

Warszawa, 12 września 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C226 1/08²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23375.

Kl. 40 a, ~~2/40~~

Hughes-Mitchell Processes, Incorporated
(Denver, Colorado, Stany Zjednoczone Ameryki).

1/08

Sposób otrzymywania wartościowych składników rud.

Zgłoszono 20 grudnia 1933 r.

Udzielono 18 czerwca 1936 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy obróbki rozmaitych rud zwykłych lub złożonych, a zwłaszcza rud siarczkowych albo zawierających znaczną ilość krzemianów lub innych materiałów, skłonnych do topnienia lub spiekania się podczas prażenia rudy.

Rudy, zawierające wartościowe metale takie, jak cynk, ołów, miedź, srebro, złoto, mangan, cyna, żelazo, antymon, nikiel, kadm, cez, lit, chrom, cyrkon i inne, występują w przyrodzie w postaci siarczków, siarczanów, tlenków, krzemianów i węglanów, a często w postaci złożonych mieszanin kryształów, pomieszanych ze sobą oraz z dużymi ilościami niepożądanych zanieczyszczeń takich, jak piryt, oraz porzerastałych skałą lub złożem z kwarcu

i różnych krzemianów. Ta złożona budowa utrudnia lub podraża wydzielanie cennych składników z takich rud i w tym przypadku właśnie ma zastosowanie sposób według wynalazku.

Zwykłe procesy prażenia w celu usunięcia siarki z rudy siarkowej prowadzą do otrzymania twardej, zwartej, zasadniczo nieporowatej i szklistej lub żuźlowej mieszaniny, którą trudno traktować gazowymi lub ciekłymi odczynnikami chemicznymi. Metody, stosowane dotychczas, nie są odpowiednie do obróbki siarczków metali, które podczas prażenia przechodzą zarówno w siarczany, jak i w tlenki. Aby otrzymać taki metal jedynie w postaci tlenku, niezbędne było dotychczas stosowanie prażenia materiału w wysokiej tempera-

urze oraz w warunkach, sprzyjających spiekaniu się lub stapianiu masy w ciała szkliste lub żuźlowate, co utrudniało obróbkę produktu odczynnikami gazowymi lub ciekłymi oraz otrzymywanie żadanego metalu z dużą wydajnością. Prócz tego obecność rodnika siarczanowego w takim produkcie wyprażonym przeszkadzała otrzymywaniu takiej rudy wyłącznie w postaci chlorku przez chlorowanie. Niektóre metale łatwo również tracono w procesach prażenia. Srebro podczas prażenia rudy wykazuje skłonność do wytwarzania kuleczek bądźto w postaci metalicznej, bądź też w postaci tlenku srebra, oraz skłonność do stapiania się z innymi metalami, zawartymi w rudzie, poczem niełatwo jest je odzyskać przez chlorowanie lub zapomocą innych metod.

Głównym celem niniejszego wynalazku jest usunięcie tych niedogodności oraz sposób prażenia rudy, służący do wytworzenia porowatego i proszkowatego produktu, łatwo przepuszczającego odczynniki gazowe lub ciekłe w celu rozpuszczenia lub nadania rozpuszczalności związkom pożądanym metali. Dalszym celem niniejszego wynalazku jest prażenie rozmaitych siarczkowych rud w taki sposób, żeby otrzymywać metal w postaci tlenku metalu, niezanieczyszczonego jego siarczanem, oraz dużą wydajność takich metali jak srebro, niełatwych do otrzymywania przez zwykłe prażenie. Dalszą cechą wynalazku jest prażenie rudy w stosunkowo niskiej temperaturze, a najlepiej w takiej, w jakiej ruda siarczkowa, gdy raz zostanie zapalona, spala się samorzutnie.

Zgodnie z wynalazkiem zaleca się prażyć taką rudę w obecności materiału, zawierającego siarkę, oraz związku wapniowca, zdolnych do reakcji oraz użytych w odpowiednich ilościach, w celu wytworzenia siarczanu wapniowca, rozproszonego w produkcie wyprażonym. Składniki te tak się dobiera, żeby dostateczna ilość ma-

terjału wapniowcowego znajdowała się w ścisłym zetknięciu z rudą i to najlepiej w postaci mialko rozdrobnionej i proszkowatej, aby zapewnić wytworzenie się produktu wyprażonego nie w postaci twardej, zwartej, szklistej lub spieczonej, lecz w postaci mialkiego materiału porowatego, mogącego zasadniczo całkowicie podlegać działaniu rozmaitych odczynników ciekłych lub gazowych takich, jak chlorowódór i chlor oraz gazowe tlenki siarki, lub żądanych odczynników ciekłych. Jeśli prażony produkt zawiera 5% lub więcej siarczanu wapniowca, to ilość ta wystarcza przy obróbce zwykłych rud, zawierających siarczki cynku, miedzi, ołowiu, żelaza i t. d. Jeśli ruda jest siarczkiem, to rodnik siarczanowy, potrzebny do wytworzenia siarczanu wapniowca, może pochodzić z tego siarczku, to jest można rodnik ten wytworzyć przez prażenie rudy siarczkowej w nadmiarze powietrza w warunkach, prowadzących do wytworzenia trójtlenku siarki.

Dalszą cechą niniejszego wynalazku stanowi prażenie rudy siarczkowej, zawierającej siarczki metali, skłonnych do wytwarzania siarczanów lub tlenków, ze związkiem wapniowca takim, jak tlenek, wodorotlenek lub węglan wapnia, baru, strontu lub magnezu, zdolnym do związania istniejącego rodnika siarczanowego i zapobieżenia tworzeniu się siarczanu żadanego metalu i użytym w ilości dostatecznej do tej reakcji. A więc np. tlenek wapnia szybciej zwiąże się z trójtlenkiem siarki, niż tlenek cynku, wobec czego tlenek cynku nie wytworzy siarczanu w obecności wapna. W celu łatwego oddzielenia siarczanu wapniowca od rozpuszczalnych związków metali takich, jak chlorków lub siarczanów (mianowicie siarczanów, wytworzonych w procesie), stosuje się związki wapnia, baru i strontu, których siarczany posiadają małą rozpuszczalność i które wskutek tego służą do związania całej

ilości istniejącego rodnika siarczanowego w postaci siarczanu nierozpuszczalnego. W takim przypadku materiał wapniowcowy stosuje się w ilości, określonej zapomocą analiz rudy oraz prażonego produktu i wystarczającej do reakcji z trójtlenkiem siarki lub istniejącym rodnikiem siarczanowym, pozostającym w prażonym materiale, w odróżnieniu od gazowych tlenków siarki, uchodzących przez komin, tak, by ilość materiału wapniowcowego wystarczała do zabezpieczenia rud siarczkowych przed utlenieniem na siarczany. Siarczek ołowiu utlenia się na siarczan nawet w obecności wapna. Z drugiej strony takie metale, jak cynk, miedź i srebro, wykazują skłonność do wytwarzania tlenków lub siarczanów, lecz w obecności tlenku wapniowca, który reaguje z „rozporządzalną” resztą kwasową siarczanu metalu rudy, przechodzą w tlenki. Potrzebne ilości oznacza się na próbkach rudy, a następnie stosuje się nadmiar związku wapniowca w stosunku do ilości wyliczonej, jako równoważnik tych metali, które mogą pozostać w wyprażonym produkcie w postaci tlenków. Wyliczenia te mogą nie być dokładne i można je zmienić, jeśli w prażonym materiale znajduje się rozpuszczalny siarczan metalu z rudy. Wyprażony materiał powinien zawierać składniki zasadowe. Wytwarzanie CaSO_4 jest niezbędne, a w każdym razie związku wapniowca, rudy i odczynnika siarczanowego należy używać w takiej ilości, aby wytwarzały one ilość siarczanu wapniowcowego, dostateczną do nadania produktowi porowatości i przygotowania go w ten sposób do późniejszego procesu ługowania.

Z pośród związków wapniowcowych, które można stosować w tem początkowym stadium prażenia, zaleca się stosowanie tlenków, wodorotlenków lub węglanów wapnia, baru, strontu lub magnezu, przy czem okazało się, że można posługiwać się materiałami, znajdującymi się w przyro-

dzie i zawierającymi te metale, a więc takimi, jak wapniak, dolomit, witeryt i stroncjanit, albo produktami, otrzymanymi zapomocą odpowiedniej przeróbki tych produktów naturalnych. Chociaż zastosowanie węglanu daje korzystne warunki, dzięki wywiązywaniu gazowego dwutlenku węgla w prażonej mieszaninie, zwiększając w ten sposób jej porowatość, to jednak naogół pożądane jest stosowanie tlenków lub wodorotlenków wapniowcowych, głównie z tego powodu, że umożliwiają one przeprowadzenie reakcji w znacznie niższej temperaturze, niż temperatura rozkładu węglanu wapnia. Do obróbki niektórych rud siarczkowych temperatura podczas prażenia może być dokładnie tylko taka, aby wystarczała do spalania siarczku w celu usunięcia zeń siarki.

Rodzaj związku siarkowego, stosowanego w reakcji, zależy od rodzaju obrabianej rudy. Jeśli w rudzie brak siarki lub jeśli występuje ona w ilości niedostatecznej do powyższego celu, to można dodawać rozmaitych związków siarkowych, które ulegają utlenieniu na siarczan lub dostarczają wprost rodnika siarczanowego do związania z wapniowcem. Można np. dodawać pirytu lub siarczku żelaza, który podczas prażenia wytwarza trójtlenek siarki, albo też można stosować kwas siarkowy lub związek metalu, zawierający ion siarczanowy, np. siarczan cynku, glinu, miedzi, manganu, sodu, potasu i żelaza, a zwłaszcza siarczany metali, zawartych w rudzie, albo łatwo oddających grupy siarczane i niewpływających ujemnie na procesy, stosowane do otrzymywania cennych metalowych składników rud. Nie można stosować siarczku ołowiu lub innego metalu, który podczas procesu przede wszystkim przechodzi w postać siarczanu.

Jeśli w reakcji tej użyć, jako wapniowca, wapnia albo baru, to powstaje siarczan wapniowy lub barowy, a rodnik

siarczanowy zostaje związany w postaci nierozpuszczalnego siarczanu wapniowcowego, przechodzącego do pozostałości podczas dalszego procesu ługowania, w ciągu którego ulegają rozpuszczeniu rozpuszczalne składniki metalowe rud. Z drugiej strony siarczan magnezu jest rozpuszczalny w wodzie i w razie potrzeby można go usunąć z wyprażonego materiału przez ługowanie wodą jeszcze przed rozpuszczeniem cennych składników rudy. Siarczan strontu przechodzi obficie do pozostałości.

Proces prażenia najlepiej jest prowadzić w stosunkowo niskiej temperaturze tak, żeby krzemiany i inne składniki topliwe rudy nie stopiły się lub nie spiekły na twardą, zwartą, szklistą masę. Proces ten osłabia również wytwarzanie się żelazianów, glinianów lub krzemianów cennych metali, zawartych w rudzie; prowadzić go można również w wysokich temperaturach, przyczem obecność materiału wapniowcowego zapewnia niespiekanie się rudy do stanu, w którym stałaby się ona nieprzepuszczającą gazów lub cieczy, i zapewnia wiązanie rodnika siarczanowego na siarczan wapniowca.

Okazało się dalej, że nadawanie cząsteczkom prażonej rudy budowy porowatej można znacznie ułatwić, mieszając rudę w stanie miało rozdrobnionym ze związkiem wapniowcowym przed prażeniem rudy. Jeśli np. cząsteczki rudy miesza się z wapnem i wodą, to powstaje wodorotlenek wapnia. Jeśli mokrą zawiesinę rudy i wodorotlenku wapniowego wysuszy się, to wodorotlenek wapnia zostaje ściśle połączony z rudą i tworzy powłokę na powierzchni cząstek rudy, zapobiegając w ten sposób tworzeniu się z metali rudy siarczanów. W miarę wzrostu temperatury podczas suszenia i prażenia woda hydratacyjna lub krystalizacyjna związków wapniowcowych zostaje odpędzona. To usunięcie wody służy do otwarcia dalszych

porów i kanałów wewnątrz cząstek rudy i zwiększa w ten sposób przepuszczalność rudy w stosunku do czynników gazowych lub ługujących. Stwierdzono również, że siarczan cynkowy lub siarczany innych metali, zawarte w surowej rudzie, ulegają działaniu wodorotlenku wapniowca w mokrej zawiesinie i rodnik siarczanowy pozostaje z nich usunięty.

Aby ułatwić proces prażenia tak, żeby tlen mógł się zetknąć z całą ilością cennego metalu, zawartego w rudzie, materiał rozciera się do stanu ziarnistego lub miałkiego rozdrobnienia, a najlepiej do wielkości cząstek, zatrzymywanych na sicie o 40 oczkach w 1 cm bieżącym. Wielkość cząstek rudy można zmieniać zależnie od rodzaju prażonego produktu. Podczas procesu prażenia materiał dobrze się miesza i utrzymuje w ruchu tak, iż zostaje on dokładnie zmieszany z materiałem wapniowcowym, oraz tak, iż ruch cząstek istotnie przeszkadza ich spiekaniu się lub stopieniu ze sobą. To bezustanne mieszanie materiału łącznie z tem, że cząstki rudy w jej miało rozdrobnionej postaci są dokładnie zmieszane ze związkami wapniowcowymi, powoduje rozdzielenie się cząstek w sensie fizycznym i zapobiega ich reakcji chemicznej, prowadzącej do wytworzenia niepożądanych produktów takich, jak żelazian, żelazyn, krzemian i glinian cynku lub innych metali. Srebro wykazuje skłonność do wytwarzania kuleczek tlenku lub metalu, które się stapiają ze sobą lub reagują z innymi materiałami rudowymi. Zjawisku temu zapobiega się obecnie według wynalazku przez wytwarzanie powłoki wapiennej na cząstkach rudy i otrzymuje srebro w postaci tlenku.

Energję cieplną, potrzebną do reakcji, można otrzymać całkowicie lub częściowo z samej rudy, jeśli posiada ona dostateczną zawartość siarczku takiego, jak piryty żelazne lub siarczki cennych metali rudowych, przyczem temperaturę utrzymuje się

i reguluje odpowiednio do rodzaju żądanych produktów końcowych. Jeśli ruda nie zawiera siarki lub innego materiału palnego w ilości dostatecznej do wytworzenia tego ciepła, to do rudy tej można dodać innej rudy, zawierającej dużo siarki, albo innych materiałów, które się będą spalały, albo też można wytworzyć ciepło wyłącz-

nie lub dodatkowo zapomocą płomienia gazowego, olejowego lub innego, wprowadzonego do komory prażenia.

Jako przykład procesu, przeprowadzanego według niniejszego wynalazku, można podać obróbkę rudy złożonej o następującym składzie, ustalonym na drodze analitycznej:

Całkowita ilość siarki	<i>Fe</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>SiO₂</i>
33 : 1	30,9	0,8	0,4	15,2	1,0	0,4	2,2

Ponieważ głównym metalem cennym jest w tym przykładzie cynk, więc ilość materiału wapniowcowego takiego, jak *CaO*, oblicza się tak, żeby stanowiła równowagę cząsteczkowy cynku. Daje to teoretyczną ilość 6,5 kg *CaO* na 1,6 kg cynku, naogół jednak zaleca się stosowanie nadmiaru wapna w stosunku do powyższej ilości. Zadowolającą obróbkę wyżej opisanej rudy osiąga się, stosując 83 części rudy i 17 części tlenku wapniowego.

Surową rudę rozciera się na grube ziarna, przechodzące przez sito o 8 oczkach w 1 cm bieżącym. Ilość wapna, wyliczoną na próbkach rudy, dodaje się do tej mieszaniny i następnie rozciera, najlepiej w obecności wody, tak, żeby materiał przeprowadzić w stan mialkiego rozdrobnienia, t. j. do wielkości ziarn, przechodzących przez sito o 60 oczkach na 1 cm; następnie zawieszoną tę suszy się w odpowiednim aparacie, lecz bez wydzielania rozpuszczalnych soli z mieszaniny, a suchy materiał, zawierający cząsteczki rudy, pokryte lub ściśle zmieszane z wodorotlenkiem wapnia, jest wtedy gotowy do prażenia; najlepiej jednak rozetrzeć go do wielkości ziarn grochu lub jeszcze drobniej.

Do wykonywania procesu prażenia można stosować rozmaite typy aparatów takie, jak bębny, wytworzone z długiej rury obrotowej, pochylonej pod takim kątem, aby materiał przechodził stopniowo przez obra-

cającą się rurę z jednego jej końca na drugi, podlegając starannemu zmieszaniu lub poruszaniu zapomocą kołnierzy podnoszących, umieszczonych wewnątrz rury. W celu zapoczątkowania i przyspieszenia prażenia można doprowadzać do rury ciepło, np. zapomocą dającego się regulować płomienia gazowego lub olejowego, wprowadzanego w dolnym końcu rury, przyczem temperaturę reguluje się odpowiednio do potrzeby. Opisana ruda jest rudą samospalającą się, przyczem temperatura prażenia wynosi 550 — 700°C. Aby utlenić siarkę i metale rudowe oraz wytworzyć żądane produkty, doprowadza się dostateczny nadmiar powietrza.

Produkt wyprażony zawiera siarczan wapniowy, zmieszany ściśle z żądanym cennym metalem rudy, a zwłaszcza z tlenkami cynku, żelaza i miedzi wraz z niewielką ilością tlenku ołowiu i siarczanu ołowiu, które można traktować bezpośrednio odpowiednimi rozpuszczalnikami w celu otrzymania metalowych związków rudy albo odczynnikami gazowymi takimi, jak gazowe tlenki siarki lub gazowy chlorowódor i chlor, przetwarzającymi rudowe tlenki metali na związki rozpuszczalne, łatwo dające się wylugować z rudy i oddzielić zarówno od nierozpuszczalnego siarczanu wapniowca, jak i od złóż.

Ta metoda prażenia jest zwłaszcza odpowiednia do przygotowywania rudy

siarczkowej do chlorowania. Rudę, zawierającą np. siarczki cynku i żelaza, można wyprażyć z tlenkiem wapnia we właściwych warunkach utleniania, aby wytworzyć tlenek cynku, tlenek żelazowy i siarczan wapnia. Materiał wyprażony można następnie potraktować chlorowodorem gazowym w celu przemiany tlenku cynkowego w chlorek cynku. Wraz z chlorowodorem albo w następnym zabiegu można zastosować chlor w celu zaatakowania trudniej chlorujących się składników rudy. Żelazo można zatrzymać w zchlorowanym materiale w postaci związku nierozpuszczalnego przez ogrzanie materiału rudowego do temperatury, w której chlorek żelazowy jest nietrwały, przy jednoczesnym doprowadzeniu ilości tlenu dostatecznej do wytworzenia tlenku żelazowego. Chlorek cynku można następnie łatwo rozpuścić i oddzielić od nierozpuszczalnego tlenku żelaza, siarczanu wapniowego i złóż.

W razie potrzeby wyprażoną rudę można wylugować bezpośrednio odpowiednimi odczynnikami takimi, jak rozcieńczony kwas solny albo siarkowy, albo takimi rozpuszczalnikami, jak amoniakalny roztwór węglanu amonowego lub siarczanu. Jeżeli rudę np. wytrawia się we właściwej temperaturze węglanem amonowym, rozpuszczonym w wodorotlenku amonowym, to cynk przechodzi do roztworu w postaci soli złożonej, przypuszczalnie węglanu czteroamino-cynkowego. Miedź wydzieli się w postaci nierozpuszczalnego związku tlenowego i przejdzie do pozostałości. Po przesączeniu roztwór cynku można ogrzać w celu odpędzenia amoniaku, przyczem straci się węglan cynku. Można go następnie wyprażyć w celu wytworzenia tlenku cynkowego lub odpowiednio przerobić w inny sposób. Jeżeli miedź pozostaje w roztworze, to można roztwór np. odparować, aby ją stracić.

W zwykłych procesach stapiania stosuje się powszechnie wapno, jako topnik; do-

tychczas nie używano jednak materiałów wapniowcowych do przygotowywania rud do obróbki zapomocą procesów hydrometalurgicznych opisanego powyżej typu. Dotychczas bowiem uważano wapno za szkodliwe w takich procesach; w niniejszym wynalazku stosuje się je w celu wytworzenia proszkowatej, porowatej, wyprażonej rudy oraz utrwalenia obecnego rodnika siarczanowego w postaci nierozpuszczalnego siarczanu, poczem usuwa się go przez lugowanie lub zapomocą innej obróbki rozpuszczalnikiem, zawierającym cenne składniki metalowe rudy, przyczem w pozostałościach pozostaje nierozpuszczalny materiał wapniowcowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania wartościowych składników rud, polegający na prażeniu mieszaniny rudy z tlenkiem wapniowca, np. wapnem, w warunkach, sprzyjających utlenianiu, znamieny tem, że złożoną rudę siarczkową, zwłaszcza zawierającą cynk lub miedź, praży się z powietrzem z zastosowaniem mieszania w niskiej temperaturze, wystarczającej do spowodowania wypalenia się większej części siarki, zawartej w siarczках, miesza się z dostateczną ilością tlenku wapniowca (co najmniej 5% wagowych) w celu zapobieżenia spiekaniu się niskotopliwych składników rudy w warunkach prażenia oraz w celu wytworzenia niespieczonego ziarnistego produktu prażonego, przyczem wzmiankowany tlenek wapniowca łączy się z rozporządzalną resztą siarczanową, która w innym przypadku spowodowałaby wytworzenie się siarczanu cynku lub miedzi, poczem wyprażoną rudę traktuje się odpowiednim czynnikiem, np. gazem lub cieczą, w celu wytworzenia rozpuszczalnego związku metalu, zawartego w rudzie, wreszcie rozpuszcza się ten związek i wylugowuje go z pozostałości rudy.

2. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do rudy, zawierającej dający się utleniać metal, zwłaszcza cynk lub miedź, który normalnie przetwarza się w siarczan, jeżeli jest prażony w stosunkowo niskiej temperaturze, znamieny tem, że ruda jest prażona we wzmiankowanej niskiej temperaturze z tlenkiem wapniowca, którego ilość dobiera się tak, aby związał on zasadniczo całkowitą ilość rozporządzalnej reszty siarczanowej w celu utworzenia siarczanu wapniowca i spowodowania przetworzenia się metalu rudy w tlenek.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamieny tem, że surową rudę i tlenek wapniowca miesza się ze sobą w postaci mialko rozdrobnionej z wodą, poczem suszy się

przed procesem prażenia lub podczas tego procesu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że porowaty produkt wyprażony traktuje się gazowym czynnikiem chlorującym, np. chlorem lub gazowym chlorowodorem, w celu przetworzenia związków metali, zawartych w rudzie, np. tlenków i pozostałych w niej siarczków, w chlorki i umożliwienia przez to łatwego ich ługowania z pozostałości rudy.

Hughes - Mitchell Processes,
Incorporated.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.