ciekłą nasyconą chlorkiem ołowiu i ewentualnie zawierającą małą ilość chlorku cynku oraz dwie fazy stałe, jedną złożoną z chlorku ołowiu i drugą z siarczków miedzi, głównie siarczku miedziowego, siarczków metali, których chlorki zastosowano do ługowania oraz siarczków metali, które nie przereagowały z roztworem ługującym.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że pojawienie się trzeciej fazy, krystalicznego chlorku ołowiu, nie przeszkadza w reakcji ługowania. Kryształy chlorku ołowianego, bądź to o wysokim stopniu rozproszenia, bądź to dokładnie zmieszane z siarczkiem, nie przejawiają tendencji do pokrywania cząstek minerału lub koncentratu.

Główną zaletą sposobu według wynalazku, jest możliwość stosowania stężonych roztworów chlorku miedzi, o stężeniu miedzi co najmniej 30 g/litr lub 0,5 M.

W celu zapobieżenia zwiększeniu rozpuszczalności chlorku ołowiu, korzystne jest utrzymywanie stężenia wolnego jonu chlorkowego, tzn. przekraczającego konieczne do zapewnienia przebiegu ł-

gowania, do 2, krzystalnie 0,5—1,5 gramorównoważnika/litr. Jony chlorkowe mogą być wprowadzane w postaci chlorków całkowicie lub częściowo zdysocjowanych. W tym drugim przypadku, przy obliczeniu ilości wprowadzanych chlorków należy odjąć tę ich część, która nie jest zdysocjowana, a więc nie jest wolna.

Poddaną trawieniu mieszaninę substancji stałych należy przerobić w celu oddzielenia chlorku ołowiu od pozostałych siarczków. Można w tym celu zastosować metody fizyczne, stosowane w metalurgii do sporządzania koncentratów minerałów. Przykładowo można wymienić tu flotację, rozdzielanie w gęstym środowisku i odmywanie.

Inna możliwość polega na wymianie w pulpie ołowiu innym metalem, bardziej elektrododatnim niż ołów, takim jest żelazo lub cynk. Otrzymuje się wtedy ołów w postaci metalicznej, łatwiej do oddzielenia od fazy siarczkowej jednym z wyżej podanych sposobów separacji fizycznej. Pulpą może być mieszanina reakcyjna po ługowaniu lub może ona pochodzić z przeprowadzenia w pulpie placka, otrzymanego po przesączeniu mieszaniny reakcyjnej i ewentualnie przemycgo.

Trzecia możliwość polega na wprowadzeniu placka chlorku ołowiu i siarczków, otrzymanego po przesączeniu mieszaniny reakcyjnej i ewentualnie przemycgo, do roztworu zdysocjowanego chlorku metalu, rozpuszczeniu chlorku ołowiu i oddzieleniu pozostałych ciał stałych.

We wszystkich tych przypadkach korzystnie jest utrzymywać pH w zakresie 0—3.

Ługowanie można prowadzić w złożu ruchomym lub w kilku kolejnych reaktorach, przemieszczając związek siarkowy w przeciwnym kierunku do roztworu ługującego.

Wstępne kontaktowanie związku siarkowego z chlorem miedziowym lub żelazowym aktywuje minerał, tj. znacznie zwiększa szybkość i wybiórczość trawienia. Powyższy zabieg modyfikuje powierzchnię i zmienia wielkość udziału siarki w związku siarkowym, rozpuszczając część ołowiu. Tę korzystną modyfikację można również uzyskać gdy w pozostałej mieszaninie znajduje się siarka. Ponieważ chlorek miedziowy jest jednym z chlorków zdolnych do wybiórczego przeprowadzania ołowiu w roztwór, stosowanie jego jest korzystniejsze niż chlorku żelazowego.

Ługowanie za pomocą chlorku miedziowego pozwala równocześnie aktywować minerał i w sposób wybiórczy przeprowadzać go w roztwór.

Wybiórczość sposobu według wynalazku przejawia się nie tylko wobec metali mniej redukujących niż ołów takich jak bizmut, lecz również wobec metali bardziej redukujących, takich jak cynk oraz wobec metaloidów takich jak arsen, srebro, miedź i srebro należą do najszkodliwszych zanieczyszczeń ołowiu, które winny być usunięte z roztworu ołowiu, jeżeli pożądanym jest przeprowadzenie reakcji wymiany w sposób bezpośredni. Sposób według wynalazku pozwala wybiórczo ługować zawarty w związku siarkowym ołów za pomocą jego zanieczyszczeń. Z powyższego stwierdzenia wynika dalsza możliwość jego stosowania do usu-

wania z roztworów chlorku ołowiu pewnych jego zanieczyszczeń, jak np. srebro, bizmut, arsen i miedź.

Łatwość absorbowania powyższych zanieczyszczeń przez minerał zmienia się ze stężeniem jonu miedzi w oczyszczanym roztworze. Uzyskiwany stopień oczyszczenia jest wysoki. W tym zastosowaniu, ilość zawartego w mineralu ołowiu winna być wyższa od stechiometrycznie koniecznej do wytrącenia tych zanieczyszczeń w postaci siarczku. Ta technika oczyszczania dobrze nadaje się do roztworów chlorku ołowiu pochodzących z ługowania chlorkiem żelazowym.

Ołów zawarty w postaci chlorku w tak otrzymanym roztworze może być odzyskiwany znany-  
mi sposobami.

Korzystne są sposoby pozwalające uzyskiwać, bezpośrednio lub pośrednio, czynniki regenerujące chlorek miedziowy, tj. kwas solny i/lub chlorek żelazawy.

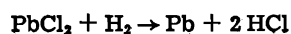
Pośród sposobów mogących dać czynniki regenerujące można wymienić wymianę z żelazem, dającą chlorek żelazawy lub cyńkiem, dającą chlorek cynku, który może być pirohydrolizowany do tlenku cynku i kwasu solnego oraz redukcję chlorku ołowiu za pomocą wodoru. W niniejszym opisie wyrażenie „wymiana” oznacza nie tylko wymianę właściwą, lecz również techniki równoważne. Jako technikę równoważną można wymienić elektroлизę na rozpuszczalnej anodzie, gdzie metalem anody jest metal różny od odzyskiwanego. Można wymienić również ogniwo typu Daniela. Proces zachodzący w tym ogniwie można rozważać jako wymianę miedzi przez cynk. W obu tych przypadkach elektrody mogą być oddzielone przepo-  
uszczalną dla jonów chlorkowych.

Metalem korzystnym w procesie wymiany ołowiu jest żelazo, zwłaszcza w postaci żelaza redukowanego.

Redukcję za pomocą wodoru można przeprowadzać techniką ogólnie stosowaną w redukcji chlorków metali wodorem, znaną jako „sposób van Arkela”. Stosować można również następującą nową technikę: otrzymany w procesie ługowania chlorek ołowiu odzyskuje się w postaci krystalicznej przez oziębianie jego roztworu. Tak otrzymany stapia się i redukuje wodorem.

Redukcję stopionego chlorku ołowiu korzystnie przeprowadza się w 700—950°C, zwłaszcza 850—950°C. Reakcję można prowadzić pod różnym ciśnieniem. Ze względów praktycznych korzystne jest ciśnienie atmosferyczne. Jako czynnik redukujący można stosować wodór w postaci czystej lub rozcieńczony gazem obojętnym, jak azot lub gazy szlachetne.

Jeden z korzystnych wariantów powyższej redukcji polega na stopnieniu chlorku ołowiu i doprowadzeniu do stopu wodoru, poprzez sondy. Ilość doprowadzanego w ciągu godziny wodoru winna być korzystnie więcej niż około dwukrotnie wyższa od stechiometrycznie koniecznej do redukcji całości chlorku ołowiu według równania:



Gaz po redukcji zawiera nieprzereagowany wodór oraz powstały w reakcji chlorowodór. Wodór można spalić dla podgrzania chlorku ołowiu. Zmieszany z wodorem chlorowodór może być oddzielony przed lub po spalaniu wodoru.

Wodór może być również zawracany do obiegu redukcji chlorku ołowiu, po oddzieleniu go od chlorowodoru, klasycznymi sposobami, jak gazowa dyfuzja lub oziębienie z absorpcją w wodzie.

Zastosowanie na skalę przemysłową wodoru do redukcji stopionego chlorku ołowiu jest zaskakujące dla fachowców i stanowi nowość szczególnie interesującą przemysł.

Obliczenia termodynamiczne wykazują bowiem, że reakcja zachodzi bardzo opornie; jak wynika z poniższych danych, zmiany potencjału termodynamicznego ( $\Delta G$ ) są, zależnie od temperatury, dodatnie lub zerowe.

| Temperatura, °C | $\Delta G$ , Kcal/mol |
|-----------------|-----------------------|
| 900             | 0                     |
| 827             | +4                    |
| 527             | +11                   |

Obliczeń zmian potencjału termodynamicznego dokonano na podstawie tablic i wykresów przedstawionych w „The thermochemical properties of the oxides, fluorides, and chlorides to 2500°K”, autor Alvin Glassner — Report ANL (Argonne National Laboratory) — 5107.

Pozostałość po ługowaniu siarczków można poddać przerobowi w celu odzyskania zawartych w niej metali nieżelaznych znanymi sposobami.

Sposób według wynalazku pozwala ulepszyć lub rozszerzyć zakres stosowania sposobów przedstawionych w powyższych opisach. Sposoby te można stosować do regeneracji chlorku miedziowego lub chlorku żelazawego, powstającego w reakcji wymiany z solami ołowiu oraz do sporządzania roztworów chlorków stosowanych w procesie ługowania.

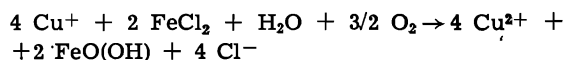
Przedstawiony opis nie ma charakteru ograniczającego. Jego celem jest zilustrowanie praktycznej realizacji sposobu według wynalazku, a należy go czytać w nawiązaniu do załączonej figury, która bardzo schematycznie przedstawia zastosowanie sposobu do przerobu związków siarkowych zawierających ołów.

Na powyższej figurze obieg ciał stałych oznaczono linią podwójną, a obieg cieczy linią pojedynczą. Związek siarkowy zawierający ołów wprowadza się do reaktora wybiórczego ługowania 1, gdzie kontaktuje się go z roztworem chlorku miedzi, którego pochodzenie podane jest dalej. Otrzymany roztwór chlorku ołowiu przekazuje się do instalacji wymiany 2, a siarczkową pozostałość do następnego reaktora ługowania 4, gdzie kontaktuje się ją z roztworem chlorku miedziowego i gdzie całość zawartych w niej metali nieżelaznych zostaje przeprowadzona w roztwór.

W instalacji wymiany 2 roztwór chlorku ołowiu kontaktuje się z ołowiem metalicznym lub z metalem bardziej redukującym niż ołów, w wyniku czego zanieczyszczenia szlachetniejsze od ołowiu wytrącają się w postaci metalicznej.

Roztwór chlorku ołowiu uchodzący z instalacji 2 przechodzi do instalacji wymiany 3, gdzie kontaktuje się go z metalem bardziej redukującym niż ołów, korzystnie z żelazem. Ołów wytrąca się w postaci metalu, a żelazo przechodzi do roztworu w postaci chlorku żelazawego.

Roztwór chlorku żelazawego wychodzący z 3 jest mieszany z roztworem chlorków metali nieżelaznych wychodzącym z 4 i wprowadzany do instalacji 5, gdzie przez przepuszczanie powietrza lub gazu zawierającego tlen dokonuje się regeneracji chlorku miedziowego, przy czym chlorek żelazawy wytrąca się w postaci getytu, w reakcji:



Do instalacji można wprowadzać dodatkową ilość chlorku żelazawego i ewentualnie kwas solny.

Tak zregenerowany roztwór chlorku miedziowego jest układem zaworów 6 rozdzielany na dwie części: pierwsza z nich jest wprowadzana do reaktora 1, w takiej ilości, by wybiórczo przeprowadzić do roztworu ołów. Druga część jest wprowadzana do reaktora 4, w celu przeprowadzenia w roztwór całości metali nieżelaznych.

Arsen oraz część bizmutu i antymonu, ewentualnie wprowadzane do roztworu, są usuwane w etapie wytrącania getytu, pierwszy w postaci arsenianu żelazowego, a pozostałe w postaci tlenochlorków ulepsza te sposoby.

Instalacjom 4 i 5 na figurze dołączonej do niniejszego opisu odpowiadają odpowiednio instalacje 2 i 6 na figurze 1 francuskiego opisu patentowego nr 74-16744 oraz instalacje A i E we francuskim opisie patentowym nr. 75-12373.

Przykład I. Ługowanie koncentratu ołowiu chlorkiem miedziowym ( $\text{CuCl}_2$ ), z rozpuszczeniem ołowiu i wytrąceniem miedzi.

W kulistej kolbie, wyposażonej w układ grzejny i chłodnicę zwrotną, podgrzewa się do 80°C 6,00 litra roztworu zawierającego 250 g/litr chlorku sodu i 9,76 g/litr miedzi w postaci chlorku miedziowego. Następnie w jednej porcji dodaje się 428,2 g dokładnie rozdrobnionego koncentratu ołowiu, zawierającego 45,1% ołowiu i 5,83% cynku, w postaci siarczków. Całość, tj. ciało stałe i ciecz, energicznie miesza się w ciągu 2 godzin. Po upływie tego czasu zawartość kolby przesącza się i sporządza bilans składników. Uzyskano wyniki przedstawione w tablicy 1, które wykazują, że możliwe jest przeprowadzenie w roztwór prawie całego ołowiu, z równoczesnym wytrąceniem miedzi w fazie stałej.

Przykład II. Wyczerpujące ługowanie pozostałości po ługowaniu z przykładu I, z odzyskaniem wytrąconej miedzi.

W szklanym reaktorze wyposażonym w chłodnicę zwrotną podgrzewa się do 80°C 2 litry roztworu chlorku miedziowego o stężeniu miedzi 9,08 g/litr. Następnie jednorazowo dodaje się 27,2 g stałej pozostałości uzyskanej w przykładzie I. Całość miesza się w ciągu 2 godzin, w którym to czasie stężenie jonu miedziawego osiąga 6,35 g/litr,

Tablica 1  
Bilans materiałowy przykładu I

| Oznaczenie                                | Waga (g)<br>lub obję-<br>tość (ml) | Zn<br>g/litr — % | Zn suma-<br>rycznie<br>g | Cu<br>g/litr — % | Cu suma-<br>rycznie<br>g | Pb<br>g/litr — % | Pb suma-<br>rycznie<br>g |
|-------------------------------------------|------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|
| początkowe stężenie ołowiu w koncentracie | 428,2                              | 5,83             | 25,0                     | 1,42             | 6,1                      | 45,1             | 193,1                    |
| roztwór wyjściowy                         | 6000                               | 0,06             | 0,36                     | 9,76             | 58,6                     | 0,02             | 0                        |
| suma materiałów wprowadzonych             |                                    | 25,36            |                          |                  | 64,7                     |                  | 193,1                    |
| roztwór końcowy                           | 5800                               | 0,72             | 4,18                     | 1,82             | 10,6                     | 31,1             | 180,4                    |
| faza stała końcowa                        | 270,7                              | 7,95             | 21,5                     | 20,6             | 55,8                     | 3,0              | 8,1                      |
| suma materiałów wyprowadzonych            |                                    | 25,68            |                          |                  | 66,4                     |                  | 188,5                    |
| wydajność rozpuszczania, %                |                                    | 16,3             |                          |                  |                          |                  | 95,7                     |

Po zakończeniu reakcji mieszaninę przesącza się i obie fazy, stałą i wodną, poddaje analizie.

Bilans materiałowy procesu przedstawiono w tablicy 2. Jak wynika z danych przedstawionych w tej tablicy, drugie ługowanie pozwala odzyskać miedź wytrąconą w pierwszym ługowaniu i przeprowadzić do roztworu znaczną część cynku i ołowiu nie rozpuszczonych w ługowaniu wybiórczym. Porównując skład chemiczny pozostałości po drugim ługowaniu z początkowym składem minerału stwierdza się, że sumaryczna wydajność rozpuszczania metali w obu ługowaniach wynosi: cynku 68,9%, ołowiu 99,7%, miedzi 45,9%. Tak więc w drugim ługowaniu następuje nie tylko pełne rozpuszczenie miedzi wytrąconej w trakcie ługowania wybiórczego lecz również odzyskanie prawie połowy miedzi początkowo obecnej w koncentracie.

Przykład III. Oczyszczanie roztworu chlorku ołowiu przez wytrącenie zanieczyszczeń.

Zabiegu dokonuje się na części roztworu uzyskanego w przykładzie I. Do 500 ml tego roztworu, utrzymywanego w 80°C, przy energicznym mieszaniu jednorazowo dodaje się 4 g ołowiu w postaci proszku. Mieszanie kontynuuje się w ciągu 70 minut, po czym mieszaninę przesącza się i poddaje analizie obie fazy.

Bilans analityczny procesu przedstawionego w tablicy 3. Jak wynika z uzyskanych danych, roztwór zostaje pozbawiony zanieczyszczeń mogących wytrącać się w reakcji wymiany łącznie z ołowiem. Zanieczyszczenia te wytrącają się z osadem wstępnym. Dotyczy to szczególnie miedzi, bizmutu i częściowo arsenu.

Przykład IV. Wytrącanie ołowiu żelazem gąbczastym, z udziałem roztworu chlorku ołowiaowego (PbCl<sub>2</sub>) w solance.

Zabieg przeprowadza się na roztworze z wytrącania wstępnego, przeprowadzonego w przykładzie III.

Tablica 2  
Bilans materiałowy przykładu II

| Oznaczenie                     | Waga (g)<br>lub obję-<br>tość (ml) | Zn<br>g/litr — % | Zn suma-<br>rycznie<br>g | Cu<br>g/litr — % | Cu suma-<br>rycznie<br>g | Pb<br>g/litr — % | Pb suma-<br>rycznie<br>g |
|--------------------------------|------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|
| roztwór wyjściowy              | 2000                               | 0,06             | 0,12                     | 9,08             | 18,16                    | 0,01             | 0                        |
| faza stała wprowadzona         | 27,2                               | 7,95             | 2,16                     | 20,6             | 5,6                      | 3,0              | 0,82                     |
| suma materiałów wprowadzonych  |                                    |                  | 2,28                     |                  | 23,76                    |                  | 0,82                     |
| roztwór końcowy                | 2000                               | 0,78             | 1,44                     | 11,54            | 23,1                     | 0,54             | 1,08                     |
| faza stała końcowa             | 17,3                               | 4,52             | 0,78                     | 1,92             | 0,33                     | 0,35             | 0,06                     |
| suma materiałów wyprowadzonych |                                    |                  | 2,22                     |                  | 23,41                    |                  | 1,14                     |

Tablica 3  
Bilans analityczny przykładu III

| Oznaczenie              | Waga (g)<br>lub obję-<br>tość (ml) | Zn<br>g/litr-% | Cu<br>g/litr-% | Pb<br>g/litr-% | As<br>g/litr-% | Bi<br>g/litr-% | Ag<br>g/litr-% | Sb<br>g/litr-% |
|-------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| roztwór wyjścio-<br>wy  | 500                                | 0,72           | 1,82           | 31,1           | 0,118          | 0,01           | 0,045          | 0,01           |
| wyjściowy pył<br>ołowiu | 4                                  |                |                | 100            |                |                |                |                |
| roztwór końcowy         | 500                                | 0,59           | 0,026          | 32,0           | 0,032          | 0,005          | 0,002          | 0,01           |

Tablica 4  
Bilans analityczny przykładu IV

| Oznaczenie                           | Waga (g)<br>objętość<br>(ml) | Zn<br>%-g/litr | Cu<br>%-g/litr | Pb<br>%-g/litr | Fe<br>%-g/litr | As<br>%-g/litr        | Bi<br>%-g/litr | Ag<br>%-g/litr | Sb<br>%-g/litr |
|--------------------------------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
| roztwór po<br>wstępnej wy-<br>mianie | 450                          | 0,59           | 0,03           | 32,0           |                | 0,032                 | 0,01           | 0,005          | 0,005          |
| żelazo gąb-<br>czaste                | 4,3                          |                |                |                | 97,0           |                       |                |                |                |
| roztwór koń-<br>cowy                 | 400                          | 0,58           | 0,04           | 9,76           | 5,94           | 0,003                 | 0,01           | 0,001          | 0,01           |
| osad końcowy                         | 11,6                         | 0,014          | 0,11           | 79,5           | 11,0           | nie<br>ozna-<br>czono | 0,02           | 0,0025         | 0,005          |

Do 420 ml roztworu dodaje się 4,3 żelaza gąbczastego, zmielonego do cząstek wielkości 80—200 mikronów. Zawartość w tym produkcie żelaza pierwiastkowego wynosi 72,4%. Operację prowadzi się w 80°C, przy energicznym mieszaniu, w ciągu 100 minut. Po przesączeniu mieszaniny obie fazy poddaje się analizie.

Bilans analityczny procesu przedstawiono w tablicy 4.

Przykład V. Rozpuszczanie ołowiu za pomocą roztworu chlorku miedziawego (CuCl).

Do cylindrycznego reaktora wprowadza się 2 litry roztworu zawierającego 16,56 g/litr jonów miedziawych i 22,1 g/litr miedzi sumarycznie. W 80°C porcjami wprowadza się do roztworu koncentrat ołowiu.

Po wprowadzeniu każdej porcji odczeka się do ustabilizowania stężenia jonów miedziawych, po czym dodaje następną porcję minerału. Postępowanie kontynuuje się aż do całkowitego zaniku jonów miedziawych. Wyniki operacji przedstawiono w tablicy 5.

Przykład VI. Wpływ temperatury: roztwarzanie minerału chlorkiem miedziawym (CuCl) w temperaturze wrzenia.

Zredukowany roztwór doprowadza się do wrze-

nia przed dodaniem minerału. Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 5 godzin.

Przykład VII. Aktywacja minerału chlorkiem miedziowym

Minerał wprawdzie poddaje się aktywacji w 80°C, roztworem chlorku miedziowego o stężeniu około 18 g miedzi w litrze, w ciągu 15 minut. Ilość wprowadzonego chlorku miedziowego jest równa 31,7% ilości stechiometrycznej, potrzebnej do przeprowadzenia w roztwór ołowiu.

Z kolei do reaktora wprowadza się roztwór CuCl w takiej objętości, by początkowo wprowadzony ołów był w nadmiarze równym 1,1 w stosunku do łącznej ilości jonów Cl<sup>-</sup> związanych z wprowadzoną miedzią.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 7.

Przykład VIII. Ługowanie w pulpie koncentratu ołowiu z Aznallcollar (Hiszpania)

1762 g koncentratu ołowiu wprowadza się do 4 litrów roztworu chlorku miedziowego o stężeniu miedzi 54 g w litrze, co odpowiada 85% ilości stechiometrycznej, potrzebnej do przeprowadzenia całości ołowiu zawartego w mineralu w chlorek ołowiawy. Po upływie 1,5 godziny mieszaninę reakcyjną przesącza się, otrzymując przesącz i placek filtracyjny, o składzie podobnym do składu minerału, jak przedstawiono w tablicy 7a.

Tablica 5  
Bilans materiałowy przykładu V

| Lp.                              | Waga (g)<br>objętość<br>(ml) | (Zn)<br>suma-<br>rycznie<br>g | (Cu)<br>g/litr-% | Cu<br>suma-<br>rycznie<br>g | (Pb)<br>g/litr-% | Pb<br>suma-<br>rycznie<br>g | (As)<br>g/litr-% | As<br>suma-<br>rycznie<br>g | (Bi)<br>g/litr-% | Bi<br>suma-<br>rycznie<br>g | (Ag)<br>g/litr-% | Ag<br>suma-<br>rycznie<br>g |
|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|
| 1. Koncentrat wyjściowy          | 410,9                        | 24,0                          | 1,42             | 5,8                         | 45,1             | 185,3                       | 0,36             | 1,5                         | 403              | 0,17                        | 738              | 0,3                         |
| 2. Roztwór wyjściowy             | 2000                         | 0,16                          | 22,1             | 44,2                        | 0,2              | 0,4                         | —                | —                           | —                | —                           | —                | —                           |
| 3. Suma materiałów wprowadzonych |                              | 24,16                         |                  | 50,0                        |                  | 185,7                       |                  | 1,5                         |                  | 0,17                        |                  | 0,3                         |
| 4. Roztwór końcowy               | 2000                         | 5,52                          | 5,28             | 10,56                       | 15,4             | 30,8                        | —                | —                           | —                | —                           | —                | —                           |
| 5. Pozostałość (wilgotna)        | 443 g                        | 18,8                          | 8,65             | 38,3                        | 35               | 155,1                       | 0,34             | 1,5                         | 384              | 0,17                        | 619              | 0,27                        |
| 6. Suma materiałów wyprawdzonych |                              | 24,32                         |                  | 48,86                       |                  | 185,9                       |                  | 1,5                         |                  | 0,17                        |                  | 0,27                        |
| 7. Wydajność rozpuszczania %     |                              | 22,3                          |                  | —                           |                  | 16,6                        |                  | 0                           |                  | 0                           |                  | 10                          |

U w a g a: rzeczywista wydajność chlorowania ołowiu jest wyższa, ponieważ część PbCl<sub>2</sub> pozostaje w fazie stałej, w wyniku przesycenia roztworu zwraca uwagę wybiórczość ługowania w stosunku do bizmutu, srebra i arsenu.

Tablica 7a

| Pierwiastek | Minerał    | Placek<br>filtracyjny | Przesącz      |
|-------------|------------|-----------------------|---------------|
| 5 ołów      | 47%        | 33,4%                 | 11,1 g/litr   |
| cynk        | 4,94%      | 3,98%                 | 1,38 g/litr   |
| miedź       | 0,96%      | 9,10%                 | < 0,02 g/litr |
| 10 żelazo   | 13,4%      | n.d.                  | 1,46 g/litr   |
| srebro      | 768 g/tona | n.d.                  | n.d.          |
| chlor       | n.d.       | 11,2%                 | n.d.          |

n.d. = nie oznaczono

Wydajność chlorku ołowiu wynosi około 80% w stosunku do minerału i 95% w stosunku do początkowo wprowadzonego chlorku miedzi, natomiast stopień rozpuszczenia cynku wynosi 6%, co wykazuje wysoką wybiórczość ługowania.

Uzyskane wyniki ilustrują możliwość chlorowania koncentratu ołowiu przy wysokim udziale fazy stałej, przy krótkim czasie prowadzenia zabiegu.

Przykład IX. Rozpuszczanie chlorku ołowiu zawartego w koncentracie chlorowania.

W reaktorze o pojemności 20 litrów doprowadza się do 90°C 20 litrów solanki z poprzednich przykładów, o składzie: NaCl 256 g/litr, Pb 4,5 g/litr, Zn 0,22 g/litr, Cu 0,24 g/litr. Z kolei dodaje się w jednej porcji 2000 g stałego homogenizatu, pochodzącego z różnych prób chlorowania. Skład produktu jest następujący: Pb 33,5%, Cl 8,73%, Zn 3,24%, Fe 9,94%, Cu 9,24%, H<sub>2</sub>O 10,0%.

Rozpuszczanie chlorku ołowiu w funkcji czasu przedstawiono w poniższej tablicy 7b.

Powyższe wyniki wykazują szybkość rozpuszczania się chlorku ołowiu, ponieważ stan równowagi

Tablica 7b

| Czas (go-<br>dzin, minut) | Zn g/litr | Cu g/litr | Pb g/litr |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 40 0,00                   | 0,22      | 0,24      | 4,5       |
| 0,05                      | 0,26      | 1,0       | 19,9      |
| 0,10                      | 0,26      | 1,0       | 23,1      |
| 0,20                      | 0,20      | 1,0       | 26,3      |
| 0,40                      | 0,28      | 1,0       | 26,6      |
| 1,30                      | 0,30      | 0,94      | 26,0      |

osiąga się w ciągu 20 minut, a stężenie równe 70% wartości równowagowej w ciągu 5 minut. Miedź wytrącona w poprzednim ługowaniu pozostaje praktycznie nierozpuszczona.

Przykład X. Rozpuszczanie pozostałości po chlorowaniu za pomocą HCl i powietrza

Operację przeprowadza się w cylindrycznym reaktorze o pojemności 20 litrów, wyposażonym w szczególny układ mieszania. Układ ten jest turbiną flotacyjną, zwykle stosowaną do wzbogacania minerałów. Turbina ta daje dokładny kontakt gazu z mieszaniną, dzięki dobremu rozproszeniu gazu i wysokiemu stopniowi recyrkulacji objętości gazu powyżej poziomu cieczy.

W takim reaktorze doprowadza się do 80°C 20 litrów roztworu o składzie: Pb < 0,2 g/litr, Cu 16,6 g/litr, Zn 41,6 g/litr, Fe 0,2 g/litr.

Tablica 6  
Bilans materiałowy przykładu VI

| Oznaczenie                        | Waga (g)<br>objętość<br>(ml) | (Zn)<br>g/litr-% | Zn suma-<br>rycznie<br>g | (Cu)<br>g/litr-% | Cu suma-<br>rycznie<br>g | (Pb)<br>g/litr-% | Pb suma-<br>rycznie<br>g |
|-----------------------------------|------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|
| roztwór wyjścio-<br>wy            | 500                          | 0,04             | 0,02                     | 17,9             | 8,95                     | 50,02            | 0                        |
| świeży koncentrat                 | 32,3                         | 5,83             | 1,58                     | 1,42             | 0,46                     | 45,10            | 14,57                    |
| suma materiałów<br>wprowadzonych  |                              |                  | 1,90                     |                  | 9,41                     |                  | 14,57                    |
| roztwór końcowy                   | 500                          | 1,12             | 0,56                     | 12,88            | 6,44                     | 10,52            | 5,26                     |
| pozostałość (waga<br>oznaczona)   | 26                           | 5,15             | 1,34                     | 12,7             | 3,30                     | 30,4             | 7,90                     |
| suma materiałów<br>wyprowadzonych |                              | 1,90             |                          |                  | 9,74                     |                  | 13,16                    |
| wydajność rozpu-<br>szczania, %   |                              |                  | 29,5                     |                  |                          |                  | 40,0                     |

Tablica 7  
Bilans materiałowy przykładu VII

| Oznaczenie                        | Waga (g)<br>objętość<br>(ml) | (Zn)<br>g/litr-% | Zn suma-<br>rycznie<br>g | (Cu)<br>g/litr-% | Cu suma-<br>rycznie<br>g | (Pb)<br>g/litr-% | Pb suma-<br>rycznie<br>g |
|-----------------------------------|------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|
| roztwór aktyw-<br>ujący           | 90                           | —                | —                        | 18,5             | 1,67                     | —                | —                        |
| roztwór trawiący                  | 410                          | 0,12             | 0,05                     | 22,3             | 9,14                     | 0,02             | 0                        |
| świeży koncentrat                 | 38                           | 5,83             | 2,22                     | 1,42             | 0,54                     | 45,10            | 17,12                    |
| suma materiałów<br>wprowadzonych  | —                            | —                | 2,27                     | —                | 11,35                    | —                | 17,12                    |
| roztwór końcowy                   | 480                          | 0,82             | 0,39                     | 8,6              | 4,13                     | 18,9             | 9,07                     |
| pozostałość                       | 30,2                         | 5,85             | 1,77                     | 16,4             | 4,95                     | 24,9             | 7,52                     |
| suma materiałów<br>wyprowadzonych | —                            | —                | 2,16                     | —                | 9,08                     | —                | 16,59                    |
| wydajność (%)                     | —                            | —                | 18,1                     | —                | —                        | —                | 54,7                     |

Tablica 8  
Skład roztworu i kryształów w przykładzie XI

| Oznaczenie                 | Waga<br>lub<br>objętość | Pb<br>%-g/litr | Cu<br>%-g/litr | Fe<br>%-g/litr | Zn<br>%-g/litr | Bi<br>%-g/litr | Ag<br>%-g/litr | Sb<br>%-g/litr | As<br>%-g/litr | Sn<br>%-g/litr |
|----------------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| roztwór<br>początko-<br>wy | 13,5 kg                 | 23,2           | 2,02           | 0,22           | 1,32           | 0,028          | 0,044          | 0,034          | 0,02           | 0,003          |
| kryształy                  | 850 li-<br>trów         | 74,4           | 0,015          | 0,07           | 0,005          | 0,009          | 0,002          | 0,02           | 0,01           | 0,012          |

Z kolei wprowadza się w jednej porcji 1100 g minerału poddanego dwóm kolejnym operacjom ługowania i rozpuszczania  $PbCl_2$ , z dekantacją roztworu. Produkt ma następujący skład: Pb 2, 61%, Cu 18,7%, Zn 6,84%, Fe 19,2%,  $H_2O$  10%.

Do mieszaniny wprowadza się sprężone powietrze z szybkością 1240 litrów na godzinę. Po 10,5 godzinach prowadzenia procesu przeprowadza się wodą destylowaną, stała pozostałość waży 764 g oddzielenie ciała stałego od cieczy. Po przemyciu

i ma następujący skład: Pb 0,45%, Cu 0,99%, Zn 1,75%,  $H_2O$  16,6%.

Obliczony na podstawie tego składu stopień rozpuszczenia pierwiastków początkowo obecnych w fazie stałej jest następujący: Pb 88,0%, Cu 96,3%, Zn 82,2%.

Jak wynika z powyższego, możliwe jest odzyskanie miedzi wytrąconej w etapie chlorowania, z dobrą wydajnością i przy zapewnieniu odzyskania pozostałego Pb i Zn.



**Przykład XI.** Usuwanie zanieczyszczeń towarzyszących ołowiu, w drodze krystalizacji chlorku ołowiu.

Celem powyższego przykładu jest wykazanie, jaką czystość może osiągnąć chlorek ołowiu przez krystalizację.

Roztwór zanieczyszczonego chlorku ołowiu przesącza się i pozostawia w spoczynku w ciągu 48 godzin. Temperatura początkowa i końcowa roztworu wynosi odpowiednio 85 i 16°C. Otrzymane kryształy odsącza się. Skład chemiczny początkowego roztworu i otrzymanych kryształów przedstawiają się następująco (tablica 8).

Uzyskana czystość jest rzędu 99,9%.

Sposób prowadzenia prób w przykładach XII, XIII i XIV

W kwarcowej rurze stapia się 80 g lekko wilgotnego chlorku ołowiu, zawierającego ołów metaliczny w ilości 56 g. Przez stop za pomocą kwarcowego przewodu przepuszcza się wodór. Przed redukcją wysokość warstwy stopionego chlorku wynosi około 5 cm.

Parametry operacyjne i wyniki prób zestawiono poniżej.

**Przykład XII.**

|                                     |                      |
|-------------------------------------|----------------------|
| temperatura                         | 800°C                |
| czas trwania operacji               | 1 godzina            |
| szybkość doprowadzania wodoru       | 30 litrów na godzinę |
| waga pozostałego żuźla ( $PbCl_2$ ) | 0 g                  |
| waga zredukowanego ołowiu           | 56 g                 |
| wydajność                           | 100%                 |

Identyczny wynik uzyskuje się zastępując wodór mieszaniną wodoru z azotem o 50% zawartości wodoru, przy szybkości przepuszczania mieszaniny 30 litrów na godzinę, czasie reakcji przedłużonym do 2 godzin i przy nie zmienionych pozostałych parametrach procesu.

**Przykład XIII.**

|                                     |                      |
|-------------------------------------|----------------------|
| temperatura                         | 800°C                |
| czas trwania operacji               | 1 godzina            |
| szybkość doprowadzania wodoru       | 15 litrów na godzinę |
| waga pozostałego żuźla ( $PbCl_2$ ) | 31 g                 |
| waga zredukowanego ołowiu           | 35 g                 |
| wydajność                           | 64%                  |

**Przykład XIV.**

|                                     |                      |
|-------------------------------------|----------------------|
| temperatura                         | 700°C                |
| czas trwania operacji               | 1 godzina            |
| szybkość doprowadzania wodoru       | 30 litrów na godzinę |
| waga pozostałego żuźla ( $PbCl_2$ ) | 36 g                 |
| waga zredukowanego ołowiu           | 28 g                 |
| wydajność                           | 52%                  |

Czystość otrzymanego ołowiu przekracza 99,99%. Zawartość zanieczyszczeń przedstawia się następująco:

|              |                               |
|--------------|-------------------------------|
| arsen        | 60 g/tona                     |
| antymon (Sb) | 30 —"                         |
| miedź (Cu)   | 2 —"                          |
| cyna (Sn)    | 2 —"                          |
| srebro (Ag)  | ślady (granica wykrywalności) |
| bismut (Bi)  | —"                            |
| cynk (Zn)    | —"                            |

**Przykład XV.** Oczyszczanie roztworu chlorku ołowiu

W dwóch pracujących współprądowo reaktorach o pojemności po 20 litrów, roztwór chlorku ołowiu kontaktuje się w sposób ciągły ze świeżym minerałem. Warunki operacyjne są następujące:

|                                                                |                   |
|----------------------------------------------------------------|-------------------|
| średnia granulometria koncentratu                              | 200 mikronów      |
| ilość doprowadzanego koncentratu                               | 788 g/godzina     |
| ilość doprowadzanego zanieczyszczonego roztworu chlorku ołowiu | 20 litrów/godzina |
| temperatura                                                    | 90°C              |
| czas rezydencji                                                | 2 godziny         |

Skład wyjściowego koncentratu, roztworu zanieczyszczonego, roztworu oczyszczonego i pozostałości przedstawiono w tablicy 9.

Jak wynika z powyższych danych, możliwe jest oczyszczenie roztworu chlorku ołowiu przez kontaktowanie z minerałem lub koncentratem zawierającym galenę. Otrzymany stopień czystości umożliwia bezpośrednią elektrolizę (na anodzie rozpuszczalnej lub nierozpuszczalnej) roztworu chlorku ołowiu, z odzyskaniem ołowiu w postaci metalicznej. Należy również zauważyć, że chlorek żelazawy nie przeszkadza w oczyszczaniu chlorku rozpuszczonego w stężonym roztworze chlorku (powyżej 2 N).

Tablica 9  
Skład roztworów i faz stałych w przykładzie XV

|              | Skład koncentratu % | Skład roztworu zanieczyszczonego g/litr | Skład roztworu oczyszczonego g/litr | Skład pozostałości % |
|--------------|---------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| ołów (Pb)    | 64,3                | 13,7                                    | 28,3                                | 25,2                 |
| cynk (Zn)    | 4,48                | 6,3                                     | 6,9                                 | 6,4                  |
| miedź (Cu)   | 0,42                | 4,0                                     | 0,00153                             | 97,9                 |
| żelazo (Fe)  | 4,83                | 1,0                                     | 3,1                                 | 6,9                  |
| srebro       | 0,0819              | 0,04                                    | 0,002                               | 0,34                 |
| siarka (S)   | 18,0                | —                                       | —                                   | 27,0                 |
| bismut (Bi)  | 0,030               | 0,02                                    | 0,006                               | 0,14                 |
| arsen (As)   | 0,090               | 0,034                                   | 0,002                               | 0,14                 |
| antymon (Sb) | 0,31                | 0,018                                   | 0,002                               | 0,52                 |
| chlorek sodu | —                   | 250                                     | 250                                 | —                    |

1. Hydrometalurgiczny sposób przerobu związku siarkowego zawierającego ołów i metal wybrany z grupy obejmującej miedź, bizmut, srebro, arsen, antymon i żelazo przez kontaktowanie z roztworem zawierającym chlorek miedziowy i co najmniej jeden inny chlorek, **znamienny tym**, że do reakcji wprowadza się drugi chlorek, wybrany z grupy obejmującej chlorki miedzi, bizmutu, arsenu, antymonu i srebra, przy czym ilość chlorku wprowadzonego do reakcji jest co najmniej równa ilości stechiometrycznie potrzebnej do pełnego przeprowadzenia w roztwór ołowiu zawartego w związku siarkowym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór w zakresie od 60°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wodny roztwór zawiera jony chlorkowe w stężeniu co najmniej 4 gramorównoważniki w litrze.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jony chlorkowe wprowadza się do roztworu wodnego przez dodanie co najmniej jednego chlorku wybranego z grupy obejmującej chlorek amonu, chlorki metali alkalicznych i chlorki metali ziem alkalicznych.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że pH wodnego roztworu wynosi 0 do 3.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed kontaktowaniem związek siarkowy aktywuje się chlorkiem żelazowym lub chlorkiem miedziowym.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymany w wyniku kontaktowania roztwór chlorku ołowiu oczyszcza się przez kontaktowanie z metalicznym ołowiem.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ołów przechodzący do roztworu chlorku ołowiu w wyniku kontaktowania odzyskuje się przez wymianę z metalem mniej szlachetnym niż ołów.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że wymianę prowadzi się w drodze elektrolizy, stosując jako anodę metal mniej szlachetny niż ołów.

10. Sposób według zastrz. 8 albo 9, **znamienny tym**, że jako metal mniej szlachetny niż ołów stosuje się cynk.

11. Sposób według zastrz. 8 albo 9, **znamienny tym**, że jako metal mniej szlachetny niż ołów stosuje się żelazo.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawarty w wodnym roztworze chlorek miedziowy, regeneruje się za pomocą czynnika regenerującego i powietrza.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako czynnik regenerujący stosuje się chlorek żelazawy, powstający w wymianie ołowiu przez żelazo.

14. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że ilość zawartego w jednostce objętości, ulegającego trawieniu ołowiu jest większa od zdolności roztwórczej wodnego roztworu trawiącego.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stężenie miedzi w wodnym roztworze jest co najmniej równa 30 g/litr.

16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że stężenie wolnego jonu chlorkowego jest co najmniej równe 2 gramorównoważniki/litr.

17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stałą mieszaninę chlorku ołowiu i siarczków, otrzymaną po przesączeniu mieszaniny reakcyjnej, poddaje się fizycznej obróbce, oddziałującej chlorku ołowiu od siarczków.

18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pulpę otrzymaną po kontaktowaniu z wodnym roztworem trawiącym poddaje się reakcji wymiany z metalem wybranym z grupy obejmującej żelazo i cynk.

19. Sposób według zastrz. 17 albo 18, **znamienny tym**, że mieszaninę chlorku ołowiu i siarczków, otrzymaną po przesączeniu mieszaniny reakcyjnej, ponownie przeprowadza się w pulpę i poddaje reakcji wymiany z metalem wybranym z grupy obejmującej żelazo i cynk.

20. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że otrzymane po wymianie metaliczny ołów oddziela się od siarczków przez separację.

21. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że stałą mieszaninę, otrzymaną po przesączeniu mieszaniny reakcyjnej poddaje się działaniu roztworu zdysocjowanych chlorków metali, otrzymując roztwór chlorku ołowiu i fazę stałą złożoną z siarczków.

22. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wprowadzony do roztworu ołów odzyskuje się w postaci krystalicznego chlorku ołowiu, a chlorek stapia się i redukuje wodorem.

23. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że redukcję przeprowadza się w temperaturze 850—950°C.

24. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że wodór rozcieńcza się gazem obojętnym.

25. Sposób według zastrz. 24, **znamienny tym**, że wodór wprowadza się do stopionego chlorku ołowiu.

26. Sposób według zastrz. 27, **znamienny tym**, że ilość wprowadzanego w ciągu godziny wodoru jest co najmniej równa dwukrotnej ilości stechiometrycznej, koniecznej do pełnej redukcji chlorku ołowiu.

27. Sposób według zastrz. 26, **znamienny tym**, że zawarty w uchodzącym z redukcji gazie wodór oddziela się od chlorowodoru i zawraca do redukcji chlorku ołowiu, a chlorowodór zawraca się do operacji przeprowadzania ołowiu w roztwór.

28. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór chlorku ołowiu, otrzymany po kontaktowaniu ze związkiem siarkowym, zawierającym ołów i ewentualnie inne metale nieżelazne, poddaje się elektrolizie, otrzymując metaliczny ołów,

