



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 154748**

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl. ⁴ C 01 G 21/00, C 22 B 13/04,
C 25 C 1/18

(83)

(21) Patentsøknad nr. **802512**
(22) Inngivelsesdag 22.08.80
(24) Løpedag 22.08.80
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 25.02.81
(44) Utlegningsdag 08.09.86

(71)(73) Søker/Patenthaver **SOCIETE MINIERE ET METALLURGIQUE
DE PENARROYA,**
Tour Maine-Montparnasse,
33, avenue du Maine,
F-75751 Paris Cedex 15,
Frankrike.

(72) Oppfinner **ANDRE GEORGEAUX,**
Rambouillet,
Frankrike.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor
Dr.ing. K. O. Berg, Oslo.

(30) Prioritet begjært 24.08.79, Frankrike. nr. 7921325.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR BEHANDLING AV
BLYKLORIDOPPLØSNINGER.**

(57) Sammendrag

Blykloridoppløsninger inneholdende som urenheter sølv,
kobber og/eller vismut befries for disse forurensninger
ved at oppløsningen bringes i kontakt med en kation-
utbytterharpiks hvis aktive gruppe er en sulfhydryl-
gruppe hvor-etter tilstedeværende bly i den rensede
oppløsning gjenvinnes.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 3755161.

Foreliggende fremgangsmåte tilveiebringer en fremgangsmåte ved behandling av blykloridoppløsninger inneholdende som urenheter minst et metall omfattende sølv, kobber eller vismut.

5

Mere spesielt vedrører den en spesiell teknikk for å eliminere de siste spor av sølv, kobber og vismut i oppløsninger av blyklorid.

10

I de senere fem år er mange fremgangsmåter foreslått for å gjenvinne bly som inneholdes i forskjellige blyinneholdende materialer, såsom oksyderte og sulfurerter mineraler, så vel som avfall og rester fra metallurgiske anlegg, hvilke fremgangsmåter utnytter den relativt høye oppløselighet av

15

bly når det foreligger i form av klorid i en saltoppløsning av alkali eller jordalkalimetaller eller av ammoniumklorid. Selv om mineralet er meget rent vil det inneholde som urenheter de ovenfor nevnte andre elementer hvorav de mest bryssomme er sølv, kobber og vismut. Disse metaller vil når

20

de foreligger oppløst sammen med bly oppføre seg som bly, idet de har en tilsvarende oppløselighet og utgjør urenheter i oppløsningen.

25

Det eksisterer mange fremgangsmåter for å eliminere urenheter i blykloridoppløsninger. Blant disse metoder kan nevnes sementering under anvendelse av metallisk bly, svovelpresipitering under anvendelse av blyulfid slik som vist i fransk patentsøknad nr. 76-22.138, samt omkrystallisering. Med

30

de to første fremgangsmåter er det ikke mulig å oppnå oppløsninger av blyklorid som fullstendig er befridd for sølv, kobber eller vismut. Effektiviteten for disse fremgangsmåter er begrenset av termodynamiske ekvilibria og det er ikke mulig å forøke denne. Omkrystallisering på den annen side gjør det mulig å oppnå blyklorid av meget høy renhet.

35

Imidlertid forbrukes ved denne teknikk en stor energimengde da det er nødvendig å senke blykloridoppløsningens temperatur ganske betydelig for presipitering av blyklorid med etterfølgende gjenoppløsning under varme betingelser av det presipiterte blyklorid og fornyet oppvarming av den opp-

154748

2

rinnelige blykloridoppløsning. Av denne grunn anvendes presipitering med motvilje på et industrielt nivå.

5 Hensikten med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for rensning av blykloridoppløsninger som gjør det mulig å eliminere nesten alt tilstedeværende sølv, kobber og/eller vismut i oppløsningen og spesielt til lavere forhold for sølv/bly, kobber/bly og vismut/bly til nivåer mindre enn 10 ppm.

10

En annen hensikt med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe fremgangsmåte av den ovenfor nevnte type men hvor det ikke forbrukes stor energimengde.

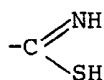
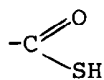
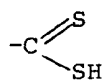
15 Disse hensikter så vel som andre fordeler vil fremgå av det etterfølgende og oppnås ved en fremgangsmåte ved behandling av blykloridoppløsninger inneholdende som urenheter minst ett av de følgende metaller, nemlig sølv, kobber og vismut og er særpreget ved de følgende behandlingstrinn:

20

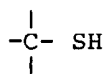
(a) bringe oppløsningen i kontakt med en kationebytterharpiks hvis aktive gruppe er en sulfhydrylgruppe,
(b) gjenvinne bly fra oppløsningen erholdt etter trinn (a).

25 Sulfhydrylgruppen (-SH) kan foreligge i form av en av de følgende funksjonelle grupper

30



35



De to sistnevnte er særlig foretrukket.

154748

3

Foreliggende oppfinnelse gir spesielt gode resultater og er særlig tilpasset for problemer som oppstår for blykloridoppløsninger hvis sammensetning er indikert i det følgende hvorav er vist vanlige konsentrasjonsområder og foretrukket konsentrasjonsområder.

	<u>Vanlig område</u>	<u>Foretrukket område</u>
Kloridioner (Cl^-)	4 til 6 ekvivalent g/l	4 til 5 ekvivalent g/l
Bly	25 til 60 g/l	30 til 40 g/l
10 Jern(II)ioner	0 til 60 g/l	0 til 60 g/l
Sink	0 til 30 g/l	0 til 20 g/l
Sølv	0,1 til 200 mg/l	0,1 til 100 mg/l
Kobber	0,2 til 2000 mg/l	0,2 til 200 mg/l
vismut	0,1 til 200 mg/l	0,1 til 100 mg/l
15 pH	0 til 5	1 til 4

Sulfhydryl ($-\text{SH}$) og særlig tiolgrupper gjør det mulig å eliminere fullstendig sølv og vismut som er tilstede i oppløsningen, mens eliminering av kobber er avhengig av en annen parameter, nemlig oppløsningens red. oks. potensial. Hvis eliminering av kobber må være fullstendig må kobber så langt mulig foreligge i kobber (I) form. Ytterligere utviser $-\text{SH}$ gruppene den ulempe at de er følsomme for oksydasjon.

Oppløsninger erholdt ved oksyderende utlutning av blyglans har særlig en tendens til å inneholde spor av Fe^{+++} og toverdig kobber. Disse to forbindelser, særlig Fe^{+++} ionene, vil delvis ødelegge de aktive grupper i ionebytterharpiksen. På grunn av dette er det særlig passende å redusere oppløsningen for å overføre alt kobber til kobber-(I)-form før oppløsningen underkastes rensetrinnet (a). Red. oks. potensialet holdes fortrinnsvis lavere eller lik 0, fortrinnsvis ved -520 mV i forhold til en mettet kalomelelektrode, idet den sistnevnte er i samme tilstand som oppløsningen.

Potensialet må imidlertid ikke vær for reduserende hvilket vil forårsake at presipitering av blymetall vil bli for stor.

154748

4

En slik reduksjon kan utføres ved å bringe blykloridoppløsningen i kontakt med blyglans eller fortrinnsvis med metallisk bly. Med det sistnevnte materiale så utviser teknikken den fordel at en vesentlig del av tilstedeværende sølv,
5 kobber og/eller vismut elimineres i form av sementer og det er derved mulig å rense en større oppløsningsmengde pr. enhetsvolum av harpiksen.

For å oppnå et ytterligere bedre resultat kan man bringe oppløsningen i løpet av rensningen i kontakt med metallisk bly
10 på en hvilken som helst måte og således bibeholde oppløsningens potensial under hele trinn (a) ved en verdi som eksempelvis ligger i området -520 og -560 mV i forhold til den mettede kalomelelektrode ved 60°C.

15 Reduksjonen kan også utføres ad elektrolytisk vei.

Oppløsningens temperatur under trinn (a) ligger fortrinnsvis mellom 60°C og kokepunktet. Av praktiske grunner holdes
20 trykket fortrinnsvis ved atmosfæretrykk, imidlertid kan i visse tilfeller trykk over eller under atmosfæretrykk anvendes uten at dette innvirker på fremgangsmåten.

Harpiksene som anvendes under trinn (a) kan eksempelvis være
25 harpikser solgt under handelsnavnet "IMACTI GT 73" (Imacti Company) og harpiksen solgt under handelsnavnet "LEWATIT OC 1014" (Bayer Company). Disse to harpikser har som aktiv gruppe sulfhydrylgruppen (-SH).

30 Oppløsningene som erholdes etter trinn (a) fra foreliggende fremgangsmåte har et sølv-, kobber- og/eller vismutinnhold under den analytiske påvisningsgrense, det vil si henholdsvis under 0,1, 0,2 og 0,1 mg/l.

35 Straks oppløsningen er rensset kan blyet gjenvinnes i henhold til kjent teknikk, eksempelvis ved presipitering av dets salt, redusere det kjemisk til metallisk tilstand eller "case-hardening it". Imidlertid er en av de store fordelene ved rensefremgangsmåten ifølge oppfinnelsen at den tillater

direkte erholdelse av bly av høy kvalitet ved elektrolyse av oppløsningen. Slik elektrolyse fører til utfelling av bly hvis renhet lett kan nå 99,95 % og maksimalt inneholde 15 ppm kobber, 10 ppm sølv og 20 ppm vismut, idet elektrolyse har en tendens til å heve forholdene mellom urenhetene og bly.

Harpikser mettet med sølv, kobber og/eller vismut kan gjenvinnes på følgende måte:

- 10 (c) eluere harpiksen mettet med urenheter med en oppløsning av saltsyre med en konsentrasjon i området 5 N - 12 N, fortrinnsvis ca. 8 N.

- 15 Når de aktive grupper er forandret som følge av oksydasjon kan de regenereres ved hjelp av en natriumsulfidoppløsning. Oppfinnelsen skal belyses nærmere ved hjelp av de følgende eksempler.

20

25

30

35

154748

6

Eksempel 1

En oppløsning ble fremstilt som kun inneholdt klorider i de følgende mengder: NaCl 250 g/l; Pb^{+2} 30 g/l; Fe^{+2} 20 g/l; Bi^{+3} 50 mg/l; Ag^{+} 10 mg/l; og Cu^{+} 10 mg/l.

5

Denne oppløsning bringes til en temperatur på 90°C og føres kontinuerlig gjennom to kolonner i serier.

10

Den første kolonnen inneholder blyspen og bevirker en første rensning ved sementering av kobber, sølv og vismut. Når oppløsningen forlater kolonnen inneholder den mindre enn 0,1 mg/l vismut og sølv, men fremdeles 1 mg/l kobber.

15

Den andre kolonne inneholder en ionebytterharpiks som selges under handelsnavnet "LEWATIT OC 1014", hvis aktive grupper er tiourea. Når væsken føres ut av den andre kolonne er innholdet av kobber, sølv og vismut under de analytiske påvisningsgrenser som angitt ovenfor og masseforholdet mellom disse urenheter og bly er henholdsvis 7, 3 og 3 ppm. En gjennomgang på 10 B.V./h oppnås i 50 h uten at det kan observeres avgang av kobber til oppløsningen.

20

25

Det er imidlertid viktig at oppløsningen ikke reoksyderes mellom de to kolonnene. Det er funnet at hvis luft forblir i filteret anordnet mellom de to kolonner vil den erholdte rensning over harpiksen bli mindre god. Av dette kan det fastslås at harpiksen ikke fikserer kobber (II) ioner så godt som kobber (I). Kombinasjonen av sementering på bly og passasje gjennom harpiksen inneholdende -SH gruppene synes således å være en meget effektiv metode for å eliminere kobber fra en oppløsning inneholdende bly.

30

Eksempel 2

En oppløsning erholdt ved utlutning utført i henhold til fransk utlegningsskrift nr. 2.359.211 behandles i et anlegg innebefattende en lagringstank for oppløsningen erholdt fra utlutningen, samt en sementeringsreaktor. Denne sylindriske reaktor består av to på hverandre anordnede deler adskilt av en hellende skillevegg i form av en trakt. Den

35

urene utlutningsoppløsning innføres i det nedre kammeret hvori elektrolytisk blypulver holdes i suspensjon hvilket forårsaker sementering av edelmetallene. Den rårensede oppløsning føres ut ved hjelp av et overstrømningssystem uten
 5 omrøring slik at det ikke skjer noen vesentlig medbringning av fast stoff. De to kammere i reaktoren har et volum på ca. 0,85 l hver.

Anlegget innebærer også en kolonne hvis temperatur er regulert til 90°C og inneholdende en ionebytterharpiks solgt
 10 under handelsnavnet "IMACTI GT 73". Etter klaring innføres oppløsningen fra sementeringsreaktoren i bunnen av kolonnen.

Parametrene for renseoperasjonen er som følger:

15 Kapasitet: 0,85 l/h
 Volumet av hvert av kamrene i sementeringsreaktoren: 0,85 l
 Harpiksvolum i kolonnen: 0,085 l
 20 Volum av behandlet oppløsning: 30 l

De forskjellige faser i rensningsoperasjonen tilsvarer de følgende kjemiske analyser:

25	<u>Element</u>		
	Pb	Cu	Ag
	<u>g/l</u>	<u>mg/l</u>	<u>mg/l</u>
Initial oppløsning	30,0	60	0,9
Oppløsning etter sementering	30,0	0,8	< 0,1
30 Oppløsning ført gjennom harpiksen	30,0	< 0,2	< 0,1

Den således rensede oppløsning behandles i et elektrolyseanlegg som omfatter:

35 en lagringstank for rensed oppløsning og en elektrolysecelle.

Den rene oppløsning av $PbCl_2$ pumpes inn i katodekammeret hvor en del av blyinnholdet fjernes før oppløsningen føres gjennom membranen og inn i anodekammeret. Etter oksydasjon

154748

8

av Fe^{++} til Fe^{+++} føres anolytten ut fra kammeret. Det dannede bly gjenvinnes, veies og smeltes i nærvær av natriumkarbonat ved 400°C . Den erholdte blybarre inneholdt de følgende fremmedelementer:

5

Cu	Ag	Bi	As	Sb	Zn
<u>ppm</u>	<u>ppm</u>	<u>ppm</u>	<u>ppm</u>	<u>ppm</u>	<u>ppm</u>
8	< 5	< 5	20	< 20	2

10

Kvaliteten til det erholdte produkt var bemerkelsesverdig idet det kun inneholdt en meget liten mengde forurensende kobber.

Eksempel 3

15

En fullstendig fremgangsmåte innebærer: selektiv utlutning av bly fra blandede konsentrater av PbS , ZnS og CuFeS_2 , grovrensning av utlutningsoppløsningen ved hjelp av sementering med blypulver, finrensning ved hjelp av ionebytterhar-piks, og fremstilling av ultrarent elektrolytisk bly ved elektrolyse av den rensede oppløsning.

20

Produktet som ble behandlet var et blandet konsentrat av PbS - ZnS - CuFeS_2 erholdt ved totalflotasjon av faste pyritter fra Aljustrel i Portugal. Dette produktet underkastes de påhver-
25 andrefølgende behandlinger:

25

(a) Selektiv utlutning av bly. I en 1 liters reaktor innføres samtidig og kontinuerlig et konsentrat og en blandet oppløsning av FeCl_2 - FeCl_3 i en NaCl oppløsning. De respektive strømmen av oppløsningene og fast stoff velges slik at jern
30 (III) klorid innføres i en mengde noe under den støkiometriske i forhold til mengden av tilstedeværende blyglans i konsentratet. Driftsparametrene for fremgangsmåten var som følger:

30

35

Strømningsmengde	1.19 l/h
Konsentratstrøm	627 g/h
Temperatur	90°C
Konsentrasjon av NaCl oppløsning	250 g/l

154748

9

Konsentrasjon av Fe^{+++} opprinnelig oppløsning 9,54 g/l
 Konsentrasjon av Fe^{++} opprinnelig oppløsning 7,8 g/l
 Konsentrasjon av Pb^{++} opprinnelig oppløsning 10 g/l
 Støkiometri PbS/FeCl_3 1,04 Q.S.
 5 (Støkiometrisk mengde)
 (Reaksjon $2\text{FeCl}_3 + 1\text{PbS} = \text{PbCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}^0$)
 Reaksjonstid 9 h,30 min.

De inngående og utgående faser ved dette forsøk hadde de følgende sammensetninger:

	Element						
	Pb%	Zn%	Cu%	Fe total	Fe^{+++}	Ag%	S %
	<u>g/l</u>	<u>g/l</u>	<u>g/l</u>	<u>% g/l</u>	<u>g/l</u>	<u>g/l</u>	<u>—</u>
Opprinnelig konsentrat	3,2	9,5	2,5	33,0		0,007	43,9
15 Opprinnelig oppløsning	10	0	0	17,3	9,54	0	
Vasket utlutningsresidu	0,27	10,1	2,68	36,0		0,006	48,0
Oppløsning erholdt ved utlutningen	25,2	2,02	0,038	18,5	0,02	0,007	

20

Denne utlutning har gjort det mulig å oppløse hovedelementene i de følgende andeler:

25	Bly:	92 %
	Sink:	2,7 %
	Kobber:	0,3 %
	Jern:	0,2 %
	Sølv:	20 %

30 Det er vist at utlutningen av bly har vært meget selektiv i forhold til de andre elementer som følge av at forholdet $\text{PbS}/\text{Fe}^{+++}$ ble holdt mellom 1,0 og 1,50 ganger det støkiometriske forhold.

(b) Rensning av den blyinneholdende oppløsning. Dette ble utført med utstyret beskrevet i eksempel 2 og innebefattet en to kamers sementeringsreaktor og en ionebytterharpiks-kolonne.

Driftsparametrene for denne tottrinns rensning var som følger:

154748

10

	Tilførselshastighet:	0,85 l/h
	Volum av sementeringsreaktor	
	turbulent del:	0,85 l
	rolig del:	0,85 l
5	Volum av harpikssjikt:	0,085 l

Under rensningen fordeler de eliminerte urenheter seg på følgende måte:

10	Involvert fase	% Fordeling		
		Kobber	Sølv	Vismut
	Sement	92	91	58
	Harpiks	8	9	42

15

(c) Elektrolyse av oppløsningen etter behandling med harpiksen.

Denne operasjonen ble utført i anlegget og under de betingelser som er beskrevet i eksempel 2. Oppløsningen som ble ført ut av harpikskolonnen ble ført direkte til elektrolysebadet, slik at rensning og elektrolyse i realiteten utføres samtidig. Det oppsamlede bly etter elektrolysen ble vasket og deretter smeltet ved 400°C i nærvær av natriumkarbonat. Den erholdte blybarre inneholdt de følgende mengder fremmedelementer:

25

	Element						
	<u>Cu</u>	<u>Ag</u>	<u>Bi</u>	<u>Sb</u>	<u>As</u>	<u>Zn</u>	<u>Sn</u>
Konsentrasjon (ppm)	<10	<10	<10	<100	40	<10	<100

30

Dette eksempel viser tydelig at det er mulig å fremstille meget rent metallisk bly fra en hvilken som helst uren forbindelse inneholdende blyglans.

35 Eksempel 4

Eluering av "IMACTI GT 73" harpiks med saltsyre. En serie forsøk ble utført med kolonner holdt ved 90°C ved sirkulasjon av varmt vann i en dobbeltsløyfe.

Ethvert forsøk ble utført i to cykler:

(1) Harpiksen ble først mettet under anvendelse av en fremstilt oppløsning av kobberklorid i magnesiumklorid inneholdende ca. 5 g/l kobber. Den mettede harpiks inneholder ifølge forsøkene 60-80 g Cu/l.

- 5 (2) Hver av harpiksmengdene ble deretter vasket med vann for å eliminere impregneringsoppløsningen. Elueringsforsøket ble deretter utført med vandige oppløsninger av saltsyre med forskjellige normaliteter, avhengig av harpikssatsen.
- 10 Elueringsoppløsningen ble oppsamlet i fraksjoner fra et sjikt-
volum som betegnes som B.V. (Bed Volume), og bestemmelse av
kobberkonsentrasjonen ble utført for hver fraksjon. Det er
således mulig å bestemme andelen av eluert kobber som funk-
sjon av oppsamlet mengde elueringsoppløsning og avhengig av
15 saltsyrens normalitet.

20	Kumulativ andel oppsamlede sjikt- volumer	Kumulativ prosentandel av gjenvunnet kobber			
		Løsning av HCl 3,95 N	Løsning av HCl 5,8 N	Løsning av HCl 6,8 N	Løsning av HCl 7,6 N
25	1	2,1	3,1 %	13,0	17,7
	2	16,4	30,6 %	54,9	70,0
	3	27,0	50,6 %	75,6	93,8
	4	35,0	65,5 %	88,4	98,7
	5	41,4	77,2 %	95,5	
30	6	46,9	85,9 %	97,0	
	7	51,44	92,2 %		
	8	55,40	95,4 %		
	9	58,90	96,1 %		
	10	62,10	96,2 %		
35	20	81,90			

154748

12

Det er også mulig å strippe harpiksen ved anvendelse av en alkalimetallcyanidoppløsning.

5 Av resultatene fremgår det at det er vanskelig å eluere harpiksen med saltsyre med en normalitet mindre eller lik 4. På den annen side vil en normalitet i området 4-6N gjøre det mulig å gjenvinne kobberet med godt utbytte forutsatt at det anvendes relativt store volumer. En normalitet på over 6N skulle være å foretrekke.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for behandling av blykloridoppløsninger
5 inneholdende som urenheter sølv, kobber og/eller vismut,
k a r a k t e r i s e r t v e d de følgende trinn:
(a) bringe oppløsningen i kontakt med en kationutbytterhar-
piks hvis aktive gruppe er en sulfhydrylgruppe, og
(b) gjenvinne bly fra oppløsningen erholdt i trinn (a).
10
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at alt tilstedeværende kobber reduseres til Cu^+ før
trinn (a).
- 15 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at red.oks. potensialet for oppløsningen før den
bringes i kontakt med harpiksen reguleres til en verdi mindre enn
eller lik 0 i forhold til en mettet kalomelelektrode.
- 20 4. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-3, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at red.oks. potensialet for oppløsningen
under trinn (a) holdes mellom -520mV og -560 mV.
5. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-4, k a r a k t e r i -
25 s e r t v e d at oppløsningens temperatur under trinn (a)
holdes mellom 60°C og kokepunktet.
6. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-5, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at bly i trinn (b) gjenvinnes elek-
30 trolytisk.
7. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-6, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at harpiksen mettet med urenheter regenere-
res ved eluering med en 5-12 N saltsyreoppløsning.
35