

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 126491

Int. Cl. C 22 b 19/22 kl. 40a-19/22

Patentsøknad nr. 770/69 Inngitt 25.2.1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 15.9.1969

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 12.2.1973

Prioritet begjært fra: 13.3.-, 31.5.- og 9.7.-68
Australia, nr. 34922/68, 34923/68,
38593/68, 40383/68

Electrolytic Zinc Company of Australasia Limited,
390 Lonsdale Street, Melbourne, Victoria, Australia.

Oppfinnere: Ian George Matthew, 1 Lallaby Road, Moonah og
Dagwin Elsner, 18 Marieville Esplanade, begge:
Tasmania, Australia.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved utvinning av metallfor-
bindelser fra en silisiumholdig sinkmalm.

Oppfinnelsen angår en kontinuerlig hydrometallurgisk fremgangs-
måte for behandling av silisiumholdige sinkmalmer.

Med uttrykket "silisiumholdig sinkmalm" er først og fremst ment en
sinksilikatmalm, men også en sinkmalm inneholdende vesentlige mengder
oppløselig silisiumdioxyd. som er silisiumdioxyd som er oppløselig i
vandig svovelsyre under dannelse av en virkelig oppløsning eller en
kolloidal oppløsning idet det oppløselige silisiumdioxyd skriver seg
fra en del av selve den metallholdige bestanddel eller fra gangarten.
Metallholdige væsker som fås ved utlutning av en slik malm med vandig
svovelsyre, kan f.eks. inneholde 6-50 g silisiumdioxyd/liter, som
regel 10-30 g silisiumdioxyd/liter. Uttrykket "malm" skal også om-
fatte konsentrater, røstede malmer, røstede konsentrater, slagger,
rester eller andre metallholdige materialer.

Foreliggende fremgangsmåte er først og fremst anvendbar for behandling av sinkmalmer bestående av eller inneholdende willemitt, hemimorfit eller andre sinksilikatmineraler.

Den hydrometallurgiske behandling av slike malmer byr på betraktelige problemer fordi det oppløselige silisiumdioxyd uttrekkes sammen med metallforbindelser under utlutningen, og når det så gjøres forsøk på å fjerne silisiumdioxydet fra oppløsninger, utfelles dette ofte i form av et ufiltrerbart eller vanskelig filtrerbart, gelatinöst bunnfall eller en gel som trekker med seg store metallmengder i de vedheftende væsker.

Det tilveiebringes ifølge oppfinnelsen en fremgangsmåte ved utvinning av metallforbindelser fra en silisiumholdig sinkmalm hvor malmen behandles kontinuerlig og medstrøms med vandig svovelsyre ved en temperatur opp til væskens kokepunkt ved atmosfæretrykk for fremstilling av en metallholdig utlutningsvæske eller -pulp, og fremgangsmåten er særpreget ved at den omfatter et første trinn som utføres i ett eller flere kar og hvori malmen utlutes med vandig svovelsyre til en endelig pH av 1,0 - 3,5 for å fremstille en utlutningsvæske eller -pulp inneholdende oppløste sinkforbindelser og 6 - 50 g silisiumdioxyd/liter, og et annet trinn som utføres i ett eller flere kar ved en temperatur over 35°C og hvori pH til utlutningsvæsken eller -pulpen fra det første trinn heves til 4,5 - 6,0 ved anvendelse av et nøytraliseringsmiddel slik at størstedelen av utlutningsvæskens eller -pulpens silisiumdioxydinnhold omdannes til en form som gjør at det lett kan fraskilles ved filtrering.

Karene hvor fremgangsmåten utføres, er fortrinnsvis forsynt med en anordning for på egnet måte å holde utlutningsvæsken eller pulpen i bevegelse.

Behandlingen av den silisiumholdige sinkmalm kontinuerlig og medstrøms i en rekke kar skal foretas på vanlig måte, dvs. at malmen og den vandige svovelsyre begge kontinuerlig innføres i det første av en rekke kar for fremstilling av en pulp og at pulpen derefter kontinuerlig overføres fra kar til kar på vanlig måte, som f.eks. ved at den på grunn av sin egen tyngde strømmer over fra kar til kar.

Utlutningsvæskens eller pulpens pH heves i det annet trinn av behandlingen ved å tilsette den nødvendige mengde sinkmalm, sinkkonsentrat, sinkoxyd, kalsinert sinksulfid, oxydrök, kalsiumcarbonat eller et annet egnet nøytraliseringsmiddel.

Det foretrekkes i det første trinn å utlute den silisiumholdige sinkmalm med vandig svovelsyre til en endelig pH av 1,5 - 2,5, og i det annet trinn å heve utlutningsvæskens eller -pulpens pH til 4,9-5,3.

På begge fremgangsmåtetrinn kan det anvendes temperaturer opp til oppløsningens kokepunkt ved atmosfæretrykk, f.eks. en temperatur mellom omgivelsestemperaturen, f.eks. 20-30°C, og kokepunktet, fortrinnsvis mellom omgivelsestemperaturen og ca. 95°C. I visse tilfeller kan fremgangsmåten utføres uten tilførsel av varme.

Den vandige svovelsyre som er nødvendig for å behandle den silisiumholdige malm, kan f.eks. inneholde 80 - 300 g H₂SO₄/liter. Brukt elektrolytt fra en vanlig fremgangsmåte for elektrolytisk avsetning av sink, eller en slik brukt elektrolytt som er blitt gjort sterkere ved at syretapene er blitt erstattet, kan fortrinnsvis anvendes som utlutningsmiddel.

Væskens eller pulpens oppholdstid på hvert av fremgangsmåtetrinnene kan være fra 5 minutter til 24 timer, idet det foretrekkes å anvende en oppholdstid for det første trinn av 1-6 timer og en oppholdstid av 1-14 timer for det annet trinn. Disse tall er imidlertid bare nevnt som eksempler da oppholdstidene i stor utstrekning vil bestemmes av den malmtipe som behandles.

I enkelte tilfeller kan det være ønskelig å resirkulere deler av pulpen eller den fortykkede pulp fra det annet trinn til de første eller annet trinn av fremgangsmåten. På denne måte kan det oppnås en grovere silisiumdioxydutfelling som gjør det lettere å skille dette fra den metallholdige væske.

Pulpen som kommer fra det siste fremgangsmåtetrinn, inneholder suspendert, partikkelformet silisiumdioxid, og silisiumdioxidet kan lett fraskilles på vanlig måte med god virkning etterlatende en væske som kan anvendes i en vanlig elektrolysekrets for fremstilling av sink.

Det bør bemerkes at både utlutningen av metall fra malmen og omdannelsen av utlutningsoppløsningens silisiumdioxydinnhold til silisiumdioxidpartikler foregår samtidig og i varierende grad i alle kar under fremgangsmåtens utførelse.

Blymineraler er også ofte tilstede i silisiumholdige sinkmalmer, og dette kan utvinnes uten at det går ut over sinkekstraksjonsutbyttet. Det første trinn av fremgangsmåten kan således utføres slik at praktisk talt hele mengden av oppløselig silisiumdioxid i malmen vil opp-

126491

4

løses slik at en fraskillelse av en blyrik primærrest kan gjennomføres for silisiumdioxynet koaguleres i det annet trinn av fremgangsmåten. Den således erholdte blyrike primærrest er bare meget lite forurensset med silisiumdioxid og kan lett viderebehandles på vanlig måte for fremstilling av metallisk bly. På samme måte kan forbindelser av andre metaller, som wolfram, som ikke oppløses ved utlutning, fraskilles som en med disse metallforbindelser anriket primærrest for silisiumdioxynet koaguleres i det annet trinn av fremgangsmåten.

Eksempel 1

En sinksilikatmalm inneholdende 56,0 % samlet sink og 25,1 % silisiumdioxid ble behandlet ved den kontinuerlige fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen idet det som utlutningsmiddel ble anvendt en syntetisk, brukt elektrolytt fra et sinkelektrolyseanlegg og som inneholdt 52,0 g Zn/liter og 96,0 g H_2SO_4 /liter. Nærmere detaljer i forbindelse med forsøket er gitt nedenfor:

Første trinn

Det ble anvendt 126,6 g malm/liter syntetisk, brukt elektrolytt, idet pulpen strømmet over fra kar til kar. Temperaturen var $50^{\circ}C$, den endelige pH 2,1 og oppholdstiden 2 timer.

Annet trinn

Pulpen fra det første trinn ble behandlet i to undertrinn ved en temperatur av $50^{\circ}C$ og en pH av 5,3, idet pulpen strømmet over fra kar til kar. Den samlede oppholdstid var 2 timer. pH ble hevet og regulert ved tilsetning av sinkoxyd til pulpen ved begynnelsen av det annet trinn.

Prøver av pulpen fra det annet undertrinn av det annet hovedtrinn ble undersøkt for å fastslå prøvenes filtreringsegenskaper. Resultatene er angitt i den følgende tabell:

TABELL 1

Vekt av våt filterkake (g)	Filtrerings-hastighet (liter filtrat/ m^2/min)	Vektforhold mellom filterkake og malm	Prosentuell fuktighet i våt filterkake
80,1	17,44	2,10	59,4

Filtratet hadde et silisiumdioxydinnhold av 0,7 g/liter.

Filtreringshastighetene ble fastslått ved å anvende 300 ml av den uavkjölte pulp og en Buchner-trakt med en diameter 13 cm og med Balson nr. 2 filtreringspapir ved et vakuum av 508 mm Hg. Det prosentuelle fuktighetsinnhold i den våte kake var basert på den våte filterkakes vekttap ved tørking i 12 timer ved 105°C.

Det bør bemerkes at den lave vekt til den oppnådde våte filterkake skyldes den lave mengde og effektive utnyttelse av det anvendte nøytraliseringmiddel for å heve pH i det annet trinn og den lave medrivning av oppløsning i den våte filterkake.

De sterkt forbedrede filtreringsegenskaper som ble oppnådd ved å anvende foreliggende fremgangsmåte, fremgår tydelig av de angitte resultater.

Eksempel 2

En sinksilikatmalm inneholdende 32% samlet sink og 30% silisiumdioxid ble behandlet ved den foreliggende kontinuerlige fremgangsmåte, idet det som utlutningsmiddel ble anvendt en syntetisk, brukt elektrolytt fra et sinkelektrolyseanlegg og som inneholdt 50,4 g Zn/liter og 99,2 g H₂SO₄/liter. Nærmere forsøksdetaljer er angitt nedenfor:

Første trinn

Det ble utført en utlutning i to undertrinn med 209,5 g malm/liter syntetisk, brukt elektrolytt. Temperaturen var 30-35°C uten oppvarmning, den endelige pH 2,4 og oppholdstiden 2,9 timer.

Annet trinn

Pulpen fra det første trinn ble behandlet i to undertrinn ved en temperatur av 30 - 35°C uten oppvarmning og en pH av 5,3. Den samlede oppholdstid var 2,9 timer. pH ble regulert som i eksempel 1.

Prøver av pulpen fra det annet undertrinn av det annet hovedtrinn ble undersøkt for å fastslå deres filtreringsegenskaper. Resultatene er angitt i den følgende tabell:

TABELL 2

Vekt av våt filterkake (g)	Filtreringshastighet (liter filtrat/m ² /min)	Vektforhold mellom filterkake og malm	Prosentuell fuktighet i våt filterkake
88,5	3,0	1,41	46,7

Filtratet hadde et silisiumdioxydinnhold av 0,12 g/liter. Filtreringshastighetene ble bestemt som i eksempel 1.

Eksempel 3

En sinksilikatmalm inneholdende 56,0% samlet sink, 0,5% bly og 25,1% silisiumdioxid ble behandlet ved å anvende den kontinuerlige fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen, omfattende adskillelse av en blyrik primærrest etter det første hovedtrinn. Som utlutningsmiddel ble anvendt en syntetisk, brukt elektrolytt fra et sinkelektrolyseanlegg og som inneholdt 48,4 g Zn/liter og 94,8 g H₂SO₄/liter. Nærmere detaljer i forbindelse med forsøket er angitt nedenfor:

Første trinn

Det ble utført en utlutning i to undertrinn med 123,8 g malm/liter syntetisk, brukt elektrolytt. Temperaturen var 35°C, den endelige pH 2,3 og den samlede oppholdstid 3 timer. Utlutningspulpen ble filtrert, og det ble oppnådd 0,056 g av en blyrik rest pr. g malm. Den blyrike rest inneholdt 8,9% Pb og 21,6% uoppløste stoffer. Den filtrerte utlutningsvæske inneholdt 110,4 g Zn/liter, 28,0 g SiO₂/liter, 0,26 g Fe/liter og 0,2 g Al/liter.

Annet trinn

Filtratet fra det første trinn ble behandlet i to undertrinn ved en temperatur av 95°C og en pH av 5,2. Den samlede oppholdstid var 3 timer. pH ble hevet og regulert ved tilsetning av sinkoxyd.

Prøver av pulpen fra det annet undertrinn av det annet hovedtrinn ble undersøkt for å fastslå deres filtreringsegenskaper som i de foregående eksempler.

TABELL 3

Vekt av våt filterkake (g)	Filtreringshastighet (liter filtrat/m ² /min)	Vektforhold mellom filterkake og malm	Prosentuell fuktighet i våt filterkake
75,5	15,612	1,56	54,0

Filtratet hadde et silisiumdioxydinnhold av 0,04 g/liter.

Eksempel 4

En sinksilikatmalm inneholdende 41,2% samlet sink og 22,0% silisiumdioxid ble behandlet ved den kontinuerlige fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen, idet det som utlutningsmiddel ble anvendt en

syntetisk, brukt elektrolytt fra et sinkelektrolyseanlegg og som inneholdt 52,7 g Zn/liter og 94,8 g H_2SO_4 /liter. Nærmere detaljer i forbindelse med forsøket er angitt nedenfor:

Første trinn

Det ble utført en utlutning i to undertrinn med 160 g malm/liter syntetisk, brukt elektrolytt. Temperaturen var $27^{\circ}C$, den endelige pH 2,0 og oppholdstiden 2 timer.

Annet trinn

Pulpen fra det første trinn ble behandlet i to undertrinn ved en temperatur av $50^{\circ}C$ og en pH av 5,5. Den samlede oppholdstid var 3 timer. pH ble hevet og regulert ved tilsetning av kalsinert sinksulfid.

Prøver av pulpen fra det annet undertrinn av det annet hovedtrinn ble undersøkt for å fastslå deres filtreringsegenskaper. Resultatene er angitt i den følgende tabell:

TABELL 4

Vekt av våt filterkake (g)	Filtrerings-hastighet (liter filtrat/ m^2/min)	Vektforhold mellom filterkake og malm	Prosentuell fuktighet i våt filterkake
119	8,597	3,2	45

Filtratet hadde et silisiumdioxydinnhold av 0,3 g/liter.

Eksempel 5

En sinksilikatmalm inneholdende 41,2 % samlet sink, 3,2% bly og 22,0% silisiumdioxid ble behandlet ved den kontinuerlige fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen, hvor en blyrik primærrest ble utskilt etter det første trinn. Som utlutningsmiddel ble det benyttet en syntetisk, brukt elektrolytt fra et sinkelektrolyseanlegg og som inneholdt 50,6 g Zn/liter og 96,0 g H_2SO_4 /liter. Nærmere detaljer i forbindelse med forsøket er angitt nedenfor:

Første trinn

Det ble utført en utlutning i to undertrinn med 160 g malm/liter syntetisk, brukt elektrolytt. Temperaturen var $30^{\circ}C$, den endelige pH 2,0 og den samlede oppholdstid 2 timer. Utlutningspulpen ble filtrert, og det ble oppnådd 0,34 g av en blyrik rest/g malm. Den blyrike rest inneholdt 9% Pb og 17,4% uoppløste stoffer. Den filtrerte utlutningsvæske inneholdt 107,6 g Zn/liter, 24,4 g SiO_2 /liter, 12 mg Fe/liter og

126491

8

under 0,2 g Al/liter.

Annet trinn

Filtratet fra det første trinn ble behandlet i to undertrinn ved en temperatur av 95°C og en pH av 5,3. Den samlede oppholdstid var 3 timer. pH ble hevet og regulert ved tilsetning av kalsinert sink-sulfid. Forbruket av dette var 0,127 g/g malm.

Prøver av pulpen fra det annet undertrinn av det annet hovedtrinn ble undersøkt for å fastslå deres filtreringsegenskaper, og resultatene er angitt i den følgende tabell:

TABELL 5

Vekt av våt filterkake (g)	Filtrerings-hastighet (liter filtrat/m ² /min)	Vektforhold mellom filterkake og malm	Prosentuell fuktighet i våt filterkake
68,0	12,935	1,63	53

Filtratet fra det annet trinn hadde et silisiumdioxiddinnhold av 0,4 g/liter.

Innholdet av den i syre oppløselige sink i det uforbrukte, kalsinerte sinksulfid som ble anvendt for å heve og regulere pH i det annet trinn, kan gjenvinnes ved å gjenoppslutte den våte filterkake som fås ved å filtrere pulpen fra det annet trinn, i svovelsyre eller brukt elektrolytt med egnet styrke fra et sinkelektrolyseanlegg. Fortynnet svovelsyre inneholdende inntil 100 g H₂SO₄/liter vil i løpet av 0,5 time gi en utvinning av 90% eller derover av det samlede sinkinnhold i den våte filterkake. Filtratene fra denne gjenoppslutning vil inneholde mindre enn 1 g silisiumdioxid/liter. Imidlertid vil hverken det syreuopløselige sinkinnhold eller andre uopløselige metallforbindelser i det kalsinerte sinksulfid utvinnes ved den beskrevne gjenoppslutning.

Eksempel 6

En sinksilikatmalm inneholdende 41,2% samlet sink, 3,2% bly og 22,0% silisiumdioxid ble behandlet ved den kontinuerlige fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen, hvor en blyrik primærrest ble utskilt etter det første trinn. Som utlutningsmiddel ble det benyttet en syntetisk, brukt elektrolytt fra et sinkelektrolyseanlegg og som inneholdt 52,7 g Zn/liter og 94,8 g H₂SO₄/liter. Nærmere detaljer i forbindelse med

forsøket er angitt nedenfor:

Første trinn

Det ble utført en utlutning i to undertrinn med 160 g malm/liter syntetisk, brukt elektrolytt. Temperaturen var 30°C, den endelige pH 2,0 og den samlede oppholdstid 2,3 timer. Utlutningspulpen ble filtrert, og det ble oppnådd 0,3 g av en blyrik rest/g malm. Den blyrike rest inneholdt 9,3% Pb og 17% uoppløste stoffer. Den filtrerte utlutningsvæske inneholdt 101,8 g Zn/liter, 22,0 g SiO₂/liter, 0,30 g Fe/liter og 0,16 g Al/liter.

Annet trinn

Filtratet fra det første trinn ble behandlet i to undertrinn ved en temperatur av 50°C og en pH av 5,5. Den samlede oppholdstid var 2,6 timer. pH ble hevet og regulert ved tilsetning av kalcinert sinksulfid.

Prøver av pulp fra det annet undertrinn av det annet hovedtrinn ble undersøkt for å fastslå deres filtreringsegenskaper, og resultatene er gjengitt i den følgende tabell:

TABELL 6

Vekt av våt filterkake (g)	Filtrerings-hastighet (liter filtrat/m ² /min)	Vektforhold mellom filterkake og malm	Prosentuell fuktighet i våt filterkake
130	9,002	2,96	53

Filtratet fra det annet trinn hadde et silisiumdioxydinnhold av 0,35 g/liter.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved utvinning av metallforbindelser fra en silisiumholdig sinkmalm hvor malmen behandles kontinuerlig og medströms med vandig svovelsyre ved en temperatur opp til væskens kokepunkt ved atmosfæretrykk for fremstilling av en metallholdig utlutningsvæske eller -pulp, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et første trinn som utföres i ett eller flere kar og hvori malmen utlutes med vandig svovelsyre til en endelig pH av 1,0-3,5 for å fremstille en utlutningsvæske eller -pulp inneholdende opplöste sinkforbindelser og 6-50 g siliciumdioxid/liter, og et annet trinn som utföres i ett eller flere kar ved en temperatur over 35°C og hvori pH til utlutningsvæsken eller -pulpen fra det første trinn heves til 4,5 - 6,0 ved anvendelse av et nöytraliseringsmiddel slik at størstedelen av utlutningsvæskens eller -pulpens silisiumdioxidinnhold omdannes til en form som gjør at det lett kan fraskilles ved filtrering.

2. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ved avslutningen av det første trinn anvendes et undertrinn hvori det utföres en adskillelse av væske og faste stoffer for å fremstille en blyrik primærrest.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 1281031, 1281032, 2599816, 2874041, 3434798