

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14506.

Kl. 40 a 32.

Carl Goetz
(Berlin, Niemcy).

Sposób otrzymywania metali bezpośrednio z rud.

Zgłoszono 20 grudnia 1929 r.

Udzielono 12 września 1931 r.

Pierwszeństwo: 21 grudnia 1928 r. dla zastrz. 1, 13, 16, 18—21 (Niemcy).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania w postaci rodzimej metali bezpośrednio z rud bez potrzeby stosowania przeciągłych i niewygodnych procesów hutniczych. Dalszym przedmiotem wynalazku jest sposób przeróbki rud bitumicznych i bezpośredniego otrzymywania metali rodzimych z tych rud zapomocą prostych środków, przyczem produkty, otrzymywane przy rozkładzie bitumu, zostają skutecznie zużytkowane. Dalej z rud siarczkowych zapomocą prostej obróbki cieplnej otrzymuje się w podobny sposób produkty, zawierające metale w postaci rodzimej, z których metale te można otrzymywać zapomocą sortowania albo ługowania.

Rudy niedające się bez dalszych zabie-

gów przerabiać metodami hutniczymi wzbogaca się wielokrotnie sposobem przyrządzania w celu otrzymania produktów, dających się ekonomicznie przerabiać sposobami hutniczymi.

Jako sposoby przyrządzania stosuje się przytem między innemi sortowanie grawitacyjne, sortowanie (wzbogacanie) zapomocą spławiania oraz wzbogacanie magnetyczne.

Jednakże przygotowanie temi sposobami pewnych rud bitumicznych jest niemożliwe, ponieważ między innemi przeszkadza temu zawartość bitumu. Tego rodzaju rudy poddawano dotychczas, przeważnie bez uprzedniego przygotowywania, procesowi hutniczemu. Taki sposób postępowania jest jednak bardzo kosztowny,

ponieważ zużywa się przytem duże ilości paliwa, skutkiem czego proces taki, nawet przy bardzo wysoko wartościowych rudach, można zakwestjonować pod względem gospodarczości.

Nie brakowało prób, dążących do pokonania powyższych trudności. Proponowano, np. w celu ułatwienia dalszego przygotowania obrabianego materiału, usuwanie bitumu z takich rud zapomocą obróbki cieplnej i zużytkowanie go. Według dawniejszego sposobu ta obróbka cieplna odbywała się w obecności powietrza, przy czem część bitumu, przeznaczonego do usunięcia, ulegała spalaniu. Pominąwszy fakt, że przy tego rodzaju postępowaniu cenny bitum częściowo się spalał, a częściowo ulegał uszkodzeniu, obróbka cieplna w obecności tlenu szkodliwie działała również na wolny od bitumu produkt rudowy, a zwłaszcza obniżała równomierność produktu bardzo ważną dla późniejszego przygotowania.

W przeciwieństwie do tego, przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania metali z rud, między innymi również z rud bitumicznych wymienionego typu, polegający na tem, że obróbka cieplna odbywa się zupełnie bez dostępu powietrza. Dzięki takiej obróbce bez dostępu powietrza, składniki szkodliwe dla przygotowywania zostają przeprowadzone w postać nieszkodliwą. Okazało się, że produkty wydestylowane przytem w postaci gazów albo mazi, względnie olejów, dają się ekonomicznie zużytkować w zwykły sposób.

Obróbkę cieplną można prowadzić w taki sposób, że, zachowując zwykłą temperaturę wytłewania (suchej destylacji), usuwa się jedynie bitum, zaś składniki rudy, obecne przeważnie jako siarczki, pozostają zupełnie niezmienione albo tracą bardzo niewiele siarki. Tak ogrzewany materiał można w wielu przypadkach przerabiać dalej znanymi sposobami przy-

gotowywania. W przypadkach, gdzie takiemu przygotowaniu przeszkadza bardzo duże rozdrobnienie rudy kruszcodajnej, przygotowywanie odbywa się według poniżej opisanego sposobu.

Dobierając odpowiednio wielkość ziaren urobku (Haufwerk), czas trwania oraz temperaturę ogrzewania, można przytem również tak rozłożyć zawarte w załadowanej rudzie związki metali, np. siarczki metali, żeby uwolnić z nich metale całkowicie albo w przeważnej ilości. Przytem, zgodnie z wynalazkiem, należy temperaturę ogrzewania drobno i miało-ziarnistego materiału przed całkowitem wydestylowaniem (wytleniem) podnieść do powyżej 600°C.

Można przytem rozmaite metale względnie związki metali otrzymywać osobno. Otrzymane produkty przygotowania mogą być tak czyste, że zwykle stosowany proces hutniczy całkowicie albo w przeważnej części staje się zbędny, a potrzebne jest tylko przetopienie otrzymanego miałkiego materiału, różnych zawartych w rudzie metali, na używane w handlu sztaby, albo potrzebne jest tylko przetopienie rafinujące.

Przykład. Mansfeldzki łupek miedziowy rozdrabnia się do wielkości ziaren od 3 do 4 mm i poddaje się suchej destylacji (wytłewaniu) w obrotowym piecu destylacyjnym w temperaturze wzrastającej powoli do 600°—700°C. Wywiązane gazy odprowadza się przez przewody rurowe przyłączone do pieca. Węglowodory ciekłe zbiera się w odbieralniku. Po kilkogodzinym czasie destylacji, zależnym od ilości ładunku, usuwa się urobek z pieca po ostygnięciu. Dzięki procesowi wytłewania miedź, zawarta w łupku miedziowym w postaci siarczków, zostaje przeprowadzona w postać rodzimą, widoczną w wytłonym materiale w postaci cienkich nitek. Także inne metale, zawarte w łupku miedziowym, zwłaszcza srebro i żelazo, zosta-

ją ze związków siarkowych przeprowadzone w postać rodzimą. Obecna uprzednio jako błyszcz ołowiowy ruda ołowiana zostaje przeprowadzona w tlenek, zaś zawarta w łupku miedziowym ruda cynkowa pozostaje niezmienniona, jako siarczek w urobku. Ten urobek miełe się na miałki pył i na stołach szybko wstrząsanych otrzymuje się metale, względnie tlenki metali, albo siarczki oddzielnie w postaci czystej tak, że można je każdy oddzielnie małym kosztem przetapiać na produkty handlowe.

To przygotowanie na stołach szybko wstrząsanych możliwe jest dlatego, że uprzednio mikroskopijne drobne cząstki rudy zostały połączone na grubsze nitki, kulki, płatki i t. d.

Drogą doświadczeń stwierdzono, że wydajność metali rodzimych można przyspieszyć i zwiększyć przez dodatek pewnych katalizatorów. Odpowiednim katalizatorem okazał się gips, który, np. w postaci miałko rozdrobnionej, można dodawać do urobku w ilości wynoszącej około 1 do 2%. Dalsze doświadczenia wykazały, że katalizator ten również przy ładunku w postaci pyłu lub grubszej, jakie stosowano zgodnie z dotychczasowym doświadczeniem, działał korzystnie i powodował całkowitą przemianę związków metali na metale rodzime.

Do dalszej przeróbki metali, względnie tlenków metali, otrzymanych sposobem niniejszym, korzystną okazała się elektroliza. Otrzymane metale są bowiem przeważnie tak czyste, że elektroliza wymaga bardzo mało energii elektrycznej.

Prócz tego, można produkt wzbogacenia otrzymany na stole bezpośrednio bez uprzedniego stopienia na płyty anodowe poddawać elektrolizie. W tym celu w znany sposób kąpiele elektrolityczne podzielone są cienkimi porowatymi płytami z glinki albo porcelany tak, iż tworzą się komory służące do pomieszczenia przygotowanego materiału przeznaczonego do e-

lektrolizy, których wewnętrzna szerokość między dwiema płytami glinkowymi wynosi około 8 do 10 cm. Do skrzynek tych wysypuje się przygotowany proszek metali i wprowadza się anodę. Podkłady katodowe zawieszają się w przestrzeniach pośrednich między komorami napełnionymi proszkiem metalu. Urządzenie kąpiele oraz skład ługu można dobrać odpowiednio do warunków, stosowanych zwykle przy użyciu płyt anodowych. Dalsza przeróbka mułu anodowego na zawarte w nim jeszcze, dające się zużytkować składniki, zwłaszcza na metale szlachetne, może się odbywać również znany sposób. Kwas siarkowy potrzebny do ługu można otrzymywać z dwutlenku siarki, zawartego w gazach destylacyjnych.

Otrzymywanie miedzi elektrolitycznej bezpośrednio z materiału obrabianego wykonywa się drogą specjalną, jeśli przygotowanie wydestylowanego materiału nie jest przeprowadzone, aż do całkowitej czystości poszczególnych składników. Przytem niektóre metale mogą być jeszcze ze sobą zmieszane lub jeden albo kilka z nich mogą zawierać złoże. Skutkiem tego można otrzymywać elektrolitycznie jeden z kilku zmieszanych ze sobą proszków metalowych, a następnie przez stopianie otrzymywać pozostałe, albo też można poszczególne metale otrzymywać kolejno zapomocą elektrolizy.

Przy przeróbce mansfeldzkiego łupku miedzanego, sposobem według wynalazku, otrzymywano z każdej tonny łupku o zawartości 3% miedzi i 10% bitumu — 80 do 100 m³ gazu o wartości cieplnej około 4000 WE na każdy metr³. Wydajność oleju, względnie mazi, wynosiła około 1%. Do elektrolizy miedzi potrzebne są ilości elektryczności, które bez trudu daje się otrzymywać jedynie z nadmiaru gazu. Te ilości gazu wystarczyłyby również do stopienia proszku miedzanego z następującym potem żużlącym, względnie rafinu-

jącem przetapianiem, zaś nadmiar gazu, który można użyć do innych celów, byłby znacznie mniejszy. Prócz tego otrzymywaloby się potem tylko miedź rafinowaną, zamiast cenniejszej elektrolitycznej. Wreszcie otrzymywanie metali szlachetnych w procesie elektrolitycznym jest prostsze i tańsze.

Wynalazek niniejszy ma dalej na celu ulepszenie tych sposobów tak, żeby, posługując się niemi, można było rozkładać w podobny sposób również i rudy siarczkowe. A mianowicie zapomocą dokładnych prób stwierdzono, że również rudy siarczkowe zapomocą obróbki cieplnej można rozkładać bezpośrednio na metale, poddając je, z dodatkiem nośników węglowodorów, procesowi wytłewania. Przytem ruda, pod działaniem węglowodorów i pozostałych składników, tworzących się z nośników węglowodorów podczas ogrzewania bez dostępu powietrza, rozkłada się tak, że związki metali zlewają się na ziarna metali rodzimych. Doświadczenia wykazały, że do tych czynnych pozostałych składników można zaliczyć między innymi siarczany (gips, siarczan żelaza i t. d.), a także wapno.

Wykonywanie sposobu według wynalazku opisano poniżej, a mianowicie początkowo przeznaczoną do obróbki rudę siarczkową miesza się z bardzo drobno zmielonym bardzo bogatym w gaz albo bitumicznym węglem (węglem kamiennym lub brunatnym) albo ze zwykłymi materiałami, tworzącymi przy ogrzaniu węglowodory, do których to materiałów należy zaliczyć również oleje mineralne i inne. Ziarna rudy, w przeciwieństwie do dodanych wytwarzaczy węglowodorów, mogą nie być specjalnie małe; jednak otrzymuje się grubsze ziarna metalu, gdy ziarna rudy są większe. Dalej do rudy dodaje się drobno zmielonego siarczanu żelaza i ewentualnie nieco wapna, i dobrze się miesza. Dalej okazało się korzystnem brykietowa-

nie bardzo drobno ziarnistej mieszaniny, a następnie rozdrabnianie brykietów do wielkości ziaren od 5 do 10 cm i obrabianie ich w wyżej podany sposób. Jeśli tak obrobiony uprzednio urobek ogrzewać powoli aż do temperatur, leżących znacznie poniżej temperatury redukcji (przy siarczках miedzi między 1300 a 1500°C), np. do 700°C, to siarczki metali po kilku godzinach rozkładają się na metale rodzime, podczas gdy siarka uchodzi w postaci siarkowodoru, organicznych związków siarkowych, kwiatu siarkowego oraz dwutlenku siarki, wraz z węglowodorami i innymi gazami. Dodatek siarczanu żelaza działa przytem katalitycznie, przyczem dodatek wapna nie jest bezwarunkowo konieczny. Zamiast siarczanu żelaza można również dodawać inne nośniki tlenu, np. gips albo żelaziak czerwony, choćby dlatego, że materiały te zawarte są w rudzie. Potrzebne węglowodory można również wprowadzać do pieca w postaci gazów. Następnie można posługiwać się niższymi temperaturami, zaś odpowiedniami wtedy gazami są: gaz świetlny, gaz z koksowni, gaz powietrzny, acetylen gazowy i podobne. Sposób ten nadaje się do wszelkich siareczków bez względu na to, czy się przerabia siarczki proste czy mieszane (rudy złożone i t. d.), a także do innych związków, np. rud arsenowych. Poszczególne metale można z nich wydzielać zapomocą przygotowania grawitacyjnego zapomocą spławiania lub ługowania, o ile nie odprowadza się ich w postaci lotnej z gazami, przyczem osadzają się one na drodze odprowadzania gazu przy dostatecznem ochłodzeniu. Wytworzone żelazo metaliczne można również otrzymywać zapomocą przygotowania magnetycznego. Stanowi ono produkt bardzo czysty, zdolny do otrzymywania zwłaszcza wysoko wartościowych stali. Sposób niniejszy nadaje się specjalnie do rud ubogich, które z powodu małości rudy metalonośnej trudno dają się przygotować

bez takiej obróbki wstępnej, jednakże sposób ten jest również odpowiedni w zastosowaniu do rud bogatych. Gazy, otrzymane wspólnie przy użyciu węgla i t. d., można zpowrotem używać do opalania pieców tak, iż w ten sposób proces staje się znacznie tańszy. W porównaniu ze znanymi sposobami zaleta nowego sposobu polega na tem, że stosują się tu temperatury ogrzewania nieprzekraczające znacznie temperatur właściwej destylacji (wytlewania) nisko-temperaturowej i leżące znacznie poniżej normalnych temperatur redukcji i, że doprowadzone albo tworzące się z węgla i t. d. węglowodory nie spalają się, lecz mogą być w przeważnej części zużyte znowu jako wysokowartościowe gazy palne.

Przykład. Piryt miedziany z dużą ilością złoża krzemionkowego i wapiennego, zawierający około 7% miedzi, rozdrobniono do wielkości ziaren około 1 mm i mieszało dokładnie z 10 częściami wagowymi drobno zmielonego bitumicznego węgla brunatnego oraz z 1 częścią wagową drobno zmielonego siarczanu żelaza na 100 części rudy. Mieszaninę ogrzewano powoli do temperatury 600—700°C przez kilka godzin w cylindrycznym piecu elektrycznym oporowym. Z tak obrobionego urobku można było otrzymać zawartość żelaza w postaci żelaza metalicznego w ziarnach o średnicy od 0,1 do 0,5 mm drogą przygotowania magnetycznego, a zawartość miedzi w postaci ziaren miedzi rodzimej takiej samej wielkości, zapomocą przygotowania na stole wstrząsającym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania metali z rud, znamienny tem, że rudę poddaje się początkowo obróbce cieplnej w obecności węglowodorów bez dostępu powietrza, a następnie stałe pozostałości tej obróbki przygotowuje się (sortuje).

2. Sposób otrzymywania metali z rud

bitumicznych, w którym bitum odpędza się zapomocą obróbki cieplnej, a pozostałą, wolną od bitumu rudę przygotowuje się, znamienny tem, że obróbka cieplna odbywa się zupełnie bez dostępu powietrza.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że obróbkę cieplną dokonywa się w zwykłej temperaturze prażenia.

4. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tem, że pozostałość po obróbce cieplnej przygotowuje się według metod koloidalno-technicznych.

5. Sposób według zastrz. 1—2, w którym metale całkowicie albo częściowo uwalnia się od związków metalowych w rudzie, znamienny tem, że przed traktowaniem cieplnem rudę miele się na drobne ziarna, a następnie ogrzewa ją się powoli do temperatury ponad 600°C.

6. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tem, że temperatura traktowania cieplnego leży nieco powyżej normalnej niskiej temperatury destylacji (wytlewania), a znacznie poniżej normalnej temperatury redukcji rud, przyczem metale zostają wydzielone ze związków, które mogą być wtedy otrzymane przez oczyszczenie.

7. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tem, że produkt obróbki cieplnej miele się na pył, przyczem metale, tlenki metali albo siarczki metali w stanie czystym otrzymuje się zapomocą przygotowania na stołach szybko wstrząsanych.

8. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tem, że obróbkę cieplną rudy prowadzi się w obecności katalizatora, np. gipsu.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że produkt, traktowany zapomocą ogrzewania i przygotowany, obrabia się bezpośrednio dalej zapomocą elektrolizy.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tem, że sproszkowany koncentrat wysypuje się luźno do komór anodowych, oddzielonych w odpowiednich miejscach w kąpeli elektrolitycznej.

11. Sposób wykonania procesu według zastrz. 9, w przypadku, gdy koncentrat składa się z proszków metalowych, pomieszanych ze sobą albo ze złożem, znamieny tem, że rozmaite metale otrzymuje się kolejno, zapomocą kolejnych elektrolitycznych procesów cząstkowych.

12. Sposób wykonania procesu według zastrz. 9, znamieny tem, że jeden z różnych składników koncentratu mieszanego otrzymuje się na drodze elektrolitycznej, zaś inne składniki — zapomocą przetapiania.

13. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu, zwłaszcza do rud siarczkowych, znamieny tem, że rudę surową miesza się dokładnie z materiałami, zawierającymi węglowodory (np. z węglem) i ogrzewa się w piecu do temperatury, tylko nieznacznie przekraczającej normalną temperaturę destylacji (wytlewania) niskotemperaturowej, a leżącą znacznie poniżej normalnej temperatury redukcji, przy czem związki metali w rudzie tak się rozkłada, że czyste metale z ładunku można utrzymać drogą wzbogacania, ługowania lub innemi znanemi sposobami.

14. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że do mieszaniny rudy surowej z materiałami, zawierającymi węglowodory, dodaje się nośnika tlenu, np. siarczanu żelaza, jako katalizatora.

15. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że zamiast węgla stosuje się węglowodory gazowe.

16. Sposób według zastrz. 13, zna-

mienny tem, że zamiast węgla stosuje się oleje mineralne albo inne.

17. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że jako katalizator stosuje się gips.

18. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że jako katalizator stosuje się tlenek żelaza.

19. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że do przerabianego materiału dodaje się koksu.

20. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że materiał, przeznaczony do przeróbki, uprzednio się brykietuje.

21. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że składniki metaliczne, odpędzone podczas obróbki cieplnej, odzyskuje się zpowrotem z gazów odlotowych.

22. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że metal po obróbce cieplnej poddaje się przygotowaniu drogą spławiania.

23. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że metal po obróbce cieplnej poddaje się wzbogacaniu magnetycznemu w celu wydzielenia żelaza.

24. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że metal po obróbce cieplnej poddaje się procesowi ługowania.

25. Sposób według zastrz. 1—23, znamieny tem, że węglowodory odzyskuje się i stosuje ponownie.

Carl Goetz.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.

