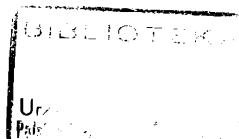


28 grudnia 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



303 d 1/02

2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 9386.

Kl. 1 c 8.

Minerals Separation Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób wzbogacania rud zapomocą spieniania.

Zgłoszono 21 lutego 1927 r.
Udzielono 20 września 1928 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wzbogacania rud zapomocą spieniania. Przedewszystkiem dotyczy to rud złożonych, jak np. rud cynkowo - ołowianych, niektóre jednak właściwości wynalazku można stosować również do wzbogacania innych rud.

W patencie Nr 9001 podano sposób wzbogacania rud złożonych zapomocą odczynników spieniających w postaci rozmaitych organicznych związków chemicznych. Odczynniki te mogą zawierać np. rodniki siarkowodorowe w postaci pewnych ksantogenianów. Wiadomo, że jeżeli stosuje się ksantogenian alkaliczny łącznie z czynnikiem spieniającym rudę, jak np. etylo - ksantogenian potasu, to wzbogacanie zapomocą spieniania ma przebieg sku-

teczniejszy. Ksantogeniany dotychczas otrzymywano zapomocą oddziaływania dwusiarczku węgla na wodorotlenek potasu w roztworze alkoholowym, t. j. rozpuszczone w alkoholu etylowym. Otrzymane sole były więc ksantogenianami etylowymi. Próbowano również użyć wytwór otrzymany przy zmieszaniu oleju fuźlowego z ługiem żrącym i dwusiarczkiem węgla.

Obecnie przekonano się, że w tym celu można użyć skutecznie sole zawierające rodnik metylowy.

W niniejszym sposobie wzbogacania rud zapomocą spieniania stosuje się łącznie z czynnikiem spieniającym rudę, małą ilość soli kwasu metylo-ksantogenianowego, rozpuszczonego w masie rudy, np. metylo - ksantogenianu sodu. Taki odczynnik

otrzymuje się przez rozpuszczenie metalu alkalicznego, jak np. potasu lub sodu, w alkoholu metylowym (spirytusie drzewnym) i dodaje następnie dwusiarczku węgla. Otrzymane w ten sposób strącone kryształy, a w pewnej mierze i płyn macierzysty, wzmagają działalność wydzielającą przebiegu spieniania. Odczynniki powyższego rodzaju, a mianowicie ksantogeniany metylowe, posiadają wielką wartość przy różniczkowym oddzielaniu ołowiu od cynku.

Ksantogeniany używane w sposobach dotychczasowych były mało skuteczne w razie użycia ich do wzbogacania rud węglanowych, jak np. rud węgla ołowiu, za pomocą spieniania. Ksantogeniany i ciała pokrewne używa się do spieniania w sposobie niniejszym w ilościach znacznie większych, aniżeli dotychczas, a mianowicie w ilości 0,4 kg lub więcej na każdą tonnę rudy, dzięki czemu otrzymana piana mineralna zawiera węglany obecne w rudzie. Czynniki użytymi w ten sposób mogą być ksantogeniany, merkaptidy i tiofenol. Jak się przekonano, można również użyć w tym celu *p*-tio-krezol, tio- β -naftol i merkaptobenzo-tiazol, z których ten ostatni staje się stopniowo coraz mniej czynny. Wszystkie ciała powyższe zawierają rodniki siarkowodorowe, jak np. *SH*, *SNa*, *SK*.

Do oddzielania ołowiu od cynku można również użyć z powodzeniem inne związki organiczne, a mianowicie związki zawierające azot i miedź. Te odczynniki należy odróżniać od odczynników mineralnych zawierających miedź i niekiedy dotąd używanych. Odczynniki organiczne stosuje się w sposobie niniejszym w przeciwieństwie do używanych dotychczas związków mineralnych.

W myśl wynalazku, spienianie przeprowadza się mianowicie w obecności związku organicznego miedzi, zawierającego np. azot i otrzymanego przez oddzia-

ływanie aniliny lub benzydyny na chlorek miedzi, dzięki czemu cynk zawarty w rudzie skupia się lepiej, aniżeli przy dotychczasowym stosowaniu siarczanu miedzi. Związki powyższe należy uważać za pochodne złożone z amonjaku, zawierającego układ benzenowy. Poniżej przytoczono przykłady stosowania tych związków, z których otrzymuje się ołów o bardzo małej zawartości cynku.

Przykład I. Jako odczynnika użyto ksantogenian metylowy i wykonano próbę z rudą pochodzącą z kopalń niemieckich, zawierającą siarczki ołowiu i cynku. Surowa ruda zawierała 7,7% ołowiu i 7,2% cynku, wraz z zawartością 42,4 g srebra na każdą tonnę rudy. Rudę tę zmielono w mokrym stanie w młynku tak drobno, iż największe cząsteczki posiadały średnicę nie większą od 0,15 mm. Do masy dodano następujące odczynniki na jedną tonnę rudy: cyjanku potasu 200 g, siarczanu cynku 400 g i węgla sodu 500 g.

Zaznaczyć należy, że ilość węgla sodu potrzebnego w poszczególnych przypadkach zależy od twardości użytej wody, gdyż woda bardzo twarda wymaga więcej węgla sodu aniżeli podano wyżej, a woda miękka — mniej.

Do rudy po zmieleniu w młynku dodano wody tak, aby 0,4 części wagowej wody przypadła na jedną część wagową rudy, a następnie mieszano ją w urządzeniu spieniającem, w którym powietrze wdmuchuje się pod mieszałą obrotową mieszającą masę rudy. Już przed wprowadzeniem masy do urządzenia spieniającego, dodano do niej następujące odczynniki na każdą tonnę rudy (czynnik spieniający): krezolu—200 g, metylo-ksantogenianu sodu—25 g.

W urządzeniu spieniającem utworzyła się wzbogacona masa ołowiu w postaci piany zawierającej 61,2% ołowiu, a tylko 5,4% cynku, przyczem większa część srebra przedostała się do tej piany, a mia-

nowicie w ilości 301 g na tonnę rudy. Otrzymano w ten sposób 87,6% ołowiu i 78,1% srebra całej ich zawartości w rudzie pierwotnej.

Do pozostałej masy dodano potem na każdą tonnę rudy odczynniki następujące: siarczanu miedzi—300 g, oleju kreozotowego—300 g, metylo-ksantogenu sodu—75 g.

Wskutek tego cynk, który poprzednio nie mógł wydostać się na powierzchnię wobec małej zawartości ksantogenu i innych odczynników, wypłynął teraz w postaci piany zawierającej 50,5% cynku, co stanowi 88,6% całej ilości cynku, znajdującego się w rudzie pierwotnej. Ta piana zawierała tylko 3,4% ołowiu oraz 60,2 g srebra na każdą tonnę rudy, przyczem w pozostałej rudzie nie było prawie srebra.

Przykład II. Próbkę rudy miedzianej, pochodzącej z południowej Afryki, składającej się ze skały skaleniowej, zawierającej bornit i chalkosit, zmielono i przepuszczono przez sito o 2,5 oczkach w 1 mm i przerobiono z 65 g żywicy sosnowej oraz 45 g metylo-ksantogenu sodu na tonnę rudy.

Ruda pierwotna zawierała 3,55% miedzi, z czego wydobyto 86,4% w postaci skupienia zawierającego 31,2% miedzi.

Przeprowadzono również równolegle dwie takie próby bez użycia metylo-ksantogenu sodu i wydobyto z rudy jedynie 51,3% i 58,8% miedzi.

Przykład III. Do wzbogacenia rud węglanowych użyto dużej ilości ksantogenów, a mianowicie więcej niż 0,4 kg na tonnę; te rudy wzbogacają się trudno za pomocą ksantogenu lub innych odczynników użytych poprzednio.

Zastosowano rudę ołowianą, pochodzącą z kopalni Shattuck-Arizona ze stanu Arizona w Stanach Zjednoczonych Ameryki, zawierającą 4,3% ołowiu w postaci węglanu. Po zmieleniu i zmieszaniu z wo-

dą skierowano tę rudę do urządzenia spieniającego zapomocą wdmuchiwania powietrza przez dodanie do niej jednocześnie 0,145 kg żywicy sosnowej i 0,45 kg ksantogenu potasu na tonnę rudy. Otrzymana mieszanina zawierała 66,4% całej ilości ołowiu znajdującego się w rudzie, a ilość wydobytego ołowiu wynosiła 30%. Do masy dodano następnie jeszcze 0,9 kg ksantogenu potasu na każdą tonnę i otrzymano przez to z rudy o 14,8% więcej ołowiu. Po dodaniu do masy jeszcze 0,9 kg ksantogenu potasu na tonnę wydobyto z rudy jeszcze 11,8% ołowiu tak, że razem otrzymano 93% ołowiu zawartego w rudzie w postaci skupienia zawierającego 27,1% ołowiu.

Przykład IV. Zmielono i zmieszano z wodą rudę pochodzącą z kopalni Patagonja stanu Arizona w Stanach Zjednoczonych Ameryki, a otrzymaną masę zmieszano w urządzeniu spieniającem wraz z odczynnikami następującemi na każdą tonnę rudy: 0,27 kg żywicy sosnowej, 1,8 kg ksantogenu potasu, 0,14 kg żywicy sosnowej destylowanej parą.

Otrzymane skupienie mieszano ponownie z dodatkiem ksantogenu potasu w ilości 2,5 g na tonnę użytej rudy. W pierwszym przypadku wydobyto z rudy 95% miedzi, a skupienie ostateczne zawierało 25,2% miedzi.

Przykład V. Rudę z kopalni Bwana M'Kubwa zmieloną z dodaniem wody mieszano w urządzeniu spieniającem oraz dodano odczynniki następujące na każdą tonnę rudy: 0,14 kg żywicy sosnowej, 0,8 kg tiofenolu, 0,36 kg żywicy sosnowej predestylowanej parą.

Otrzymane skupienie zawierało 17,85% miedzi, co stanowiło 85,3% całej ilości miedzi, znajdującej się w rudzie pierwotnej.

Przykład VI. Użyto tę samą rudę i zastosowano te same odczynniki, z tą różnicą jednak, że zamiast tiofenolu użyto

merkaptid potasu, przyczem otrzymano w ten sposób z rudy 78% miedzi. Podobne wyniki osiągnięto przez zastosowanie, zamiast ksantogenianu lub tiofenolu, *p*-tio-krezol rozpuszczony w acetylu. Można również z tym samym wynikiem użyć *p*-tio-krezol rozpuszczony w sodzie żrącej. Dobre wyniki daje również tio- β -naftol rozpuszczony w alkoholu, lecz, jak się przekonano, należy jednocześnie użyć roztwór krzemianu sodu, w celu wydzielienia skał płonnych. To samo dotyczy merkapto-benzolo-tiazolu.

Przykład VII. Użyto w nim anilinowy chlorek miedzi, otrzymany przez rozpuszczenie 59 części bezwodnika chlorku miedzi w zimnej wodzie i dodano do otrzymanego roztworu, przy jednoczesnem mieszaniu, 41 części oleju anilinowego. Otrzymany wówczas osad odsączono i przemyto, a następnie dopiero skierowano do rudy przeznaczonej do wzbogacenia.

Użytą siarczaną rudę cynkową mieszało w urządzeniu spieniającem wraz z następującymi odczynnikami na każdą tonnę rudy: 0,045 kg żywicy sosnowej, 0,045 kg ksantogenianu potasu, 0,45 kg anilinowego chlorku miedzi.

Ostatecznie otrzymano 44,8% cynku, co stanowiło 97,8% całej ilości cynku zawartego w rudzie.

Przykład VIII. Użyto dwuanilinowy chlorek miedzi otrzymany przez rozpuszczenie 42 części bezwodnika chlorku miedzi w najmniejszej ilości wody, koniecznej do jego rozpuszczenia i dodano następnie do tego roztworu 58 części oleju anilinowego. Wywiązało się wówczas ciepło, a otrzymaną ciastowatą masę po odsączeniu i przemyciu użyto do wzbogacania rudy podanej w przykładzie II w takim stosunku, jak inne odczynniki spieniające rudę. Otrzymano wyniki takie same jak w przykładach poprzednich.

Przykłady IX—XII. Przeprowadzono w jednakowych warunkach szereg prób

przez zastosowanie innych związków miedzi i aniliny względem tej samej rudy cynkowej i w tych samych stosunkach. Przekonano się, że we wszystkich tych przypadkach skupienie zawierało 40% lub więcej cynku, co stanowiło od 97 do 99% całej ilości cynku, zawartej w rudzie. Próby te miały przebieg następujący.

Przykład IX. Wodorochlorek aniliny i bezwodnik chlorku miedzi rozpuszczono oddzielnie w kwasie solnym, poczem oba roztwory zmieszano z sobą. Chlorek miedzi użyto w dużym nadmiarze i otrzymano po strąceniu ciemne żółto-brunatne kryształki, które można nazwać chlorkiem chloro-wodoro-anilinowym miedzi i osiągnięto wyniki jak wyżej.

Przykład X. 47,3 części aniliny i 33,4 części chlorku miedzi rozpuszczono oddzielnie w kwasie solnym, a otrzymane roztwory zmieszano z sobą i ochłodzono. Strącone żółte kryształki można nazwać chlorkiem chloro-wodoro-dwuanilinowym miedzi, zapomocą którego osiągnięto takie same wyniki, jak poprzednio.

Przykład XI. 57,8 części benzydyny i 42,2 części chlorku miedzi rozpuszczono oddzielnie w alkoholu, a otrzymane roztwory zmieszano, strącając czarno-brunatny osad, który można nazwać benzydynowym chlorkiem miedzi. Osiągnięto również takie same wyniki, jak poprzednio.

Przykład XII. 52 części benzydyny rozpuszczone w alkoholu zmieszano z kwasem solnym i chlorkiem miedzi, a następnie dodano chlorku miedzi rozpuszczonego w kwasie solnym, przyczem strącono żółty osad, który można nazwać chlorkiem miedzi chloro-wodoro-benzydynowym, zapomocą którego osiąga się również wyniki wskazane wyżej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wzbogacania rud zapomocą spieniania, w którym do zwiększenia spie-

niania stosuje się związek organiczny, zawierający rodnik siarko-wodorowy, znamienny tem, że związek organiczny jest solą kwasu metylo-ksantogenianowego, otrzymanej jako kryształy strącone podczas reakcji metalu alkalicznego, alkoholu metylowego (spirytusu drzewnego) i dwusiarczku węgla albo też cieczy macierzystej, pochodzącej z tejże reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że służy do wzbogacania złożonych rud cynkowych, zawierających ołów i cynk, przyczem początkowo dodaje się do rudy tak małą ilość rodnika siarko-wodorowego, aby wypłynęły na powierzchnię jedynie cząsteczki zawierające ołów, a następnie dodaje się dalsze ilości tego rodnika celem spowodowania wypłynięcia na powierzchnię cząsteczek rudy zawierających cynk.

3. Sposób według zastrz. 1, w którym do zwiększenia wypływu piany, zawierającej cenne cząsteczki rudy, używa się związek organiczny z rodnikiem siarko-

wodorowym, znamienny tem, że powyższy związek stosuje się w ilości większej od 0,4 kg na tonnę rudy, a to w celu spowodowania wypływu na powierzchnię węglanów (np. węglanu ołowiu) przed wypłynięciem innych cząsteczek rudy.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że związkiem siarko-wodorowym jest cyklowy związek tiowy, jak np. tio-fenol lub tio - β - naftol.

5. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że do masy rudy cynkowej wprowadza się związek organiczny zawierający miedź, jak np. związek miedzi zawierający azot.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że wspomnianym związkiem jest pochodna amonu, zawierająca człon benzolowy, jak np. anilinowy chlorek miedzi.

Minerals Separation Limited.

Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.