



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.03.74 (P. 169237)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C22b 13/04

Int. Cl.² C22B 13/04



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Asturiana De Zinc S.A., San Juan de Nieva —
Castrillon (Hiszpania)

**Sposób otrzymywania ołowiu i srebra za pomocą flotacji
substancji zawierających tlenki ołowiu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania ołowiu i srebra za pomocą flotacji z substancji zawierających tlenki ołowiu, i stanowiących pozostałości produkcji elektrolitycznej cynku z koncentratów cynku lub innych złożonych związków np. surowców.

Koncentratami cynku są substancje w których koncentracja cynku jest na tyle wysoka że opłaca się jego otrzymywanie za pomocą elektrolizy. Złożone koncentraty są otrzymywane za pomocą flotacji rud siarczkowych. Koncentraty mają skład przedstawiony poniżej: 10÷45% Zn, 3÷40% Pb, 0÷25% Cu, Ag — 0÷5,000 g/t koncentratu, 5÷30% Fe.

Cynk można otrzymywać z siarczkowych związków cynku przez prażenie ich dla otrzymania produktów zawierających tlenki cynku. W znanym procesie elektrolitycznego otrzymywania cynku, tlenek cynku jest rozpuszczony w wodnym roztworze kwasu siarkowego. Otrzymany roztwór siarczanu cynku jest oczyszczany a następnie poddawany elektrolizie w celu otrzymania cynku. W tym samym czasie zostaje uwalniany tlen oraz oddawany kwas siarkowy, użyty do rozpuszczenia tlenku cynku. Kwas ten zwany zużytym elektrolitem lub elektrolitem wtórnym ma zwykle stężenie 150—200 g/l.

Podczas procesu prażenia koncentratów cynku i innych złożonych związków, żelazo łączy się z innymi metalami tworząc żelaziany MeO: Fe₂O₃, gdzie Me oznacza metal tworzący z żelazem związek. Żelaziany MeO, Fe₂O₃ są nierozpuszczalne w wodnym roztworze kwasu siarkowego używanego do ługowania tlenków cynku w normalnych warunkach ługowania. Większa koncentracja żelaza wys-

2

tępuje w rudach ale zwykle wiele metali staje się nierozpuszczalnymi ponieważ podczas prażenia łączą się z żelazem, szersze zastosowanie znalazły pozostałości ługowania, zawierające cynk w ilości 15—35% w zależności od tego czy użyte do ługowania substancje zawierają proste czy złożone związki cynku.

W opisie patentowym nr 732045, wydanym 16.07.1971 r. został opisany sposób otrzymywania metalu z pozostałości po ługowaniu.

W znanych procesach oprócz roztworów cynku i żelaza występują inne cenne metale jak Cd, Cu, itp.

Po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych, w których użyto 2 rodzajów koncentratów do elektrolitycznego otrzymywania cynku, przy zastosowaniu procesu przedstawionego w opisie patentowym nr 732045 otrzymano produkt końcowy o następującym składzie:

Zn — 1,49% As — 0,006% Mn — 0,34%
Pb — 18 — % Sb — 0,01% Ni — 0,0005%
Cd — 0,011% Ge — 0,0005%
Fe — 3, — % Ag — 650 g/t koncentratu
CaO = 15,85%; MgO = 1,45%; Ogólnie S — = 15,80%
S — SO₄ = 15,80% Niepodzielna reszta R = 4,68%.

Powyższy skład procentowy może być zmieniany w dość szerokich granicach, przy czym zawsze jest zależny od składu koncentratów.

W otrzymanych pozostałościach występuje ołów niemal wyłącznie w postaci siarczanów.

Związki srebra, oraz siarczan ołowiu mogą być wyodrębnione z pozostałości za pomocą flotacji, przeprowadzonej

w odpowiednim ośrodku i przy zastosowaniu odpowiedniej techniki.

We wszystkich procesach elektrolitycznych otrzymuje się nierozpuszczalne pozostałości zawierające bardzo duży procent Pb i Ag oraz innych cennych metali i pozostałości te odprowadza się do odlewni lub pieca szybowego.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania srebra i ołowiu za pomocą flotacji z pozostałości produkcji elektrolitycznej cynku lub innych metali z surowców, koncentratów lub złożonych związków zawierających srebro i ołów.

Cel wynalazku został osiągnięty przez to, że najpierw prowadzi się flotację właściwą, przy udziale czynników zbierających w zasadzie srebro, siarkę i cynk, bez czynników siarkujących a produkt flotacji przepłukuje się jeden do trzech razy uzyskując związek o dużej zawartości srebra, siarki i cynku, po czym pozostałość po flotacyjną poddaje się działaniu czynników siarkujących i zbierających dla odzyskania ołowiu prowadząc flotację a następnie produkt flotacji przepłukuje się jeden do trzech razy dla otrzymania związku o dużej zawartości ołowiu.

Korzystne jest, a niekiedy konieczne usunięcie pewnych elementów z roztworu przed rozpoczęciem flotacji.

W sposobie według wynalazku flotacja może być przeprowadzona w jednym lub dwu etapach, w zależności od tego otrzymuje się jeden lub dwa koncentraty.

Zastosowanie flotacji w jednym lub dwu etapach zależy od zawartości metali w pozostałościach, od stosunku Pb:Zn lub Pb:S, oraz od zawartości srebra. Korzystne jest przeprowadzenie flotacji w dwu etapach kiedy cynk i siarka w pozostałościach występują w związkach z ołowiem. Kiedy zawartość procentowa cynku i siarki jest bardzo niewielka w stosunku do zawartości ołowiu, przeprowadza się flotację w jednym etapie.

Kiedy flotację prowadzi się w dwu etapach, w pierwszym etapie otrzymuje się koncentrat o dużej zawartości srebra wraz z siarką i cynkiem a w drugim koncentrat zawierający siarczan ołowiu oraz pozostałość srebra. Flotację w dwu etapach prowadzi się korzystnie w środowisku kwaśnym.

Stężenie kwasu w pierwszym etapie ma decydujący wpływ na jakość związków srebra oraz wpływa na przebieg otrzymywania ołowiu w drugim etapie. W pierwszym etapie przygotowuje się pulpę o odpowiedniej zawartości procentowej czynnika stałego wynoszącej od 20 do 25% i ustala się najkorzystniejsze stężenie kwasu, a następnie wprowadza się pulpę do zbiornika lub mieszalnika flotacyjnego gdzie dodaje się odpowiednie odczynniki w celu flotacyjnego otrzymania srebra, siarki oraz związków cynku.

Najkorzystniejsze stężenie kwasu wynosi $2 \leq \text{pH} \leq 4,5$.

Stężenie kwasu może być zmieniane w szerokim zakresie, szczególnie przy flotacji srebra i flotacja ta może być prowadzona również w roztworze neutralnym lub alkalicznym. Dla otrzymania maksymalnej ilości ołowiu i srebra i dla lepszej flotacji ołowiu najkorzystniejsze stężenie kwasu wynosi $2 \leq \text{pH} \leq 4,5$.

Jako odczynniki flotacyjne stosuje się ksantogeniany, dwutiofosforany lub inne, najkorzystniej takie, które nie łączą się z ołowiem w czasie pierwszego etapu flotacji.

Korzystne jest dodanie rozdzielnika np. krzemianu sodu. Może być również stosowany czynnik spieniający dla tworzenia dostatecznej ilości piany w celu zwiększenia wydajności flotacji. Pulpą przepływa z mieszalnika flotacyjnego do kilku flotacyjnych wanien gdzie następuje flotacja właściwa metali nieżelaznych. Piana przepłu-

kiwana kilkakrotnie najczęściej pomiędzy pierwszym a trzecim etapem. Pozostałości przepłukiwania są zwykle łączone z pozostałościami flotacji lub dodane powtórnie na początku flotacji albo usunięte z pozostałościami flotacji.

Stężenie kwasu w czasie przepłukiwania ma wpływ na jakość otrzymanych związków srebra, najkorzystniej jest utrzymywać stałe stężenie kwasu wynoszące $2 \leq \text{pH} \leq 4,5$.

Jakość otrzymanych związków jest bardzo zróżnicowana i zależy od zawartości srebra w pulpie, od zawartości żelaza a szczególnie od zawartości cynku oraz siarki.

Zwykle produkty flotacyjne poddaje się dekantacji, filtrowaniu a następnie suszeniu.

Suchy produkt praży się w celu wzbogacenia go w srebro i cynk poprzez ulotnienie siarki w postaci dwutlenku siarki SO_2 , który może być użyty w innych procesach przemysłowych. W czasie prażenia minimalne jest zużycie paliwa, którego używa się tylko do rozpoczęcia procesu. Pozostałości flotacji z pozostałościami przepłukiwania wprowadza się do mieszalnika flotacyjnego, gdzie za pomocą czynnika siarkującego jest uaktywniany siarczan ołowiu, który w połączeniu z odczynnikami flotacyjnymi używany jest zwykle w procesie flotacji mineralnej.

Jako czynnik siarkujący stosowany jest korzystnie siarczek sodu. Odczynniki rozdzielające oraz odczynniki flotacyjne dla związków towarzyszących siarczanom ołowiu są dodawane w mieszalniku lub później, w czasie flotacji, przy czym nie zawsze jest to konieczne.

Stężenie kwasu w czasie uaktywniania siarczanu ołowiu ma decydujące znaczenie i powinno być utrzymane na najkorzystniejszym poziomie $2 \leq \text{pH} \leq 4,5$.

W przeciwnym wypadku siarczan ołowiu tworzy drobiny, szczególnie w tych miejscach gdzie stężenie kwasu przez dłuższy okres czasu odbiegało od optymalnego poziomu, co czyni proces nieekonomicznym. Po procesie siarkowania, pulpę przenosi się z mieszalnika do wanien flotacyjnych gdzie dodaje się odczynnik flotacyjny i czynnik spieniający, jeżeli jest to konieczne dla wyprodukowania potrzebnej ilości piany dla zwiększenia wydajności flotacji. W wannach flotacyjnych prowadzi się flotację siarczanu ołowiu.

Korzystne jako odczynniki flotacyjnych używa się ksantogeniany i/lub dwutiofosforany.

Jako czynniki spieniające korzystnie stosuje się czynniki nie mające własności odczynników flotacyjnych.

Odczynniki flotacyjne i czynniki spieniające, jeżeli zaistnieje konieczność ich późniejszego uzupełnienia, są dodawane stopniowo w krótkich okresach czasu. Niekiedy korzystne jest dodanie siarczanu amonowego. Produkt flotacji wprowadza się do następnych wanien flotacyjnych gdzie przepłukuje się siarczan ołowiu, przy czym operację przepłukiwania powtarza się kilkakrotnie, zwykle od jednego do trzech razy.

W czasie przepłukiwania korzystne jest utrzymywanie stężenia kwasu $2 \leq \text{pH} \leq 4,5$. W czasie przepłukiwania można dodawać czynniki siarkujące, odczynniki flotacyjne oraz odczynniki rozdzielające i inne odczynniki dla związków towarzyszących siarczanowi ołowiu. Pozostałości flotacji są jałowe. Pozostałości przepłukiwania dodaje się powtórnie na początku flotacji lub na początku przepłukiwania a część z nich dodaje się do jałowych pozostałości flotacji co zależy od stopnia zanieczyszczenia produktu flotacji. Jeżeli produkty flotacji zawierają dużo żelaza korzystnie dodaje się pozostałości do pozostałości jałowych dla otrzymania dobrej jakości siarczanu ołowiu.

Końcowy produkt otrzymuje się po ostatnim przepłukiwaniu.

Jakość końcowego produktu zależy od zawartości ołowiu i związków zanieczyszczających w surowcu.

Jeżeli w rudzie zawartość cynku jest mała w porównaniu z ilością ołowiu, produkt flotacji srebra po jednokrotnym wyprażeniu dodaje się do produktu flotacji siarczynu ołowiu dla wzbogacenia w srebro siarczynu ołowiu oraz zwiększenia wydajności otrzymania ołowiu. Pozostałości pierwszego etapu flotacji srebra i ołowiu poddaje się następnemu etapowi flotacji gdzie na początku dodaje się produkt po flotacyjnym stanowiący mieszkankę. Pozostałości flotacji srebra wprowadza się do mieszalnika flotacyjnego gdzie uaktywnia się ołów i są zwracane wyjałowione pozostałości flotacji ołowiu.

Flotacja srebra i ołowiu może przebiegać jednocześnie, wówczas stosuje się te same operacje, jak przy flotacji siarczynu ołowiu. Jednoczesna flotacja związków srebra i siarczynu ołowiu jest niekorzystna, ponieważ nawet małe ilości czynnika siarkującego mogą powodować duże straty srebra.

Efekty flotacji zależą od składu wyjściowych związków cynku, oraz od procesów stosowanych w czasie obróbki.

Rozpatrzono dwa rodzaje produktów: pozostałości Pb/Ag z niską zawartością żelaza i cynku oraz pozostałości Pb/Ag z dużą zawartością żelaza.

Niekiedy, gdy zawartość żelaza jest wysoka, większość żelaza występuje w postaci siarczynu. Kiedy pozostałości z Pb/Ag zawierają dużą ilość żelaza, żelazo może zanieczyszczać związki ołowiu i srebra, wówczas ługuje się żelazo dla zwiększenia koncentracji srebra i ołowiu.

Przy zastosowaniu flotacji w dwu etapach, uzyskano następujące wyniki.

Analiza

Produkty	Zawartość wagowa w %	%Pb	Ag.g/t koncentratu	% Zn	%Fe
Koncentrat Ag		5,5	14,300	30,2	2,3
Koncentrat Pb		55,5	900	3,6	3,2
Produkt jałowy		4,3	150	1,5	1,8
Razem poszczególnie		27,9	1,202	3,9	2,5

Rozkład wagowy metali

Produkty	Zawartość wagowa w %	%Pb	Ag.g/t koncentratu	% Zn	% Fe
Koncentrat Ag	5,0	1,0	59,45	38,70	4,66
Koncentrat Pb	46,0	91,46	34,42	42,45	59,61
Produkt jałowy	49,0	7,54	6,13	18,85	35,73
Razem -poszczeg.	100,0	100,00	100,0	100,00	100,00

Koncentrat cynku nie był poddany prażeniu.

Przy zastosowaniu flotacji w jednym etapie uzyskano następujące wyniki.

Analiza

Produkty	Zawartość wagowa w %	% Pb	Ag.g/t koncentratu	% Zn	%Fe
Koncentrat Ag — Pb		50,6	2,214	6,2	3,1
Produkt jałowy		4,3	150	1,5	1,8
Razem poszczególnie		27,9	1,202	3,9	2,5

Rozkład wagowy metali

Produkty	Zawartość wagowa w %	% Pb	Ag.g/t koncentratu	% Zn	%Fe
Koncentrat Ag — Pb	51,0	92,46	93,87	85,15	64,27
Produkt jałowy	49,0	7,54	6,13	18,85	35,73
Razem poszczególnie	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony w przykładzie wykonania na rysunku na którym fig. 1 przedstawia schemat sposobu otrzymywania srebra i ołowiu, gdy srebro i ołów są otrzymywane osobno, fig. 2 — schemat sposobu otrzymywania jednoczesnego srebra i ołowiu.

Substancję 1 (fig. 1) zawierającą srebro uzyskaną z elektrolizy cynku umieszcza się w mieszalniku flotacyjnym 2 gdzie wprowadza się odczynnik flotacyjny, następnie przeprowadza się flotację 3 srebra, siarki i cynku, przy czym nie zachodzi flotacja ołowiu ponieważ nie dodaje się czynników siarkujących, a dodawane odczynniki flotacyjne nie powodują flotacji ołowiu. Flotację 3 prowadzi się w środowisku kwaśnym. Produkt 4 flotacji przepłukuje się w dwu etapach 5 i 6 dla uzyskania bogatego w srebro związku 7.

Przepłukiwanie prowadzi się korzystnie w środowisku kwaśnym o zawartości $2 \leq \text{pH} \leq 4,5$. Pozostałości przepłukiwania w etapach 5 i 6 są jałowe i usuwa się je w postaci substancji 8 lub wprowadza się je w postaci substancji 9 do mieszalnika flotacyjnego 2, albo dodaje się w postaci substancji 10 do pozostałości 11 flotacji 3. Pozostałości przepłukiwania można wprowadzać do każdego z etapów przepłukiwania lub do jednego z etapów wcześniejszych. W procesie mogą być dodawane czynniki spieniające korzystnie niemające właściwości odczynnika flotacyjnego. Pozostałości 11 przenosi się do mieszalnika flotacyjnego 12 gdzie dodaje się czynnik siarkujący, korzystnie siarczek sodu, dla uaktywnienia siarczynu ołowiu, następnie przeprowadza się flotację 13 przy czym odczynniki flotacyjne takie jak ksantogeniany i/lub dwutiofosforany powodują flotację ołowiu. Produkt 14 flotacji przepłukuje się w dwu etapach 15 i 16 dla uzyskania bogatego w ołów związku 17.

Pozostałości 18, 19 i 20 etapów 16, 15 przepłukiwania i flotacji 13 są jałowe i dodaje się je w postaci substancji 21 do mieszalnika flotacyjnego 12.

Pozostałości 11 flotacji 3 poddaje się flotacji 22 przed do-

daniem czynnika siarkującego do mieszalnika flotacyjnego 12. Pozostałości 23 flotacji 22 doprowadza się do mieszalnika flotacyjnego 12, a produkt 24 flotacji 22 doprowadza się do mieszalnika flotacyjnego 2.

Pozostałości 20 flotacji 13 można poddać flotacji 25 uzyskując jałowe pozostałości 26 i produkt 27 flotacji 25, który doprowadza się do mieszalnika flotacyjnego 12.

Czynnik siarkujący, odczynniki flotacyjne oraz czynnik spieniające dodaje się stopniowo w różnych etapach procesu.

Przy zastosowaniu sposobu, którego schemat jest przedstawiony na fig. 2, do mieszalnika flotacyjnego 2 wprowadza się odczynniki takie, jak przy zastosowaniu sposobu, którego schemat jest przedstawiony na fig. 1 oraz czynnik siarkujący, korzystnie siarczek sodu, a następnie przeprowadza się flotację 3 srebra, siarki, cynku oraz ołowiu.

Produkt 4' flotacji 3' przepłukuje się w etapach 5' i 6' dla otrzymania związku 7' bogatego w srebro i ołów. Pozostałości 8'' i 11'' usuwa się gdyż są wyjałowione, lub pozostałości 8'' w postaci substancji 9' doprowadza się do mieszalnika flotacyjnego 2, a pozostałości 11' poddaje się flotacji 22'' uzyskując wyjałowione pozostałości 23'' oraz produkt 24' flotacji 22'', który doprowadza się do mieszalnika flotacyjnego 2.

W różnych etapach procesu dodaje się odczynniki flotacyjne oraz czynniki spieniające, jak również mogą być dodawane czynniki siarkujące.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania ołowiu i srebra za pomocą flotacji substancji zawierających tlenki ołowiu, **znamienny tym**, że najpierw prowadzi się flotację właściwą, przy udziale czynników zbierających w zasadzie srebro, siarkę i cynk bez czynników siarkujących a produkt flotacji przepłukuje się jeden do trzech razy uzyskując związek o dużej zawartości srebra, siarki i cynku, poczym pozostałość po-flotacyjną poddaje się działaniu czynników siarkujących i zbierających dla odzyskania ołowiu prowadząc flotację a następnie produkt flotacji przepłukuje się jeden do trzech razy dla otrzymania związków o dużej zawartości ołowiu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że flotację srebra, siarki i cynku prowadzi się w środowisku kwaśnym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że flotację srebra, siarki oraz cynku prowadzi się z udziałem odczynników flotacyjnych nie wywołujących flotacji związków ołowiu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę pozostałości flotacji srebra, siarki oraz cynku prowadzi się w środowisku kwaśnym.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik siarkujący stosuje się siarczek sodu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla przeprowadzenia flotacji ołowiu używa się jako odczynników flotacyjne ksantogeniany i dwutiofosforany.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pozostałości flotacji właściwej srebra, siarki oraz cynku przed poddaniem działaniu czynnika siarkującego i odczynników flotacyjnych, poddaje się flotacji, której produkt dodaje się na początku flotacji właściwej, srebra, siarki i cynku.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pozostałości przepłukiwania dla otrzymania związków o dużej zawartości srebra, siarki oraz cynku dodaje się do pozostałości flotacji srebra.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pozostałości flotacji ołowiu poddaje się flotacji, której produkt dodaje się na początku flotacji właściwej ołowiu.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prowadzi się flotację właściwą srebra, siarki, cynku i ołowiu przy udziale czynników siarkujących i zbierających ołów korzystnie w środowisku kwaśnym, a następnie produkt flotacji przepłukuje się jeden do trzech razy dla otrzymania związku o dużej zawartości ołowiu i srebra.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że pozostałości przepłukiwania podaje się na początek flotacji właściwej, której produkt był przepłukiwany.

12. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stopień zakwaszenia wynosi $2 \leq \text{pH} \leq 4,5$.

13. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że pozostałości flotacji właściwej poddaje się flotacji, której produkt podaje się na początek flotacji właściwej.

