

12 czerwca 1931 r.

C226 5/16

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 13574.

Kl. 40 a ~~42~~

Edgar Arthur Ashcroft
(Waye p. Ashburton, Wielka Brytania).

5/16

Sposób otrzymywania nieszlachetnych metali lub ich soli z rud albo innych materiałów, zawierających te metale.

Zgłoszono 4 kwietnia 1929 r.

Udzielono 15 kwietnia 1931 r.

Pierwszeństwo: 5 kwietnia 1928 r. dla zastrz. 2, 3, 10, 14; 27 lipca 1928 r. dla zastrz. 1, 5 — 9, 11, 12;
20 sierpnia 1928 r. dla zastrz. 13, 16; 29 stycznia 1929 r. dla zastrz. 4, 15 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wydobywania nieszlachetnych metali lub ich soli, z wyjątkiem cyny, z rud albo innych materiałów, zawierających te metale.

Za surowce do sposobu tego służyć mogą przede wszystkim rudy, koncentraty lub pozostałości i t. d. cynku, ołowiu, miedzi, zawierające szlachetne metale lub bez nich, przyczem wspomniane metale znajdują się pod postacią tlenków, węglanów, siarczków, wyprażonych całkowicie lub częściowo, to znaczy, że znajdują się w stanie całkowicie lub częściowo utlenionym, albo też w zupełnym lub częściowym połączeniu z siarką.

Następnie nadają się pozostałości z elektrolitycznych urządzeń do strącania cynku, zawierające cynk, ołów, miedź lub ewentualnie srebro w połączeniu z tlenkiem żelaza, żelazianem cynku oraz siarczanem ołowiu.

Prócz tego nadają się tu żużle, otrzymywane przy procesie wytapiania ołowiu, które zawierają cynk jako tlenek lub w połączeniu z tlenkiem żelaza jako żelazian cynku lub krzemian, oraz dalej obok krzemianów, zwłaszcza obok krzemianu wapnia, niewielkie ilości ołowiu i miedzi.

Sposób niniejszy nadaje się zwłaszcza w połączeniu z chłorowym procesem topie-

nia Swinburn Ashcroft'a, skombinowanym z elektrolizą.

Istota wynalazku polega na tem, że ładunek zmieszany z lotną solą amonową ogrzewa się ostrożnie do temperatury, w której amonjak ulatnia się, i służy, najkorzystniej w połączeniu z kwasem węglowym lub siarką we własnym procesie, do strącania lub otrzymywania metali. Przy przerobie materiałów zawierających cynk powstają rozpuszczalne sole cynku, żelaza, wapnia, magnezu i glinu; cynk strąca się z roztworu jako zasadowy węglan, a niekiedy również jako siarczek. Uprzednie utlenienie żelaza i strącenie tegoż, oraz wapnia, magnezu i glinu w postaci wodorotlenków i węglanów umożliwia zadowalające rozdzielenie cennych składników materiału wyjściowego.

Z materiałów, zawierających miedź otrzymuje się ją w postaci rozpuszczalnej soli. Jeżeli materiał wyjściowy zawiera ołów, to wylugowuje się go i strąca jako chlorek, tlenochlorek lub siarczek. Strącony produkt przerabia się z siarką zapomocą stapiania elektrolitycznego lub po siarkowaniu spławia (flotuje), co będzie opisane poniżej.

W zastosowaniu do rur mieszanych sposób niniejszy wyróżnia się obróbką w rozmaitych temperaturach zapomocą odpowiednich soli amonowych i następującem później frakcjonowaniem strącaniem.

Według wynalazku, jako sól amonową najkorzystniej stosować chlorek amonowy.

Wynalazek niniejszy można również stosować do bardzo ubogich rud, przyczem do usunięcia domieszek, szkodliwych dla procesu, nadają się znane metody. Wynalazek może być stosowany w miejscach dobywania lub produkcji rud, gdyż materiały potrzebne do reakcji regeneruje się, a produkty końcowe otrzymuje się w bardzo stężonej postaci. Wynalazek można wówczas uważać za połączony proces wzbogacania i otrzymywania.

Skoro chodzi, np. o mieszaninę rudy ołowianej z cynkową o zawartości nie więcej 10—15% ołowiu lub cynku i posiadającą nieco żelaza i wapnia, to przy siarczowym charakterze rudy pławi się ją lub też inaczej przygotowuje mechanicznie. Przy zastosowaniu niniejszego sposobu uprzednie stężenie jest wogóle zbędne; można co najwyżej mówić o zwykłym wzbogaceniu materiału, uwolnionego od ołowiu i cynku do wytwarzania miększego stężenia cynku. Gotowe produkty składają się wówczas z bogatego, prawie czystego tlenku cynku, metalicznego ołowiu lub bogatych tlenków ołowiu albo siarczków i bogatej, stężonej blendy cynkowej, wysokoprocentowego surowego srebra, o ile jest ono obecne, i siarki elementarnej, w wypadku rud siarczkowych.

Celowość usuwania materiałów jałowych (płonnych) zależy od składu i rodzaju rudy. Obojętne materiały przy przerobie na gorąco wpływają niekiedy dodatnio, gdyż łatwotopliwe chlorki, wytwarzane w niniejszym sposobie, przy małej ilości materiału utrudniają proces.

Materiał płonny, zdolny natomiast do reagowania, w rodzaju kalcytu, dolomitu i t. d., należy uprzednio usunąć tak jednakże, by nie powstawały przytem zbyt wielkie straty metalu. Również zaleca się usuwać żelazo w wielu przypadkach przed przeróbką na gorąco.

Przy wykonywaniu sposobu niniejszego materiał miele się na mąkę odpowiedniej grubości, mniej więcej 50—200 oczek, a następnie miesza się w takim stosunku z solą amonową, np. chlorkiem amonu, by chlor przekraczał dwukrotnie ilość metali. Mieszaninę ogrzewa się do 200°, a następnie podnosi temperaturę powoli do 250° i 300°. Wywiązujący się przytem amonjak odzyskuje się w roztworach wodnych bezpośrednio lub w postaci węglanu amonu, siarczku amonu, albo w postaci amonjaku i siarki wolnej.

Ogrzewanie mieszaniny prowadzi się, ewentualnie mieszając, a w wypadku łątwo reagujących materiałów jako zawiesinę w stężonym roztworze, o czym mowa będzie poniżej. Najlepiej nadaje się do pracy retorta z nieruchomym urządzeniem zasilającym, albo nieruchomy lub obrotowy piec mechaniczny, zaopatrzony w mieszańnię, do którego można doprowadzać regulowane ilości powietrza.

Najwłaściwszą okazuje się tutaj temperatura, w której sól amonowa dysocjuje, a więc mniej więcej 350°C. Nie należy jednak przekraczać temperatury 450°C. Należy unikać przegrzania aparatury, gdyż zakłóca to proces powodując rozkład amonjaku, stykającego się z rozgrzanymi częściami urządzenia.

Próby z żużlem cynkowym z pieców dmuchawkowych, zawierającym około 13—18% cynku i prawie podwójną ilość żelaza, dały wyniki następujące.

Materiał rozdrobiony do wielkości 200 oczek został zmieszany z chlorkiem amonu w stosunku 1:2 i wprowadzony do szklanej retorty z odprowadzaniem bocznym, połączonem z naczyniem z normalnym kwasem. Stwierdzono ilości gazów, absorbowanych w kwasie i gazów nierozpuszczalnych. Przy silnem ogrzaniu do 400—500° w ciągu około ½ godziny i zakończeniu całkowitej reakcji znaleziono, że znaczna część chlorku amonu sublimuje i że znaczna część amonjaku ulega rozkładowi, przyczem podczas ekstrakowania otrzymuje się tylko 60—70% zawartości cynku. Niepomysłny ten wynik należy przypisać temu, że usuwanie soli amonowej ze strefy reakcji w drodze sublimacji było zbyt energiczne.

Następnie ogrzewano taki sam materiał ostrożnie do 325° i temperaturę tę utrzymywano w ciągu 2—3 godzin. Uzyskano przytem powolny odpływ amonjaku bez nierozpuszczalnych gazów, oczywiście z wyjątkiem powietrza zawartego w retor-

cie, i wyekstrahowano prawie 90% zawartości cynku pod postacią rozpuszczalnego chlorku. Rozkład amonjaku zupełnie nie następował.

W innym przypadku, gdy żużel ogrzano z solą amonową do 300—400°, okazało się znów, że część amonjaku rozłożyła się wskutek zetknięcia się gazów odlotowych z przegrzanymi częściami aparatury.

Główny czynnik rentowności sposobu polega na unikaniu strat amonjaku bądź wskutek rozkładu, bądź niedostatecznego wymycia, jak również strat otrzymywanych soli metalowych, wskutek wadliwego wymywania.

Wypełnienie warunku tego zapewnia wielką rentowność procesu.

Retortę najwłaściwiej wykonać z materiałów, które przy 300—450° bądźto zupełnie nie ulegają nadżeraniu solami amonowymi lub amonjakiem, bądź w stopniu bardzo tylko słabym. Najlepiej nadaje się tu stal zawierająca chrom, nikiel, krzem albo żeliwo z powłokami emalii i wyłożone szkłem, ołowiem, cynkiem lub podobnym materiałem. Nadają się również do użytku żelazne retorty mocno pocynkowane.

Retorty z wymienionych materiałów mogą być również umieszczone w zbiornikach z żelaza lub ogniotrwałego materiału.

W pewnych przypadkach, a zwłaszcza gdy stosuje się wysokie temperatury, retorty wykonywa się z materiału ogniotrwałego.

Niezbędne są tu przyrządy do kontrolowania i wyłączania dopływu powietrza.

Wytwarzanie ciepła winno zachodzić jenostajnie co się uzyskuje przez odpowiednie urządzenie kanałów wyciągowych i ogrzewających. Można również do procesu stosować ogrzane powietrze, wprowadzane bezpośrednio; w tym przypadku amonjak odzyskuje się w płóczkach.

Poniżej podano najistotniejsze reakcje,

na których polega proces z zastosowaniem chlorku amonowego.

A) W przypadku produktów tlenowych lub żużli:



przyczem „M” oznacza dwuwartościowy metal lub metal alkaliczny, ołów, cynk, wapń, magnez i t. d.

Jeżeli materiał zawiera węglany, to wraz z amonjakiem uchodzi kwas węglowy i wytwarza się węglan amonowy.

Miedź tworzy chlorek miedzi, glin — chlorek glinowy, niektóre krzemiany wraz z krzemianem cynku uwalniają kwas, przyczem ich metal przechodzi do roztworu jako chlorek. Krzemiany glinu, wapnia, magnezu i t. d. pozostają nienaruszone. Znamienny jest fakt, że kwas krzemowy wydziela się tu nie w postaci galaretowatej, co ma wielkie znaczenie przy sączeniu.

B) Siarczki reagują mniej więcej w ten sposób.



Część wodorosiarczku amonu rozkłada się tworząc siarkę. Przy dostatecznym dopływie powietrza, siarka ta może się spalać na kwas siarkawy, a przy wystarczającej temperaturze destyluje się siarka lotna.

W temperaturach niższych powstają początkowo z metali i chlorku amonu sole, które w temperaturze wyższej ulegają rozkładowi. Przy prowadzeniu przeto procesu w temperaturach niższych należy stosować duży nadmiar soli amonowej.

Przy posługiwaniu się azotanem amonu stwierdzono, że rodnik kwasowy doznaje częściowego rozkładu tak, iż powstają azotyny lub siarczyny uchodzące amonjaku i metali.

Stosując octan amonowy nie należy zbyt podnosić temperatury, gdyż amo-

njak i kwas octowy ulatniają się nie działając zupełnie na ładunek.

Otrzymane produkty wylugowuje się. Jeżeli jednak chlorek cynku zamierzamy otrzymywać przez odpędzenie, to postępuje się w ten sposób, że do materiału wyjściowego dodaje się tyle chlorku amonu, aby metal mógł się schlorować. Następnie ogrzewa się aż do całkowitego ułotnienia amonjaku i zamknawszy dostęp powietrza i wilgoci doprowadza temperaturę do 750—900°, przyczem chlorek cynku oddestylowuje się w postaci prawie czystej, a chlorek ołowiu zostaje wylugowany sposobem opisanym poniżej.

Przy obecności żelaza pod postacią podtlenku w wyższych temperaturach część jego chloru zostaje oddana nieschlorowanym jeszcze związkom cynku; chlorek cynku wolny od związków żelaza zostaje oddestylowany.

Z tego względu zaleca się przeprowadzić najpierw żelazo w postać dwuwartościową lub metaliczną, np. przez dodanie małej ilości żelaza metalicznego podczas ogrzewania, co spowoduje wywiązywanie się wodoru, albo przez dodanie węgla drzewnego i redukcję w temperaturze 800—900° w odpowiednim piecu.

Opisany proces można prowadzić we wszelkim piecu, pozwalającym wytwarzać ciepło jednostajnie i w sposób dopuszczający regulowanie, oraz wyłączanie dopływu powietrza. Cynk z łatwością skrapla się a do tego celu można posługiwać się wszelkiem urządzeniem skraplającym.

Etapy procesu dobiera się w zależności od składu materiału surowego.

Najprzód zostanie opisany wynalazek, w zastosowaniu do wydobywania metali z rud prażonych lub utlenionych, z pozostałości i żużli. Uzyskane rozpuszczalne w wodzie chlorki i siarczany, żelazo, cynk, wapń, magnez, glin i t. d. ługuje się zimną lub gorącą wodą; z otrzymanych roztworów obojętnych strąca się frakcjami meta-

le zapomocą amonjaku, mieszanin amonjaku i kwasu węglowego, węglanu amonowego, siarkowodoru, siarczku amonu lub wodorosiarczku amonu.

Najpierw strąca się: żelazo, wapń, magnez, glin i część manganu pod wpływem roztworu węglanu amonu przy stałym mieszanin i dopływie powietrza; po strąceniu odsącza się je. Wodorotlenek żelaza stosuje się jako topnik lub jako czerwona żelazna farba tlenkowa. Cynk z przesączonego roztworu zostaje znów rozpuszczony jako węglan zasadowy po dodaniu dalszych ilości węglanu amonowego i oddzielony z roztworu, odsączonego od żelaza. Osad cynkowy wapniuje się; zawiera on często 80% cynku, który można przerobić na czysty metal. Węglan manganu pozostaje w całości lub częściowo w roztworze; można go potem strącić oddzielnie lub wraz z cynkiem.

Wapń i magnez strąca się w postaci węglanów przed cynkiem.

Roztwór chlorku lub siarczku amonowego zawierający bardzo małe ilości cynku i wszystką odzyskaną sól amonową, steża się i stosuje ponownie.

Miedź można usunąć z pozostałości zapomocą roztworu węglanu amonowego. Przechodzi ona do roztworu bądź jako siarczan miedzi, bądź jako tlenek miedzi zespolony z węglanem amonu, przyczem do tego celu stosuje się utlenianie powietrzem. Chlorek miedzi powstający ewentualnie podczas ogrzewania z chlorkiem amonu, prawie nie rozpuszcza się w roztworze wodnym. Tlenek miedzi otrzymuje się z roztworu tlenku miedzi i węglanu amonu w sposób znany, np. przez nagrzewanie lub obróbkę parą. Chlorki miedzi i żelaza, powstające podczas procesu, można utleniać, ługować i przerabiać znanym sposobem.

Otrzymywanie srebra i złota z nierozpuszczalnych pozostałości po ekstrakcji odbywa się zapomocą, np. podsiarczynu

amonu, sodu lub cjanków. Operację tę przeprowadza się zwykle po ekstrakcji ołowiu i chlorku srebra, utworzonego przez działanie chlorku amonowego, który jest prawie nierozpuszczalny w opisanym później roztworze octanu ołowiu i cynkowym oraz żelazowym roztworze chlorku amonu.

Ekstrakcja ołowiu, przy uprzednim użyciu chlorku amonu, przebiega w sposób następujący:

Po wylugowaniu chlorków, rozpuszczalnych w wodzie, ołów pozostaje jako chlorek ołowiu lub też po ekstrakcji miedzi roztworem węglanu amonu — jako tlenochlorek. Chlorek ołowiu i tlenochlorek są praktycznie w zimnym roztworze chlorku amonu nierozpuszczalne. Również trudno się rozpuszczają w roztworze octowym w nieobecności amonjaku.

Sól ołowianą najkorzystniej ługować roztworem octowym chlorku amonowego, którego składniki w procesie tym odzyskują się w zupełności i stosują dalej w procesie kołowym. Roztwór taki rozpuszcza na zimno prawie 4—6% ołowiu, na gorąco — więcej. Po oddzieleniu roztworu ołowiu od pozostałości ołów, po zobojętnieniu roztworu amonjakiem lub węglanem amonu, strąca się jako tlenochlorek kwasem podsiarkowym albo jako chlorek ołowiu kwasem solnym. Osady te mają postać ziarnistą i nadają się do redukcji na ołów metaliczny zapomocą wytapiania elektrolitycznego.

Zaleca się stapiać tlenochlorek z $\frac{3}{4}$ wagowego równoważnika cząsteczkowego pierwotnej siarki, przyczem tlenochlorek przechodzi w chlorek ołowiu i zespolony chlorek i siarczek ołowiu, który w niższych temperaturach, około 300°, topi się dając odpowiedni elektrolit. Produkt katodowy postępowania stanowi czysty, ołów stopiony; na anodzie wywiązuje się chlor i siarka w stosunkach zmiennych, zależnie od ilości dodanej siarki.

Produkty wydzielające się na anodzie

obrabia się wodą celem odzyskania chloru pod postacią kwasu solnego. Gdy na anodzie wywiązuje się normalny chlorek siarki, to tworzy on z wodą kwas solny; połowę siarki otrzymuje się w postaci pierwotnej, a druga połowa przechodzi częściowo w kwas siarkawy i podsiarkawy. Produkty te rozdziela się sposobem znanym z zastosowaniem kwasu solnego w celu obfitszego strącenia ołowiu z roztworu octanowego pod postacią chlorku, lub w celu przezworzenia dalszych ilości ołowiu z ładunku na chlorek, albo też w celu zołożętnienia przed ogrzaniem nadmiaru amonjaku, wskutek czego powstaje znowu chlorek amonowy uzupełniając w ten sposób obieg kołowy amonjaku i chloru.

Rodzaj tworzących się przytem związków siarki zależy od powstających anodowych związków chlorosiarkowych, a to znowu zależy — od ilościowych stosunków siarki, siarczków i siarczków ołowiu, wprowadzonych do obiegu. Również i te czynniki można ukształtować w obieg kołowy. Również i tutaj rodzaj tlenowych produktów siarki zależy od temperatury wody.

Do ługowania srebra nadaje się kwas podsiarkowy lub solę amonowe, wapniowe albo sodowe. Zamiast octowego roztworu octanu amonu można stosować roztwór podsiarczynu amonu, zawierający wolny kwas podsiarkowy, a stąd strącać ołów amonjakiem lub kwasem solnym.

Przy siarczkach zaleca się podczas ogrzewania doprowadzać regulowane ilości powietrza tak, żeby dowolnie można było otrzymywać kwas siarkowy, siarkę, związki amonowe lub siarkę elementarną.

Metale strąca się z roztworów w postaci siarczków po uprzednim chlorowaniu i ługowaniu w drodze dodatku wodorosiarczku amonowego lub siarczku amonu, przyczem siarkowodór ulatnia się podczas ogrzewania przez odpowiedni dopływ powietrza. Jednocześnie regeneruje się

chlorek amonu. Powstające siarczki przerabia się w odpowiedni sposób, np. zapomocą elektrolizy, prażenia i topienia,

Jeżeli produkt zawiera siarczan ołowiu, jak np. pozostałości po elektrolizie cynku, wtedy należy zapomocą operacji dodatkowej przeprowadzić ołów w węglan, a kwas siarkowy w siarczan amonowy i siarczan ten usuwać przez wymycie na zimno taką ilością węglanu amonowego, aby cząsteczkowy stosunek SO_3 został przekroczony. Ołów otrzymuje się przez topienie, przyczem cynk przechodzi do żużla, skąd się go odzyskuje; również ołów można wylugować roztworem octowym i strącić jako tlenochlorek lub chlorek.

Pozostałości podobne najlepiej obrać siarczanem amonu. Pozostałość siarczanową ługuje się węglanem amonu, przyczem do roztworu przechodzi cynk i kwas siarkowy; siarczan amonu, który został najpierw użyty regeneruje się w całości z roztworu cynkowego zapomocą pary, przyczem cynk strąca się jako zasadowy węglan, albo też najpierw wymywa się siarczan cynku i przerabia oddzielnie na zasadowy węglan cynku i siarczan amonowy, podczas gdy siarczan ołowiu zawarty w pozostałościach, zostaje wymyty wraz z węglanem amonu. Pozostałość zawierającą węglan ołowiu i tlenek żelaza można stopić.

Kolejność poszczególnych zabiegów jest zupełnie dowolna; można np. przerabiać węglan ołowiu lub tlenowe rudy ołowiane (jak np. rudę z Mt. Isa w Queensland) roztworem kwasu octowego bez uprzedniego chlorowania i ołów wytrącać kwasem solnym, jednak w większości przypadków zaleca się najpierw ogrzewać i chlorować.

Dogodna forma zastosowania sposobu w nieobecności ołowiu, miedzi i blendy cynkowej polega na tem, że ładunek obrabia się taką ilością chlorku amonu, jaka

starcza do schlorowania ołowiu, miedzi i całkowitej lub częściowej zawartości żelaza, przyczem cynk z reguły pozostaje nienaruszony.

Następnie ołów, miedź, metale szlachetne i żelazo frakcjonuje się, ługuje, a pozostałość, złożoną z nienaruszonej blendy, przerabia po oddzieleniu od złoza. Postępowanie można prowadzić na miejscu wydobywania rudy, wyróżnia się ono wielką oszczędnością.

Jak widać, we wszystkich przytoczonych przykładach wykonania sposobu tworzy się proces kołowy, w którym praktycznie bez strat regeneruje się stosowane materiały.

W pewnych przypadkach zaleca się przytoczony poniżej proces wstępny. Wiadomo, że cynk, ołów i niektóre inne metale można zapomocą prażenia ułatwiającego odpędzać w postaci tlenków i otrzymywać w postaci produktów lotnych.

Połączenie odpowiedniego pieca („walcowego”) z wynalazkiem niniejszym zapewnia wielką rentowność procesu. Ekstrakcja jest w tym wypadku również korzystniejsza.

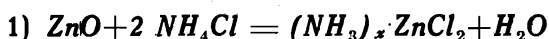
Przeróbk zmieszanych tlenków uskutecznia się zapomocą kolejnego ogrzewania z chlorkiem lub siarczanem amonu, ługowanie obrobionych produktów i otrzymywanie ich w postaci czystych tlenków lub węglanów z ich roztworów zapomocą amonjaku, wywiązującego się podczas ogrzewania. Produkty otrzymane w ten sposób odznaczają się znaczną czystością.

Typowe produkty wzmiankowanego powyżej sposobu zawierają np. 40 — 70% tlenku cynku i 5 — 20% ołowiu z rud, zawierających 1 — 12% tych metali. Produkt zawierający około 13% ołowiu dał tlenek o 78% ołowiu.

Poniższe przykłady wykonania wyjaśniają sposób stosowania wynalazku.

Materiał wyjściowy zawiera: cynku 63,95%, ołowiu 11,25%, miedzi 0,20% ja-

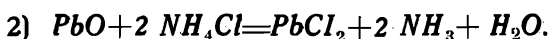
ko tlenki, otrzymane po stężeniu oraz około 11% cynku i 2% ołowiu po „walcowaniu”. Tlenki te miesza się z prawie podwójną ilością chlorku amonu, a mieszaninę ogrzewa się jednostajnie i ostrożnie. Przy 100 — 120° rozpoczyna się reakcja następująca:



przyczem „x” oznacza liczbę 2, jednakże zależnie od temperatury „x” zmienia się od 1 do 3.

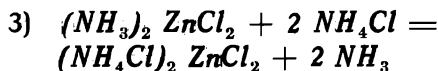
W tej fazie procesu odparowuje się praktycznie wszystka woda.

Jednocześnie powstają: chlorek ołowiu oraz inne chlorki według równania:

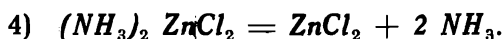


Związek $(\text{NH}_3)_2 \text{ZnCl}$ topi się już przy 114°C a oddając amonjak i burząc się ulega rozkładowi w temperaturze około 140—160°. Należy tu pracować ze znacznym nadmiarem chlorku amonu i prawie nie można uzyskać całkowitego rozkładu przy zregenerowaniu amonjaku.

Jednakże nadmiar chlorku amonu przeszkadza topieniu i powoduje inne niedogodności; przy 200°C przebiegają następujące reakcje prawie ilościowo:



oraz



We wszystkich przypadkach rozkłada się i regeneruje całkowita ilość amonjaku, równoważna tlenkom.

Koniec reakcji jest bardzo charakterystyczny. Po całkowitem wydzieleniu amonjaku temperatura, która przez pewien czas wynosiła 200°, wzrasta raptownie do

350°C, a ładunek topi się zupełnie i może być usunięty z pieca. Topieniu zapobiega się przez zwiększenie dodatku chlorku amonu i nieprzekraczanie temperatury 250 — 300°.

Ładunek ługuje się następnie wodą i przesącza. Pracuje się na zimno, jednakże wskutek rozpuszczania temperatura wzrasta. Przy tym procesie rozpuszcza się wszystkie cynk, żelazo, miedź, wapń oraz w razie obecności cyna, jak również około 5% ołowiu. Każdy z tych metali z wyjątkiem żelaza i cynku strąca się pyłem cynkowym, zaś żelazo osiada jako tlenek w lekko zasadowych, odsączonych roztworach. W razie obecności większej ilości żelaza strąca się ono jako tlenek zapożyczając powietrza i węglanu amonowego.

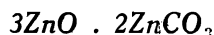
Małej hydrolizie roztworu chlorku cynku, która mogłaby tu powstawać, zapobiega drobny dodatek kwasu solnego.

Podczas odstawiania na zimno wydzielają się małe ilości chlorku ołowiu i praktycznie wszystko żelazo.

Roztwór ten otrzymuje się w stanie tak czystym, że przy strącaniu następnem uzyskuje się prawie chemicznie czysty cynk, równowarty cynkowi oczyszczonego elektrolitycznie.

W celu usunięcia szlamu metalowego i tlenku żelaza roztwór przesącza się.

Ostatni zabieg sposobu według wynalazku polega na strąceniu cynku w postaci wysokowartościowego zasadowego węglanu o następującym przybliżonym składzie:



i zregenerowaniu amonjaku i kwasu węglowego.

Po przemyciu i kalcynowaniu powstaje produkt o zawartości około 80 — 81% cynku. Jednocześnie regeneruje się kwas węglowy. CaCl_2 zawarty w roztworze można oddzielić bądźto zasadowym węglanem

cynku w postaci węglanu wapnia, bądź też oddzielnie, ponieważ osiada on przed cynkiem.

Chlorek ołowiu pozostaje na pierwszym cedzidle poczem można go bądź sprzedać w takiej postaci bezpośrednio, bądź zredukować do metalicznego ołowiu albo przerabiać na inne sole ołowiowe.

Ze zregenerowanego roztworu chlorku amonowego odparowuje się część wody i przez ochłodzenie otrzymuje tyle stałej soli, ile jej potrzeba do następnego ładunku.

Postępowanie stanowi wówczas proces kołowy i praktycznie nie wymaga świeżych odczynników lub wymaga tyle tylko, ile koniecznie potrzeba do pokrycia strat przy prowadzeniu procesu.

Całkowite usuwanie roztworu cynku lub NH_4Cl nie jest konieczne, jak również zbędne jest mycie lub suszenie chlorku amonu, jednakże należy możliwie zapobiegać stratom amonjaku.

Inna forma wykonania sposobu polega na użyciu siarczanu amonu, amonjaku i kwasu węglowego do utworzenia zasadowego węglanu cynku i przeprowadzenie siarczanu ołowiu w węglan temi samymi środkami, lub w metal przez topienie.

Chlorek ołowiu pozostający na pierwszym cedzidle, zanieczyszczony jest węglem oraz materiałami płonnościami. Oczyszczanie do białego chlorku ołowiu odbywa się zapomocą ługowania zimnym, słabym roztworem octowym octanu amonowego. Powstaje roztwór octanu ołowiu i chlorku amonu. Zanieczyszczenia nierozpuszczalne zostają odsączone, ołów strąca się kwasem solnym, wskutek czego tworzy się znów octan amonu i kwas octowy.

Chlorek ołowiu przeprowadza się w ołów metaliczny i kwas solny w drodze elektrolizy lub zapomocą wodoru. Również można sprzedawać chlorek ołowiu bezpośrednio albo przemieniać go w węglan a-

monjakiem powstającym w procesie i kwasem węglowym ze źródła obcego.

Jeżeli do przedstawionego tutaj połączanego procesu zastosować materiały w rodzaju zawierającego cynk żużla, przy czym łatwotopliwe w piecu walcowym przed ulotnieniem, to temu przedwczesnemu topieniu zapobiega się przez dodatek, np. wapna i żużli ubogich w krzemionkę.

Żużle cynowe o wysokim zazwyczaj punkcie topliwości można przerabiać bezpośrednio sposobem wskazanym powyżej (walcowym), przy czym cynk otrzymuje się w postaci obfitego pyłu.

Niekiedy należy mieszać takie trudnотopliwe żużle cynowe z produktami łatwotopliwymi, np. żużłami cynkowymi.

Można również łatwotopliwe żużle cynkowe przerabiać po zmieszaniu z pozostałościami po elektrolitycznym strącaniu cynku, zawierającymi siarczan ołowiu i chlorek cynku.

Termin „rudy” lub „materiały”, stosowany w opisie, obejmuje wszelkie inne produkty metalurgiczne, np. stężone roztwory, żużle, pozostałości i t. d., z których uzyskuje się metale, o jakie chodzi w danym przypadku.

Terminy „piece” i „retorty” obejmują wszelkie poziome, ukośne i pionowe mufle lub piece z mieszadłami lub bez nich, dalej piece obrotowe, wreszcie wszelkiego rodzaju aparaty ogrzewcze, w których wytwarza się ciepło zapomocą stałego, płynnego lub gazowego paliwa albo zapomocą elektryczności.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania nieszlachetnych metali lub ich soli, z wyjątkiem cyny, z rud albo innych materiałów, zawierających te metale, znamienny tem, że materiały wyjściowe miesza się z solami amonowymi, a mieszaninę tę ogrzewa ostrożnie prawie do takiej temperatury, w

której amonjak ulatnia się, poczem następuje ekstrakcja metali lub ich soli.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zapomocą chlorku amonu chlorkuje się pewne składniki ładunku, zwłaszcza tlenki, krzemiany, siarczki, przy czym z wodnych roztworów chlorków, powstałych przez wyługowanie ładunku, oddziela się metale zapomocą frakcjonowanego strącenia amonjakiem, mieszaninami amonjaku i kwasu węglowego lub węglanem amonu.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że wodne roztwory chlorków, powstałe przez wyługowanie, strąca się frakcjami zapomocą siarkowodoru, siarczku amonu lub wodorosiarczku amonu.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że materiały wyjściowe miesza się z siarczanem amonowym, azotanem amonowym lub octanem amonowym.

5. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że amonjak lub sole amonowe zostają zregenerowane.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że, w przypadku obecności ołowiu w materiale wyjściowym, do rozpuszczenia utworzonego chlorku ołowiu stosuje się mieszaninę kwasu octowego z amonjakiem lub octan amonowy.

7. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że w przypadku nieobecności ołowiu w materiale wyjściowym stosuje się kwas tiosiarkowy z amonjakiem lub tiosiarczan amonowy.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że ołów strąca się jako tlenochlorek, a roztwór zubożętnia się amonjakiem i węglanem amonowym.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że ołów strąca się kwasem solnym.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tem, że amonjak i chlor zostają regenerowane i użyte w procesie kołowym.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, w zastosowaniu do przeróbki pozostałości po elektrolitycznym strącaniu cynku, znamienny tem, że ołów przerabia się siarczanem amonowym, a siarczanowe pozostałości—roztworem węglanu amonowego.

12. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do przeróbki pozostałości po elektrolitycznym strącaniu cynku, znamienny tem, że ołów obrabia się siarczanem amonu, następnie wymywa się siarczan cynku, przerabia się na zasadowy siarczan cynku i amonu, a pozostałości siarczanu ołowiu ługuje węglanem amonowym.

13. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się tak ograniczoną ilość chlorku amonowego, aby nastąpiło całkowite schlorowanie wapnia, glinu, magnezu, ołowiu, miedzi, częściowe schlorowanie żelaza, przyczem tak, aby blenda cynkowa w całości lub częściowo pozostała nienaruszona.

14. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że po wydzieleniu amonjaku temperaturę podnosi się do 750 — 900° bez dostępu powietrza i wilgoci, wskutek czego oddestylowuje się chlorek cynku, poczem z pozostałości otrzymuje się pozostałe metale.

15. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że, przed oddestylowaniem cynku, trójwartościowe związki żelaza redukuje się do dwuwartościowych lub do żelaza metalicznego.

16. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że metale ułatniają się z materiału wyjściowego pod postacią tlenków, poczem obrabia się je według jednego z zastrzeżeń poprzednich.

Edgar Arthur Ashcroft.

Zastępca: M. Skrzypkowski,

rzecznik patentowy.

