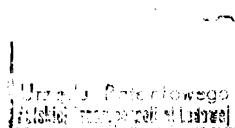


Warszawa, 7 czerwca 1934 r.

URZĄD PATENTOWY

C226 1/08



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19890.

Kl. 40 a, 2/60-

1/08

Meyer Mineral Separation Company
(Pittsburgh, Pennsylvania, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób otrzymywania cennych metali z rud i innych materiałów, zawierających te metale.

Zgłoszono 27 kwietnia 1931 r.

Udzielono 22 marca 1934 r.

Pierwszeństwo: 8 października 1930 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy obróbki rud i innych materiałów zawierających metale w celu otrzymywania zawartych w nich metali, zwłaszcza przy pomocy procesów metalurgicznych.

Celem niniejszego wynalazku jest proces chlorowania, nadający się do łatwego i ekonomicznego przeprowadzania cennych metali w stan rozpuszczalny, a zwłaszcza do przeróbki rud typu tlenkowego, np. tlenków, siarczanów, krzemianów i węglanów.

Wynalazek opiera się na stosowaniu specjalnie skutecznych warunków wprowadzania gazów reakcyjnych do rud i przetwarzania zawartych w nich cennych me-

tali w postaci, pozwalającą na łatwe i proste ich otrzymywanie. Istotą wynalazku jest przeprowadzenie metali w stan rozpuszczalny, co osiąga się przy pomocy czynnika gazowego, jeśli materiał podlegający obróbce zawiera reagujący metal w postaci o mniejszej wartościowości, jak to jest wyjaśnione bardziej szczegółowo poniżej, i jeśli materiał obrabiany zawiera ilość wilgoci podaną bardziej szczegółowo poniżej.

Jeżeli materiał zawierający reagujący materiał oraz pewną ograniczoną ilość wilgoci, która zostanie poniżej określona bardziej dokładnie, potraktować reagującym gazem w temperaturze zwykłej lub do niej zbliżonej, a następnie podnieść tę tempera-

ture powyżej 100°C, to osiąga się znaczną rozpuszczalność metali. Rozpuszczalność metali powiększa się przy wyższych temperaturach, mianowicie proces najlepiej jest prowadzić przy temperaturach leżących pomiędzy 200° — 400°C, przy jednoczesnym doprowadzaniu pewnej ilości tlenu.

Zgodnie z wynalazkiem przeprowadzanie w stan rozpuszczalny cennych metali, które pozostały nierozpuszczone, można dokonać zapomocą chloru in statu nascendi lub innego odpowiedniego chlorowca w temperaturze powyżej 400°C.

Najkorzystniejsza postać wykonania wynalazku polega na obróbce ciągłej, w sposób opisany poniżej, połączonej z przeciwnym procesem kołowym krążenia stałych ilości reagujących gazów.

Użyta w niniejszym opisie nazwa „reagujący metal” oznacza metal, zdolny do występowania w postaci związków o mniejszej lub większej jego wartościowości, np. w postaci związków „-owych” i „-awych” jak np. miedziowych i miedziawych, żelazowych i żelazawych, manganowych i manganawych. Dla większości celów żelazo jest najlepszym metalem reagującym, ponieważ zgodnie z wynalazkiem metal reagujący stosuje się w postaci o mniejszej wartościowości, więc w opisie niniejszym podano jako przykład nie ograniczający wynalazku stosowanie żelaza dwuwartościowego. Magnetyczny tlenek żelaza (tlenek żelazowo-żelazawy) uważany jest tutaj za związek żelazawy, ponieważ wykazuje podobne działanie.

Korzyści wynikające z zastosowania wynalazku niniejszego stanowią częściowo korzyści wynikające z zastosowania metalu reagującego w postaci w niższym stopniu jego utlenienia, jak wyjaśniano powyżej, i stan ten może być nazywany w celu uproszczenia opisu stanem utleniania „-awego”, ponieważ w ten sposób oznacza się niższy stopień utleniania pierwiastka, po-

siadającego dwa tlenki „awy” i „owy”. Stwierdzono, że „-awe” tlenki metali reagujących łączą się z reagującymi gazami znacznie szybciej, niż tlenki „-owe”. Tak więc w obecności wody tlenek żelazowy i chlor nie łączą się w znaczniejszej ilości na chlorek żelazowy; z drugiej strony natomiast tlenek żelazawy (lub ruda magnetyczna) w obecności wody łączy się łatwo z chlorem, wytwarzającym reagujący chlorek żelazawy. Podobnie tlenek żelazowy nie łączy się tak łatwo z kwasem solnym, siarkowym lub siarkawym w obecności wilgoci, jak tlenek żelazawy.

Dalsze korzyści, płynące z wykrycia zalet tlenków reagujących metali w postaci „-awej” wynikają z zachowania się ich związków. Związek np. „owy” reagującego metalu rozszczepia się łatwiej i w niższej temperaturze, niż „-awy” związek, a rozkład takiego związku „-owego” zmniejsza w ten sposób jego skuteczność, jako odczynnika działającego na cenne metale. Chlorek żelazowy np. rozszczepia się łatwo na tlenek żelazowy i chlorowódor przy temperaturze około 100°C. Natomiast chlorek żelazawy rozszczepia się powoli i stopniowo w obecności tlenu, poczynawszy od 250 — 500°C.

Z tych powodów tlenek żelazowy i chlorek żelazowy są niedostatecznymi odczynnikami do przeprowadzania w stan rozpuszczalny cennych metali. W przeciwieństwie do tego łatwość z jaką tlenek żelazawy wiąże chlor oraz powolny przebieg rozkładu chlorku żelazawego czynią je szczególnie skutecznymi i wydajnymi środkami reagującymi, zwłaszcza w temperaturach od 250 do 500°C. To samo dotyczy również siarczanu żelazowego i żelazawego.

Charakterystyczną cechą procesów według wynalazku jest nadmiar tlenku reagującego metalu w postaci „-awej”, aż do zakończenia okresu wytwarzania reagujących związków „-awych”. Następnie związki te ulegają rozkładowi cieplnemu na tlen-

ki „-owe” i gazy reagujące, które działają na cenne metale, np. chlorując je.

Niektóre rudy zawierają w ilościach dostatecznych żelazo podatne do przemiany na dwuwartościowe. Wszelkie korzyści z wynalazku można osiągnąć w całej pełni, dodając do materiału przeznaczonego do obróbki związki żelazawe, w celu dostarczenia mu w ten sposób całości albo części reagującego metalu. Jak wynika z dalszego opisu, można to uskutecznić, dodając do rudy tlenku żelazawego lub magnetycznego tlenku żelaza, albo też dodając chlorku żelazawego.

Za gazowe odczynniki reagujące należy uważać takie, które są zdolne do wytworzenia związków rozkładających się w cieple, z wytworzeniem gazów łatwo reagujących z cennymi metalami, tworząc rozpuszczalne ich związki. Gazami takimi są np. dwutlenek siarki, chlor i gazowy chlorek wodoru. Dla niektórych rud wystarcza zastosowanie samego chloru we wstępnym stadium obróbki, np. podczas obróbki zwilżonej rudy. W pewnych przypadkach, np. przy obróbce metali szlachetnych, pożądane wyniki można osiągnąć częstokroć traktując wilgotną rudę dwutlenkiem siarki i chlorem. W tych przypadkach ilość metalu reagującego można obniżyć do minimum.

Dotychczas chlorowanie utlenionych rud uważane było za nadzwyczajnie trudne i ekonomicznie niemożliwe. Procesy według niniejszego wynalazku nadają się specjalnie do ekonomicznej obróbki takich rud i dlatego właśnie obróbkę takich rud podano tytułem przykładów. Dalej, ponieważ niektóre rudy siarczkowe są szczególnie ogniotrwałe, to przykład ten może obejmować przypadek, gdzie oprócz tych tlenków materiał zawiera pewną ilość takiego ogniotrwałego siarczku. Materiał taki normalnie pozostałby np. z procesu prażenia rudy siarczkowej niklu i zawierałby normalnie pewne ilości żelaza. Dla zilustrowania można uważać, że żelazo zawarte jest w po-

staci siarczku, a częściowo w postaci tlenku oraz ewentualnie częściowo w postaci siarczanu. Jak wiadomo, powyższe zawsze zachodzi wtedy, gdy ruda nie została wyprażona całkowicie, a tylko niezupełnie.

Zgodnie z wynalazkiem ładunek rudy, zawierającej żelazo dwuwartościowe, wprowadza się do odpowiedniego pieca, gdzie się go praży, stopniowo zwiększając temperaturę w obecności tlenu i gazu reagującego. Jak wspomniano poprzednio, ruda w pobliżu wpustowego końca pieca zawiera korzystnie niewielką ilość wilgoci, działającej specjalnie skutecznie. Tak zwilżoną rudę dla krótkości nazwano w niniejszym opisie rudą „zwilżoną”.

Znaczy to, że w przestrzeniach między poszczególnymi cząstkami rudy nie ma cieczy i że na powierzchni poszczególnych cząstek tej rudy znajduje się zaledwie nieznaczna powłoka płynu. Taka ruda jest zaledwie wilgotna w dotknięciu oraz wymaga mocnego zgniecenia w rękę, aby się zlepić w grudkę, która z łatwością rozpada się zpowrotem. Ładunek rudy w tych warunkach zajmuje większą objętość niż ładunek rudy niezwilżonej, a także niż ruda, w której znajduje się nadmiar płynu. Luźna pulchna budowa takiej rudy sprzyja następnie przebiegowi reakcji z cennymi metalami. W razie obecności nadmiaru cieczy należy zastosować ogrzewanie, aby osiągnąć stan podobnego zwilżenia.

Do prażenia najlepiej stosować piec obrotowy bębnowy, chociaż można stosować także i stały piec z wieloma płytami prężnymi. Kryterjum w wyborze odpowiedniej aparatury stanowi możliwość równomiernego poruszania ładunku i wytworzenia odpowiednich stref temperatury.

W najodpowiedniejszej postaci wykonania procesu według wynalazku stosuje się w piecu przepływ gazów w przeciwnym kierunku do kierunku ruchu rudy, przy czym świeżo wprowadzana ruda przechodzi najpierw przez strefę w pobliżu wpu-

stu, która utrzymywana jest w takiej temperaturze, iż para z gazów piecowych zostaje tu ponad rudą skroplona. Ruda świeżo wprowadzona do pieca zawiera na początku prażenia, zgodnie z niniejszym wynalazkiem, pewną ilość wilgoci i znajduje się w stanie wilgotnym. Skoro tylko zostaną ustalone warunki robocze, to w samym piecu będzie znajdować się dostateczna ilość wilgoci, odpowiednia do celów według wynalazku, i następne ilości rudy wprowadzane mogą nie być wilgotne, a przeciwnie, mogą być suche lub prawie suche. Taka sucha ruda w strefie obok miejsca załadowania staje się wilgotna dzięki parze skroplonej, wydzielonej z rudy w ostatniej strefie. Wraz z rudą można wprowadzać niewielką ilość wilgoci, w celu uzupełnienia jej strat wynikłych podczas procesu, a także aby zapobiec rozpylaniu miazgi sproszkowanej rudy. Zwykle ruda winna zawierać 1 do 2% wilgoci.

To zwilżanie nadaje rudzie stan sprzyjający wiązaniu reagującego gazu, prowadzonego w przeciwnieprądowym strumieniu gazów. W ten sposób reagujący związek metalu, jak tlenek żelazawy, ulega działaniu chloru i chlorowodoru, uwolnionego w gorętszych następnych strefach, i przetwarza się na chlorek żelazawy.

Ze strefy wpustowej ruda wilgotna zmieniona działaniem reagującego gazu przechodzi do strefy o stopniowo wzrastającej temperaturze. Tutaj z rudy wydzielą się wilgoć w postaci pary, która wraz z gazami przepływającymi w przeciwnieprądzie działa na rudę świeżo wprowadzoną. Zwiększona temperatura powoduje również rozkład chlorku żelazawego, a rozkład ten może się zacząć już przy 80°C, przy właściwej wilgotności rudy i w obecności tlenu. Rozkład ten posuwa się stopniowo aż do temperatury powyżej 400°C. Praktyka wykazała, że do temperatury 250°C w rudzie znajduje się dostateczna ilość wilgoci do wytwarzania kwasu solnego. Naogół tem-

peratura tej strefy waha się między 80—400°C.

Chlor i chlorowódor wydzielone w ten sposób działają na cenne metale, wytwarzając chlorki. Chlorek żelazowy i podobne związki o najwyższej wartościowości metalu są o wiele mniej zdatne do tego celu. Z drugiej strony, jak wspomniano powyżej, wynalazek częściowo oparty jest na spostrzeżeniu, że o wiele lepsze wyniki otrzymuje się z zastosowania związku reagującego metalu w postaci o wartościowości niższej, a to głównie dzięki mniejszej lotności oraz dzięki powolniejszemu rozkładowi, przyczem szybkość wydzielania chloru jest taka, iż może on najenergiczniej działać na cenne metale.

Istotnie chlorowanie, osiągnięte w ten sposób, jest tak daleko posunięte, że w rudzie, po opuszczeniu tej strefy, większa część cennych metali jest schlorowana. W razie potrzeby, w celu zakończenia chlorowania, ruda przechodzi do strefy najbardziej ogrzanej, np. do 450°C, a nawet do 500° lub 550°C. Tutaj następuje rozkład haloidku, jak np. soli kuchennej, przyczem wywiązuje się działanie chlorowca „in statu nascendi”, a wysoka temperatura uzupełnia reakcję nawet z najbardziej odpornymi związkami. Taki rozkład chlorku dostarcza również chloru, potrzebnego do wytworzenia chlorków cennych metali, przyczem dostarcza się również dostateczną ilość chloru, aby prowadzić proces w sposób ciągły.

Chlorek, użyty w tej strefie, można domieszać do rudy przed wprowadzeniem jej do pieca albo można go dodawać w miejscu wprowadzania. Jego rozkład można uskutecznić za pomocą gazowych tlenków siarki, wprowadzanych do pieca zgodnie z opisaną zasadą przeciwnieprądu. Do tego celu nadają się siarczany zawarte w rudzie i wytworzone podczas prażenia wstępnego rud siarkowych. Materiały takie nazwano w niniejszym opisie składnikami siarcza-

nowemi, a działanie ich na chlorki w celu wydzielenia chlorowca jest takie samo bez względu na to, czy są one w postaci gazowej, jak np. dwutlenek siarki, czy też w postaci stałej, jak np. siarczany. Przy użyciu gazów z pieców do spalania siarki lub z procesów prażenia wprowadzony gaz winien zawierać 1 do 3% dwutlenku siarki, o ile cenne metale ma się otrzymać w postaci chlorków.

Zwykle w celu zachowania chlorków metali cennych, jako takich, pożądane jest obniżenie temperatury produktu przed wyładowaniem go z pieca. Można to uskutecznić, umieszczając nieogrzewaną albo też chłodzącą strefę w pobliżu wypustu oraz przeprowadzając gazy zawierające tlen ponad rudą w tej strefie. W większości przypadków rudę można wyładowywać z pieca przy temperaturze niższej w przybliżeniu od 300°C.

W ten sposób widocznem jest, że ruda przechodzi do kolejnych stref temperatur, stopniowo wzrastających do maksimum, przyczem w jednej z tych stref rozkład związku metalu reagującego powoduje dokładne schlorowanie cennych metali. Zarówno gaz reagujący, jak i wilgoć w postaci pary wodnej utrzymywane są stale w krążeniu poprzez piec.

Zaleca się przeciwprądowe chlorowanie rud utlenionych, przyczem gazy ze strefy temperatury wysokiej przepływają do strefy skraplania wilgoci. Ten przepływ w połączeniu z podnoszeniem temperatury powoduje stałe krążenie kołowe pary wodnej i wydzielanego chlorowca w ogrzanych strefach reakcyjnych.

W obecności wilgoci tworzy się pewna ilość kwasu solnego, który w niniejszym opisie objęty jest nazwą chloru. Chlor zużyty do wytworzenia chlorków cennych metali zastępowany jest w bardzo prosty sposób przez rozkład chlorku sodowego, dodawanego do ładunku. Obecność żelaza dwuwartościowego, zwykle w postaci tlen-

ku żelazawego lub magnetycznego tlenku żelaza, zapewnia obfite pochłanianie chloru w zimnej strefie, sąsiadującej z wpustem do rudy. Również w obecności tlenu chloru żelazawy wchodzi w reakcje chlorkowe.

Regulowanie jest tutaj łatwe, najlepiej dodawać chlorku sodowego do ładunku w ilościach w przybliżeniu chemicznie równoważnych ilościom cennych metali, przeznaczonych do chlorowania, wytwarzając w ten sposób w przybliżeniu stałą atmosferę chloru. W ładunku obecność tlenku żelazawego, w ilości co najmniej odpowiadającej (równoważnej), utrzymuje pożądany nadmiar żelaza dwuwartościowego. Zastosowanie większych ilości chlorku sodowego i tlenku żelazawego jest kwestią ekonomiczności procesu.

W piecu zużywa się pewna ilość tlenu, którego stężenie najlepiej regulować tak, żeby w wyładowywanej rudzie pozostawały małe ilości żelaza rozpuszczonego w wodzie. Jest to wskaźnikiem obecności właściwej ilości tlenu w strefie rozkładu chlorku żelazawego i zmierza do obniżenia utlenienia chlorków cennych metali. Powietrze, dostarczone w ten sposób, ochładza wychodzący produkt i zwraca ciepło do urządzenia, a prócz tego sprzyja różnym reakcjom w piecu, a także osłabia ulatnianie chlorków. Fachowcy w tej gałęzi przemysłu dobrze oceniają zmiany w regulowaniu osiągnięte w ten sposób oraz skutki zastosowania przeciwprądowego przepływu gazów w zetknięciu z rudą.

Możliwe są znaczne zmiany warunków zarówno chemicznych, jak fizycznych. Chlorowanie np. można stosować najlepiej do rud utlenionych, lecz także pewną część ładunku, a nawet cały ładunek mogą stanowić rudy siarczkowe. Prócz tego przed procesem chlorowania korzystnie jest poddawać rudy siarczkowe uprzedniej obróbce utleniającej. Również w przeciwieństwie do bardzo dobrego sposobu postępowania, tylko co opisanego, ładunek zaopa-

trzony w żelazo dwuwartościowe można przeprowadzić w stan wilgotny i w stałej lub przeciwpądowej atmosferze chloru, w obecności ograniczonej ilości tlenu, ogrzewać do temperatur podanych. Dalej niektóre rudy nie wymagają stosowania wysokich temperatur do rozkładu chloru sodowego. Również pochłanianie gazów chloru i wilgoci przez rudę można uskutecznić w osobnym aparacie, poczem tak obrobioną rudę wprowadza się następnie do ogrzanej strefy chlorującej prażaka, a otrzymane gazy pochłania się ponownie w osobnym urządzeniu.

W praktycznem wykonaniu niniejszego wynalazku możliwe jest zastosowanie szerokich granic rozmiarów poszczególnych cząstek nawet dla jednej i tej samej rudy. Dla niektórych rud, np. dla rud miedziowo-złotych wystarcza rozdrobnienie do wielkości ziarn przesiewających się przez sito wzorcowe o średnicy oczek 0,42 mm a nawet 2 mm, przyczem miał może być użyty razem z grubszymi kawałkami rudy. W innych przypadkach wyjątkowo korzystnem jest bardzo miałkie rozcieranie rudy aż do miałkości ziarn przesiewających się przez sito o średnicy oczek wynoszącej 0,105 mm a nawet 0,074 mm, lub jeszcze mniejszej. Takie rozcieranie powoduje kruszenie trudnotopliwych cząstek rudy i metalu, dzięki czemu osiąga się większą powierzchnię zewnętrzną cząstek podlegającą działaniu chemicznych reakcyj procesu.

Korzystnem jest również zastosowanie ciśnienia w gazach stykających się z rudą. Uskutecznia się to bardzo łatwo. W przypadku stosowania np. obrotowego pieca bębnowego wystarczy zmniejszyć lub całkowicie zamknąć otwory i wytworzyć ciśnienie gazów, wywiązanych podczas reakcji, albo też wdmuchiwać powietrze sprężone. Ciśnienie może wynosić w przybliżeniu 0,07 do 3,52 atm. Skuteczne jest również stosowanie naprzemian podniesienia

i spadku ciśnienia. Zastosowanie ciśnienia ułatwia wiązanie chloru przez zwilżoną rudę, zawierającą żelazo dwuwartościowe i znajdującą się w zimnej strefie wpuštowej, oraz znacznie przedłuża czas trwania rozkładu odczynników chlorkowych. Prócz tego sprzyja działaniu chloru na zawarte w rudzie trudnotopliwe związki w strefie wyższej temperatury, w której reaguje chlorek sodu i składniki siarczanowe. Zastosowanie ciśnienia podczas chlorowania jest zwłaszcza korzystne, jeśli obróbka wstępna dała produkt niedostatecznie wyprażony lub też dała cząstki rudy w postaci stopionej.

Ruda, wychodząca z obróbki, zawiera cenne metale głównie w postaci chlorków i prawie wszystko żelazo jako tlenek. Osiągalny jest przytem bardzo wysoki stopień przemiany. Ponieważ, jak zaznaczono, żelazo otrzymuje się w postaci tlenku, więc w tym szczególnym przypadku wystarczy dalej jedynie wypłókanie rudy wodą, ponieważ tlenek żelaza jest nierozpuszczalny. Obecność nadmiaru tlenu w zetknięciu z rudą, podczas jej przejścia ze strefy o najwyższej temperaturze, jest niepożądana, ponieważ sprzyja rozkładowi chlorków cennych metali. W dalszem rozwinięciu wynalazku ustalono, że niewielka ilość procentowa żelaza rozpuszczalnego w wodzie, to znaczy 0,5 lub 0,75 %, zapobiega temu niepożądanemu wtórnemu rozkładowi chloru. Zwyczajnie łatwym sprawdzianem ilości lub stanu tlenu jest doprowadzanie go dopóty, dopóki badanie produktu wykazuje rozpuszczalne żelazo w rudzie wydobywanej, w ilości dostatecznej, to znaczy do chwili, gdy zawartość tego żelaza nie dosięgnie 1 %.

Ciepło reakcji może być powiększane przy pomocy ciepła z innych źródeł. Można to uskutecznić, wprowadzając gazy ze spalania zewnętrznego materiałów węglowych. W niektórych przypadkach korzystne jest ogrzewanie pośrednie. Część pieca

np. może być otoczona płaszczem, przez który przeprowadza się parę lub gorące gazy prażenia lub inne gazy piecowe. Gaz ogrzewający należy doprowadzać najlepiej do strefy ładunku o niewyższej temperaturze, natomiast chłodzenie uskutecznia się w pobliżu wyładowania rudy.

Zgodnie z wynalazkiem można całkowicie lub częściowo usunąć wprowadzanie soli kuchennej lub równoważnej soli chlorowca, wprowadzając zato chlorek żelazawy. Albo też świeżą rudę, zawierającą żelazo dwuwartościowe, można zwilżać cieczą, przyczem wraz z cieczą mogą się znajdować odpowiednie ilości chloru, służące do podtrzymania procesu.

Zamiast stosować niniejszy wynalazek przede wszystkim do otrzymywania metali cennych w postaci łatwo rozpuszczalnej, możnaby również stosować go do otrzymywania rud do pewnych specjalnych celów. Nisko topliwe rudy żelazne można np. chlorować w celu nadania rozpuszczenia zanieczyszczeń, po wypłókanii których otrzymuje się sproszkowaną czystą rudę żelazną, gotową do zwykłej obróbki. W tym przypadku głównym celem jest wzbogacenie rudy żelaznej małoprocentowej. W niektórych przypadkach metale cenne można odzyskiwać w postaci lotnej. Można np. wydzielać srebro w postaci lotnej na końcu wyładowczych rudy. Albo też zmieniać postępowanie w celu otrzymania arsenu w postaci gazu uchodzącego przez załadowniczy dla rudy koniec urządzenia. Ulatnianie przy wypustowym końcu sprzyja zmniejszeniu strumienia powietrza albo też, w obecności chlorku i składników siarczanowych, zwiększeniu temperatury końcowej. Zwykle jednak najlepiej jest zredukować ulatnianie do minimum.

Gdy cenne metale znajdują się w dużej ilości, jak np. w niektórych koncentratkach, pożądane jest w pewnych przypadkach rozcieńczanie ładunku zapomocą materiału zawierającego mało tych metali. Mate-

riały zawierające do 10% metali cennych nie wymagają zwykle rozcieńczania. Głównym celem tego rozcieńczania jest usunięcie skawalanii nadmiernych ilości wytworzonych chlorków.

Czas trwania procesu jest zmienny, zależnie od rodzaju obrabianego materiału. Prażenie w ciągu około 4 godzin przy jednakowej szybkości poruszania rudy w piecu stanowi czas średni.

Obróbka ładunku przed prażeniem chlorującym jest rozmaita, zależnie od okoliczności, i może być poprzedzona lub niepoprzedzona ekstrakcją cennych metali. Ruda utleniona (tlenkowa) wymaga np. często tylko roztarcia w celu przygotowania jej do chlorowania. Materiały zawierające substancje rozpuszczalne, takie jak siarczany miedzi, dobrze jest przed prażeniem chlorującym uprzednio wypłókać. Ponieważ żelazo jest szczególnie skuteczne, jako metal reagujący, i zawarte jest naogół zawsze w rudzie, więc można wytwarzać żelazo dwuwartościowe, poddając rudę uprzednio obróbce redukującej. W próbach wynalazku stosowano obróbkę rudy np. niklowo-krzemianowej gazem generatorowym albo naturalnym lub dwutlenkiem siarki, ubogim w tlen, w ciągu 10 do 30 minut w temperaturze około 500°C. Albo też część ładunku może być przerobiona w powyższy sposób w celu otrzymania w niej tlenku żelazawego i dodawana następnie w miarę potrzeby do następnych ładunków, bądź też w celu wprowadzenia do nich żelaza dwuwartościowego, bądź też jako składnik rozcieńczający koncentrat i zawierający żelazo dwuwartościowe. Ten sam wynik można osiągnąć przez ogrzewanie rudy zmieszanej z materiałem węglowym, np. węglem. Celem takiej redukcji nie jest otrzymanie metalu elementarnego i, chociaż tworzy się nieco cząstek metalicznych, to jednak stają się one aktywne w procesie, jako sole metali w postaci o niższej wartościowości.

Rudy siarczkowe poddaje się korzystnie uprzedniej obróbce utleniającej. Obróbka taka znana jest w dotychczasowej praktyce, lecz najchętniej prażenie prowadzi się w taki sposób, żeby ostatecznie dało odpowiednie ilości żelaza dwuwartościowego. Można to skutecznie ograniczając znacznie doprowadzanie powietrza w ostatnim stadium prażenia. Oprócz tlenków żelaza dwuwartościowego produkt zawiera zawsze tlenki żelazowe i siarczany, a zwykle także niewielkie ilości siarczków. Takie produkty prażenia wprowadza się do obrotowego pieca bębnowego lub pieca o wielu płytach prażalnych, przyczem temperaturę powiększa się jednostajnie i stopniowo w przybliżeniu do 500°C, przy jednoczesnym ograniczaniu ilości powietrza, przepływającego przez gorącą rudę. Zabieg ten służy do obniżania temperatury i do zapewnienia obecności metalu reagującego w jego niższej wartościowości.

W pewnych przypadkach prażenie wstępne może być regulowane w taki sposób, żeby otrzymać siarczany metali cennych. Takie prażenie wstępne jest specjalnie skuteczne dla rud trudnotopliwych, jeśli przed jego zakończeniem ruda była zwilżona, a następnie ponownie wyprażona. Wytworzone siarczany można wypłukać, a pozostałość poddać prażeniu chłującymu.

Często skutecznym jest wprowadzanie dwutlenku siarki w zetknięcie z wilgotną rudą, w niektórych zaś przypadkach i stosowanie gazu chlorowcowego, np. chloru. Obróbka chlorem jest zwłaszcza skuteczna przy wydzielaniu drogich metali z otaczającej je błonki tlenków, lecz nadaje się również do wydzielania innych metali oprócz szlachetnych.

Przy zwilżaniu rudy pożądane jest dla tej obróbki wstępnej rud siarczkowych roztrącenie jej do wielkości cząstek 0,074 mm, zwłaszcza w przypadku rud o znacznej gę-

stości, jak np. cynkowych lub manganowych, albo dla rud trudno topliwych, np. zawierających siarczki tytanu albo niklu. Rudę praży się najpierw w zwykły sposób w celu usunięcia siarki, a następnie wyprażony materiał poddaje się prażeniu powtórnemu z gazami z prażnika lub dwutlenkiem siarki. Prażenie wtórne można uskutecznić w przeciwnym strumieniu gazu, korzystnie połączonym ze zwilżaniem w sposób opisany dla prażenia chlorującego. Pożądane tu jest znowu zastosowanie ciśnienia. Odpowiednie siarczowanie następuje np. w ciągu kilku minut w atmosferze dwutlenku siarki i powietrza przy temperaturze pomiędzy 100 a 475°C. Dla rudy zawierającej tlenek żelaza, przy zastosowaniu z przerwami ciśnienia powietrza od 0,07 do 3,52 atm, całkowity czas działania ciśnienia zmniejsza się o 10 do 20 razy w porównaniu z czasem dawniej potrzebnym do tego celu.

Zwłaszcza skuteczne prażenie tych rud można osiągnąć zmieniając charakter atmosfery, w zetknięciu z którą rudę siarczkuje się, utrzymując jednocześnie temperaturę poniżej rozkładu siarczanu.

Specjalnie odpowiedni proces stanowi prażenie rudy z poddawaniem jej naprzemian działaniu atmosfery dwutlenku siarki i atmosfery zawierającej tlen, lecz prawie wolnej od tlenków siarki, przyczem zmiany takie powtarza się kilkakrotnie w miarę potrzeby.

Skuteczna obróbka wstępna, poprzedzająca chlorowanie, ważna dla rud siarczkowych, polega na prażeniu rudy całkowitem lub częściowym, na usunięciu siarczku, na zwilżaniu rudy wodą i dwutlenkiem siarki oraz na następnym poddawaniu rudy prażeniu siarczującymu, jak to opisano powyżej. Podczas tej obróbki zastosowanie ciśnienia znacznie ułatwia wprowadzanie dwutlenku siarki do rudy oraz umożliwia zastosowanie niższych temperatur, a także regulowanie zawartości żelaza

dwuwartościowego oraz przygotowuje specjalnie rudę do chlorowania.

Tak samo, jak i przy chlorowaniu, tak i podczas siarczynowania na początku prażenia, metal reagujący powinien być w postaci dwuwartościowej i tak samo i tutaj normalnie powinno się znajdować żelazo dwuwartościowe albo też można je dodać.

Najodpowiedniejszym sposobem postępowania w tym stadium wstępnym jest proces podobny do procesu opisanego dla prażenia chlorującego.

Temperaturę rudy podnosi się stopniowo do około 450 lub 550°C i ogrzewa się jak do chlorowania. Regulowanie zetknięcia tlenu z rudą oraz ciśnienia, o ile to jest potrzebne, może być zgodne z postępowaniem opisanym dotychczas, przyczem korzystnie jest ograniczać zawartość tlenu, aby dla następującego potem chlorowania otrzymać żelazo dostatecznie dwuwartościowe lub inny związek metalu o niższej wartościowości. W przypadku pewnych rud, które należy poddać przejściowemu wypłókiwaniu, może się okazać korzystnym całkowite utlenienie żelaza pod koniec stadium siarczynującego, gdyż wtedy żelazo dwuwartościowe potrzebne do chlorowania dostarcza się w sposób opisany poprzednio.

Częstokroć korzystnym jest zastosowanie prażenia siarczynującego, podczas którego rudy siarczkowe zostają przeprażone lub wypalone niedostatecznie, aby umożliwić wypłókanie niektórych cennych metali przed chlorowaniem, np. siarczanu cynku i siarczanu miedzi.

Poniższe przykłady wyjaśniają zastosowanie wynalazku w różnych warunkach.

Przykład 1. Rudę siarczkową, zawierającą około 20% miedzi, 12% antymonu i 1,65 g srebra w 1 kg wraz z żelazem i innymi zwykłymi zanieczyszczeniami, roz tarto do wielkości cząstek 0,074 mm i prażono przez 3,5 godziny przy temperaturze

poniżej 475°C. Następnie rudę zwilżono wodą w celu uwodnienia soli wytworzonej podczas prażenia, poczem zakończono prażenie w tych samych warunkach temperatury. Następnie rudę roz tarto ponownie w przybliżeniu do wielkości cząstek 0,074 mm, umieszczono ją w zimnym 4% roztworze kwasu siarkowego i mieszano z powietrzem przez 6 godzin, poczem starannie przemyto wodą w celu usunięcia głównej porcji miedzi. Pozostałość zawierała wtedy 1 — 1,5% miedzi, całą ilość srebra i antymonu, około 2% siarki zawartej w siarczku wraz z tlenkiem żelazawym.

Następnie rudę nieco wysuszono aż do zawartości wody dostatecznej do nadania jej stanu zwilżenia po zmieszaniu jej z 3% wagowymi chlorku sodowego i podczas obróbki chlorem, poczem ogrzewano rudę stopniowo w muflie przez 4 godziny, przy temperaturze od 100 do 450°C. W ciągu tego okresu czasu wywiązała się znaczna ilość pary i chlorowodoru oraz nieco chloru. Rudę przewracano regularnie oraz doprowadzano w sposób ciągły powietrze w regulowanych ilościach. Pod koniec tego czasu mniejsza ilość wydzielającego się dymu wykazała, że rozkład chlorku żelazawego oraz chlorku sodowego w praktyce był zakończony. Podczas płókania zimnej rudy gorącą wodą osiągnięto całkowitą ekstrakcję, t. j. przeszło 99% miedzi, a praktycznie całą ilość srebra okazała się rozpuszczalna w amoniaku. Część antymonu była rozpuszczalna w rozcieńczonym roztworze wodorotlenku sodowego.

Przykład 2. Wyjątkowo trudno topliwą rudę miedziowo-niklowo-kobaltową, zawierającą siarkę, żelazo, krzemionkę i t. d., chociaż bardzo cenną z powodu zawartości w niej cennych metali i występującą w nadzwyczaj obfitych pokładach, nie stosowano jednak dotychczas, jako niezdatną do ekstrakcji dawnymi znanymi metodami różnymi od prażenia; rudę taką roz tarto do wielkości cząstek 0,074 mm,

prażono przez 3,5 godziny poniżej 475°C, roztarto ponownie do tej samej miążkości i doprowadzono do stanu zwilżenia przy pomocy 2% roztworu chlorku sodowego. Do zwilżonego materiału dodano następnie 1% chlorku sodowego i poddano materiał działaniu chloru. Dodawanie dwutlenku siarki było zbędne, ponieważ podczas prażenia wytworzyły się siarczany. Materiał zawarty w muflie ogrzewano stopniowo przez 2 godziny w przybliżeniu do 300°C, poczem w ciągu następnych dwóch godzin stopniowo podnoszono temperaturę do 475°C oraz często obracano materiał przy ograniczonym dostępie powietrza. Po ochłodzeniu wypłukano materiał wodą, otrzymując w ten sposób prawie wszystkie cenne metale, jak to wynika z poniższej tablicy.

Metal	w rudzie pierwotnej zawartość %	% metalu w wypłukanej pozostałości.
Nikiel	4,5 %	0,16 %
Kobalt	0,33 %	0,13 %
Miedź	0,26 %	0,0 %

Przykład 3. Rudę, zawierającą od 40% do 45% żelaza, około 30% siarki, 3,02% miedzi, 1,17% kobaltu i 0,5% arsenu oraz nieco fosforu, roztarto do wielkości cząstek 0,074 mm i prażono przez 3,5 godziny przy temperaturze poniżej 475°C. Wyprażoną rudę roztarto ponownie do tej samej miążkości i wypłukano na zimno najpierw 4% kwasem siarkowym, a następnie wodą aż do całkowitego wymycia siarczaków. Potem rudę wysuszone, aż do zawartości w niej około 15% wody, co uczyniło ją zwilżoną, a wreszcie w obecności żelaza dwuwartościowego obrobiono chlorem. Podczas przepływu przez nią chloru poddano rudę mieszanii, przyczem skutkiem wydzielania się znacznej ilości ciepła należało ograniczyć szybkość dodawania chloru.

Następnie obrobiono rudę w muflie w

ciągłym i regulowanym strumieniu powietrza przez 4 godziny, zwiększając stopniowo temperaturę od 100 do 450°C; pod koniec tego przeciągu czasu widoczne zmniejszenie się wytwarzania chlorowodoru wskazywało, że chlorek żelazawy był praktycznie całkowicie rozłożony. Po ochłodzeniu rudę wypłukano wodą i analiza wykazała, że 98,1% miedzi i 96% kobaltu przeszło w postać rozpuszczalną, a siarka, fosfor i arsen zostały praktycznie usunięte całkowicie. Pozostałość po wypłukaniu była zdatna do wyrobu żelaza.

Płukanie kwasem siarkowym przed chlorowaniem wykonano raczej aby dowiedzieć, że sam chlor był skuteczny do oczyszczania tej rudy żelaznej i że obecność siarczaków była niekonieczna w tych warunkach.

Przykład 4. W taki sam sposób obrobiono inną rudę, zawierającą 25 do 30% siarki, około 40% żelaza, 3,64% niklu, 0,26% miedzi i 0,33% kobaltu z niewielkimi ilościami arsenu i fosforu. Analiza rudy końcowej nie wykazała praktycznie siarki ani fosforu, a zawartość zanieczyszczeń metalowych była następująca:

Kobaltu	0,08 %
Miedzi	0,02 %
Niklu	0,11 %

Ciecz przemysłowa wykazywała zaledwie ślady żelaza. Pozostała ruda okazała się odpowiednią do stężenia (koncentrowania) krzemionki w celu jej usunięcia.

Przykłady te dowodzą, że zanieczyszczone rudy żelazne można łatwo uszlachetnić sposobem według wynalazku tak, iż stają się one odpowiednie do wyrobu czystego żelaza. Metaloidy zostają usunięte prawie całkowicie, a zanieczyszczenia metaliczne można usunąć w takim stopniu, iż stają się one nieszkodliwe.

Jako przykład korzyści, wynikających z zastosowania ciśnienia podczas prażenia

chlorującego, według niniejszego wynalazku, można podać co następuje. Ładunek rudy trudno topliwej, zawierającej 3,63% niklu, 0,33% kobaltu, 0,26% miedzi i 25% siarki, poddano uprzedniemu prażeniu, które okazało się zbyt gwałtowne i zbyt gorące. Po tem niedostatecznem wyprażeniu wstępnem roztarto rudę do wielkości cząstek 0,074 mm i podzielono na dwie porcje. Pierwszą z nich przeprowadzono w stan zwilżony przy pomocy roztworu chloru sodowego, a następnie w ciągu 10 godzin obrabiano chlorem w obrotowej muffli, zgodnie z opisanym poprzednio procesem przeciwprądowym, ogrzewając początkowo od 100°C aż do 450°C pod koniec. Chloru sodowego użyto 3%. Następne wypłókanie dało jako produkt ekstrakcji 62% niklu oraz podobny wynik dla kobaltu i miedzi.

Drugą porcję obrobiono w taki sam sposób z tą różnicą, że dwukrotnie w ciągu prażenia chlorującego poddawano materiał w przybliżeniu na przeciąg 20 minut ciśnieniu 2,8 lub 3,2 kg/cm². Następująca

potem ekstrakcja wodą wynosiła dla niklu 97% oraz podobne ilości dla kobaltu i miedzi. W pierwszym stadium ogrzewania stosowano temperaturę 200°C, a w drugim — 350°C.

Dalszą ilustrację wynalazku może stanowić chlorowanie pozostałości, otrzymanych od płókania wyprażonej rudy cynkowej 5% kwasem siarkowym. Odpadki te potraktowano dwutlenkiem siarki i chlorem z rudą zwilżoną. Następnie dodano chloru sodowego i prowadzono chlorowanie w obrotowym piecu przez 8 godzin, regulując temperaturę oraz stosując atmosferę przeciwprądową. Jedną część materiału obrobiono, nie stosując ciśnienia, a drugą poddawano co każde 2 godziny podczas prażenia ciśnieniu w ciągu 20 minut, wynoszącemu około 2,8 kg/cm². Ładunki te wypłócano najpierw wodą, następnie rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego, w celu usunięcia ołowiu i ostatecznie wodorotlenkiem amonu, aby usunąć chlorek srebra. Analiza wykazała:

Ruda		Wyprażony materiał	
		Bez ciśnienia	Pod ciśnieniem
Miedź	0,35%	57% ekstrakcji	89% ekstrakcji
Ołów	9,86%	97% "	98% "
Cynk	3,25%	99% "	98% "
Srebro	79,6%	70% "	98% "

W praktyce widocznem jest, że wybitną zasługą prowadzenia chlorowania według niniejszego wynalazku jest fakt, iż stosunkowo proste zabiegi przemysłu pozwalają osiągnąć wysoki stopień ekstrakcji nawet z materiału uboższego lub bardzo trudno topliwego.

Każdy fachowiec w tej dziedzinie wie, że zamiast chloru sodowego można stosować inne chlorki, np. te, które obecnie stosowane są w dotychczasowych procesach chlorowania. A zatem użyty w niniejszym opisie i zastrzeżeniach termin „chlorek so-

dowy” oznacza również inne chlorki, które można użyć do tego celu. Również, chociaż ze względów ekonomicznych najodpowiedniejszym chlorowcem jest chlor, a z soli chlorki, jednak rozumie się, że można także stosować inne chlorowce.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania cennych metali z rud i innych materiałów, zawierających te metale, znamienny tem, że polega na doprowadzaniu drobno sproszkowanej rudy z metalem reagującym, stosowanym

w postaci tlenku „awego”, do stanu lekko zwilżonego oraz na traktowaniu jej gazem reagującym, mogącym tworzyć kwasy, w celu powodowania reakcji chemicznych i wytwarzania rozpuszczalnych związków metali, zawartych w rudzie, przy jednoczesnym mieszaniu mieszaniny i stałem utrzymywaniu jej w stanie „lekkiego” zwilżenia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że jako metalu reagującego używa się żelaza w postaci tlenku żelazawego, przyczem sproszkowana ruda jest traktowana chlorem w postaci gazu, w celu związania chloru z metalami, zawartymi w rudzie, przy zachowaniu w niej tlenku żelazawego.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamien-ny tem, że strumień gazów, zawierający chlor i tlen, jest prowadzony w kierunku przeciwbieżnym w stosunku do lekko zwilżonego ładunku rudy, zawierającej chlorek żelazawy, przyczem do schlorowanej już rudy są wprowadzane pewne, miarkowane odpowiednio ilości tlenku, w celu wytwarzania chlorków metali, zawartych w rudzie, oraz zatrzymywania w niej chlorku żelaza w ilościach, leżących w granicach od śladów do 1%.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamien-ny tem, że rozdrobiona do ziarn o wielkości około 0,1 mm ruda jest zmieszana z tlenkiem żelazawym i poddawana działaniu strumienia gazów, z którego niewielkie ilości wilgoci oraz gazu lub gazów reagujących są wprowadzane do rudy, przy stopniowym powiększaniu temperatury ładunku, w celu odparowania z części ładunku wilgoci i gazów reagujących, przyczem usunięta z ładunku para wodna i gazy są następnie wprowadzane ponownie do świeżych ładunków rudy, w celu utworzenia obiegu zamkniętego.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamien-ny tem, że drobno sproszkowana lekko zwilżona mieszanina rudy z tlenkiem

żelazawym i z solą żelazawą, której resz-ka kwasowa może reagować z metalami za-wartymi w rudzie, w celu wytworzenia rozpuszczalnych związków tych metali, jest wystawiana na działanie temperatury, wzrastającej stopniowo do 550°C, w celu stopniowego rozkładu wzmiankowanej soli żelazawej, przy jednoczesnym mieszaniu powyższej mieszaniny i traktowaniu jej strumieniem gazów, zawierającym czynnik stanowiący wzmiankowaną resztkę kwaso-wą soli żelazawej, w ilości większej od o-trzymującej się z rozkładu wzmiankowanej soli żelazawej, oraz pewnymi ograniczone-mi ilościami tlenu, w celu utrzymania pew-nej ilości tlenku żelazawego w ciągu całego okresu nagrzewania ładunku.

6. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-mien-ny tem, że mieszanina rudy z meta-lem reagującym jest nagrzewana stopnio-wo w piecu do temperatury, leżącej pomię-dzy 250°C i 550°C, i styka się z gazem rea-gującym, mogącym tworzyć kwasy, pod-czas gdy w pobliżu miejsca, w którym ruda jest wprowadzana, podtrzymywane są w niej warunki, powodujące skraplanie się pary wodnej przed nagrzewaniem rudy, para zaś wodna i gazy reagujące, mogące tworzyć kwasy, wywiązujące się z nagrze-wanej rudy, są prowadzone, przy stałym zetknięciu się z rudą, ze strefy wyższych temperatur do strefy niższej temperatury, w celu utworzenia stanu lekkiego zwilże-nia rudy, wprowadzanej do tych stref, i pochłonięcia gazów reagujących przez tę rudę.

7. Sposób według zastrz. 2, znamien-ny tem, że ruda zostaje poddana zabiego-wi częściowego chlorowania, poczem jest nagrzewana z domieszką soli chlorującej do w przybliżeniu 550°C, przyczem mie-szaninę tę się ciągle miesza podczas jej na-grzewania, utrzymując w niej stale pewną zawartość tlenku żelazawego, poczem mie-szanina ta jest traktowana chlorem i dwu-tlenkiem siarki, w celu otrzymania chloro-

wanej rudy, z której łatwo otrzymuje się metale.

8. Sposób według zastrz. 2 i 6, znamienny tem, że drobno sproszkowana mieszanina rudy z chlorkiem żelazawym jest stopniowo przeprowadzana przez piec, przy oddziaływaniu na nią gazów, zawierających chlor i tlen, oraz stopniowym podnoszeniu temperatury ładunku do około 400°C, w celu częściowego chlorowania rudy, przy zachowaniu w rudzie stale pewnej zawartości chlorku żelazawego w ciągu tego okresu czasu, poczem proces całkowitego chlorowania rudy i wydzielania chloru jest uskuteczniany przez rozkład innego związku chlorowcowego w rudzie zapomocą ograniczonych ilości siarczanów, utrzymujących się w rudzie podczas podnoszenia temperatury do w przybliżeniu 500°C, przyczem w pobliżu miejsca, w którym ruda jest wprowadzana do pieca, w rudzie tej podtrzymywane są warunki, powodujące skraplanie się pary wodnej, prowadząc jednocześnie wydzielający się chlor, w ciągłym zetknięciu z rudą, ze strefy najwyższej temperatury ku wilgotnej rudzie.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że temperaturę rudy, wychodzącej z pieca, obniża się przy zmniejszeniu ilości tlenu, w celu regulowania zawartości metali znajdujących się jeszcze w rudzie w postaci chlorków tych metali.

10. Sposób według zastrz. 8 — 9, znamienny tem, że gazy w piecu są utrzymywane pod ciśnieniem przewyższającym w przybliżeniu o 0,10 do 3,50 atm ciśnienie atmosferyczne.

11. Sposób według zastrz. 9, znamienny tem, że strumień gazu, zawierający niewielki odsetek tlenu, jest wprowadzany do rudy, w celu jej ochładzania, podczas wydalenia z pieca oraz regulowania zatrzymywanej w rudzie zawartości metali w postaci chlorków tych metali, poczem strumień ten przeprowadza się ponad całkowitym ładunkiem rudy, wzdłuż tego ładunku.

Meyer Mineral Separation
Company.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.