



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 154273

(51) Int. Cl. C 25 C 1/18

(83)

(21) Patentsoknad nr. **803673**
(22) Inngivelsesdag 04.12.80
(24) Lopedag 02.04.80
(62) Avdelt/utskilt fra soknad nr.

(86) Internasjonal soknad nr. PCT. AU80/00001
(86) Internasjonal inngivelsesdag 02.04.80
(85) Videreføringsdag 04.12.80
(41) Alment tilgjengelig fra 04.12.80
(44) Utlegningsdag 12.05.86
(72) Oppfinner PETER KENNETH EVERETT,
Chatswood,
New South Wales,
Australia.

(71)(73) Soker/Patenthaver DEXTEC METALLURGICAL PTY. LTD.,
169 Miller Street,
North Sydney,
New South Wales 2060,
Australia.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A.S. Oslo.

(30) Prioritet begjært 09.04.79, Australia,
nr. PD 8329.

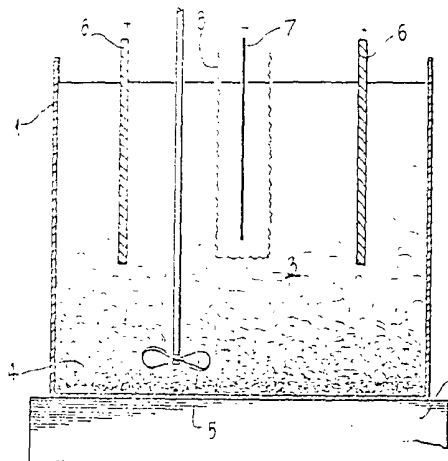
(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE TIL SELEKTIV UTVINNING AV
BLY FRA MALMER OG KONSENTRATER.

(57) Sammendrag

Prosess for selektiv utvinning fra en blybærende malm eller konsentrat (4) i en elektrolytisk celle (1) som innbefatter minst en anode (6) og en katode (7). Prosessen innbefatter at malmen eller konsentratet (4) bringes i kontakt med en elektrolytt (3) som inneholder klorioner og at elektrolytten (3) holdes ved en temperatur som går opp til kokepunktet for elektrolytten (3) og holdes ved en pH-verdi på opp til 7, mens det opprettholdes en lav (mindre enn 200 ampere/m²) anodestrømtetthet. Ved denne prosess blir svovel i malmen eller konsentratet (4) omdannet til sin elementære form, mens bly går inn i oppløsningen, mens hvilket som helst annet basismetall som foreligger i malmen eller konsentratet (4) forblir i det vesentlige uoppløst. Prosessen unngår dannelsen av en uheldig elementær svovelfilm på malmen eller konsentratet som resulterer i lavere celledspenninger og selektiv blyutvinning.

(56) Anførte publikasjoner

USA (US) patent nr. 3736238 (204/105R),
4115222 (204/117), 3787293 (204-1).



Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til selektiv utvinning av bly fra blyulfider og blymalmer og konsentrater som inneholder bly.

I dette henseende vedrører oppfinnelsen spesielt malmer og konsentrater hvor bly kan være enten en hovedkomponent eller en bikomponent.

Bly fremstilles vanligvis fra sulfidmalmer eller konsentrater ved pyrometallurgisk behandling som innbefatter smelting. Ved denne behandling blir svovel, som danner en del av innholdet i den foran nevnte malm eller konsentrat, utsatt for oksydering og danner svoveldioksyd, Svoveldioksyd blir betraktet som en miljøforurensning. Følgelig har utøvelsen av blysmelteprosesser i økende grad blitt innskrenket og gjort mindre økonomisk på grunn av den senere tids strenge lovgivning.

For å overvinne ulempene ved den pyrometallurgiske prosess, særlig forurensningen, er det blitt utviklet metoder for å oksydere sulfider under trykk i autoklaver ved bruk av ammoniakopløsning. Anleggene er dyre, bruker store mengder ammoniakk, gir store mengder ammoniakksulfat som det må tas hånd om og krever ofte et tilhørende anlegg for fremstilling av rent oksygen.

Et eksempel på den foran nevnte prosess er den hydrometallurgiske prosess som er beskrevet i australsk patent 282292 (Sherritt Gordon Mines 1964). Prosessen benytter, i en ammoniakksulfatomgivelse, oksygen ved et partialtrykk på 0,34 til 6,8 atmosfærer og oksyderer blyulfid til blyulfat, dette produktet krever videre behandling for å tilveiebringe metallisk bly. I dette henseende er det funnet at bly ikke kan utvinnes økonomisk ved elektrolyse fra dets sulfider i en elektrolytt som inneholder i det vesentlige sulfationer eller ved en prosess hvor sulfationene tilveiebringes i vesentlige mengder.

I tillegg til ovenstående er det foreslått andre prosesser hvor blyulfid-konsentrat er blitt sammenpresset til ledende anoder og oksydert elektrisk i en elektrokjemisk celle. Disse prosessene har ikke vist seg gunstige på grunn av de høye kostnadene ved fremstillingen av anodene og dårlig strømeffektivitet og uttrekningseffektivitet.

154273

2

Betydelig forskning er også rettet mot utvasking av blyulfidmalmer eller konsentrater. Det vises her til britisk patent 1478571 (Societe Miniere et Metallurgique de Penarroya) hvor det er beskrevet en metode for oppløsning av ikke jernholdige metaller som forefinnes i sulfidmalm eller konsentrat som omfatter utlutning av malmen eller konsentratet med en vandig kobber(II)-kloridopløsning og regenerering av kobber(II)-ioner fra kobber(I)-ioner som dannes under utlutingsreaksjonen ved hjelp av gassformet oksygen sammen med saltsyre og/eller ferroklorider. Denne prosess gir en blanding av klorider, og fremgangsmåten for gjenvinning av metallene er ikke beskrevet.

En annen prosess (beskrevet i US-patent nr. 3673061) omfatter oksydering av sulfider ved anoden i en elektrokjemisk celle. Denne prosessen gir utvinning av en rekke basismetaller vilkårlig ved bruk av sterkt oksyderende betingelser. Mens det er nevnt strømtettheter på 130 ampere/m², er det eksemplifisert tettheter i området 581-5167 ampere/m², hvilket er meget høyt. Disse sterkt oksyderende betingelser resulterer i høye cellespenninger og hurtig korrosjon av grafittanodene. Det antas at kravene til sterkt oksyderende betingelser skyldes den gradvise oppbygging av en film av elementært svovel på overflaten av mineralet som hemmer oppløsningen og derfor krever mer intens oksydasjon. Det er vesentlig å bemerke at det i dette patent er angitt at hvis gjennomsnittskornstørrelsen er større enn ca. 60 mesh US Standard, er prosessen ikke anvendbar.

En fremgangsmåte for utvinning av metaller fra sulfidmalmer ved elektrolytisk oppløsning av sulfidene er beskrevet i US-patent nr. 3736238. Ved denne fremgangsmåten benyttes det en strømtetthet på over ca. 130 ampere/m². Dette resulterer i høye spenninger og ikke-selektiv utvasking av metallet, samt sterk korrosjon av anodene. Det nevnte patentet beskriver ikke at det anvendes svakt oksyderende betingelser. Videre vedrører patentet ikke spesifikt selektiv utvinning av bly fra oppløsning.

Det forefinnes også en australsk patentsøknad nr. 41938/78 (Broken Hill Proprietary Ltd.) som antyder at partikkelkontakten nær eller inntil

anoden er nødvendig for effektiv oppløsning. Spesielt er det angitt på side 7:

5 "En vesentlig parameter ved dette trekk av oppfinnelsen er maksimaliseringen av kollisjonshyppigheten mellom enkelte mineralpartikler og mateelektroden som for oppløsning av sulfidmineraler er anoden."

10 For således å summere opp, benyttes ved den mest nærliggende kjente teknikkens stand som er diskutert ovenfor, høye anodestrømtettheter i kombinasjon med sure klorelektrolytter, og øket effektivitet tenkes å være mulig ved å maksimalisere kollisjonene mellom malm eller konsentratpartikler og anoden.

15 I motsetning til ovenstående skal det ved foreliggende oppfinnelse selektivt utvinnes bly fra blybærende materialer uten bruk av høye strømtettheter og uten de foran nevnte kravene til partikkelkontakt. En konsekvens av dette er en billig omdanning av blymalmer eller konsentrater til bly ved atmosfæretrykk uten forbruk av dyre reaksjonsmidler eller fremstilling av biprodukter som vanskelig lar seg fjerne.

20 Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte til selektiv utvinning av bly fra en blybærende malm eller et konsentrat i en elektrolytisk celle som innbefatter minst en anode og en katode hvor malmen eller konsentratet bringes i kontakt med en elektrolytt som
25 inneholder klorioner, hvor fremgangsmåten er kjennetegnet ved

30 1) at elektrolytten holdes ved en temperatur opptil kokepunktet for elektrolytten, dvs. i området 30-110°C, ved en pH-verdi opp til 7, mens det tilføres en lav anodestrømtetthet på under 130 A/m²,

hvorved svovel som er tilstede i malmen eller konsentratet i vesentlig grad blir omvandlet til elementær form og bly tas opp i oppløsningen, og

35 2) at bly selektivt utvinnes katodisk.

Det er funnet at kombinasjonen av prosessparametre, som er angitt ovenfor, i vesentlig grad reduserer oppløsningen av andre basismetaller

154273

4

som kan være tilstede i malmen eller konsentratene og overraskende tillater en uventet økonomisk og meget effektiv utvinning av bly. Det betyr at man oppnår den fordel at det er mulig selektivt å utvinne bly fra blandede Pb-Zn-Cu-Fe-sulfider, hvorved man overvinner ulempene ved de tidligere kjente prosessene som er beskrevet ovenfor, og fremgangsmåten er også anvendbar på blymineraler av en annen type enn sulfider som er oppløselige under prosessbetingelsene. Videre kan fremgangsmåten anvendes med blandede eller komplekse malmer.

- 5
- 10 Det antas at fordelaktigheten ved oppfinnelsen skyldes valg av et sett av betingelser hvorved dannelsen av en elementær svovelfilm unngås, dette resulterer i lavere celledensiteter, muligheten til å benytte grafittanoder og, som nevnt, tillates meget selektiv utvinning av bly fra blandinger av bly-, sink-, jern- og kobbersulfider. De betingelser som benyttes, lavt anodepotensial og lavt oppløsningsoksyderingspotensial, antas å tillate en første dissosiering av bly-sulfid til ionisk bly og svovel-mellomforbindelser som tillater diffusjon av svovel fra overflaten av mineralet før omdanningen til elementær form. Svovel-mellomforbindelsene kan f.eks. være H_2S .
- 15
- 20 Uttrykket "høy anodestrømtetthet", slik det benyttes her, innbefatter potensialer over $1000 A/m^2$, mens "lav anodestrømtetthet" indikerer en tetthet generelt under ca. $130 A/m^2$.

Et vesentlig foretrukket trekk ved oppfinnelsen er valg av meget lave anodestrømtettheter, fortrinnsvis mindre enn $130 A/m^2$, og mest fordelaktig i området $50-100 A/m^2$.

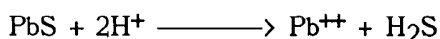
Tilsvarende er en minimum pH-verdi for elektrolytten på 0,5 funnet å være fordelaktig med det optimale pH-verdiområde mellom 1,5 og 2,5.

30 Temperaturen er også en prosessparameter som er vesentlig, og i dette henseende er et område fra $30^\circ C-110^\circ C$, og mer spesielt $50^\circ C-80^\circ C$, funnet mest hensiktsmessig.

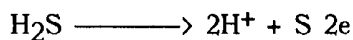
35 For å tillate øyeblikkelig blybelegning ved katoden ved starten av utvaskingen, bør elektrolytten fra starten av inneholde noe ionisk bly. F.eks. kan blyklorid være innbefattet i elektrolytten.

Videre kan blyholdige mineraler omrøres i anodekammeret til en elektrokjemisk diaframacelle for å tillate et jevnt angrep av elektrolytten.

- 5 Med hensyn til mekanikken for reaksjonen antas blyulfid å dekomponere i samsvar med følgende:



- 10 og svovelforbindelsen blir videre oksydert ved anoden til elementært svovel i samsvar med:



- 15 Den totale ligning for cellen er:



- I motsetning til den foran nevnte australske patentsøknad 41938/78 er
20 det ikke nødvendig at mineralet er i nær kontakt med anoden, og øket selektivitet er oppnådd med lett omrøring i bunnen av anodekammeret, fordi det økede oksydasjonsnivå i tett nærhet til anodene som kan bevirke oppløsning av andre mineraler er uønsket. Som tidligere nevnt er det ønskelig å suspendere mineralet for å tillate angrep på alle overflater, og
25 for å gi et strømningsmønster som leder svovelforbindelsen fra mineraloverflaten til anoden.

- Det følgende eksemplet illustrerer den sterkt selektive egenskap for fremgangsmåten ved behandling av kompleksblandede Pb-Zn-Cu-Fe-
30 sulfider. Bly i disse sulfidblandingen ville ikke kunne separeres økonomisk ved vandlige skummingsflotasjonsmetoder.

Eksempel 1

- 1 kg av hver av svovelblandingen ble langsomt omrørt i bunnen av
35 anodekammeret av 5 liters elektrokjemiske diaframaceller i en elektrolytt som omfattet 30 vekt-% natriumklorid og 4% blyklorid ved en pH-verdi på ca. 1,5-2,5. Strøm ble ført mellom grafittanodene og katodene

154273

6

med en anodetetthet på 90 A/m^2 og en katodestrømtetthet som var egnet for kraftproduksjon ved katoden i 5 timer ved 80°C med de følgende resultater. En katodesirkulasjonspumpe spylte blypulverproduktet til et

5

avsetningskammer under prøveperioden.

	<u>Pb%</u>	<u>Zn%</u>	<u>Cu%</u>	<u>Fe%</u>
Innmating 1 (spansk)	8,0	24,0	10,1	18,8
Rest 1	0,21	26,7	10,9	20,6
Produkt 1	99+	0,018	0,090	0,003
10 Innmating 2 (australsk)	11,6	18,4	10,2	15,2
Rest 2	0,14	18,8	11,0	17,0
Produkt 2	99+	0,007	0,017	0,0032

15

Strømeffektiviteten i begge forsøk var i overkant av 90% med en cellespenning på mindre enn 2,0 volt og et kraftforbruk på mindre enn 1 kWh/kg. Resultatene viser den ekstremt selektive egenskap for uttrekningen og den høye renhet for blyproduktet. Uttrekningseffektiviteten er 97% og 99% for bly med bare meget små mengder Zn og Cu som har gått i oppløsning.

20

Det følgende eksempel illustrerer anvendelsen av prosessen på kommersielle blykonsentrater.

25 Eksempel 2

100 g av et blykonsentrat, analysert til 70% Pb, 1,0% Cu og 1,9% Fe, ble langsomt omrørt i en 5 liters diaframacelle som inneholdt en syreelektrolytt på 30% NaCl og 4% PbCl_2 ved 70°C . Strøm ble ført mellom grafittanodene og katodene med 5 ampere i 5 timer. Cellespenningen var 1,9 V og anodestrømtettheten var 90 A/m^2 .

30

Resten som ble analysert til 0,9% Pb, 4,9% Fe og 3,2% Cu gir en Pb-uttrekningseffektivitet på 99,5%, mens den etterlater Cu og Fe i resten.

35

Ovenstående eksempel illustrerer videre den sterkt selektive egenskap for prosessen, de lave kraftomkostninger og de høye uttrekningseffektivitetene som ble oppnådd ved drift under visse betingelser.

Fig. viser et tverrsnittsriss av en apparatur hvor fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan gjennomføres.

5 Tegningen omfatter en elektrolytisk celle 1 som er plassert på toppen av en oppvarmingsinnretning 2, hvor oppvarmingsinnretningen hever temperaturen for elektrolytten 3 og blymalmen eller konsentratet 4 til et ønsket nivå. En rører eller agitator 5 er plassert nær bunnen i cellen 1 og bevirker ved rotasjon en bevegelse av malmen eller konsentratet 4 og elektrolytten 3. Et par anoder 6 og en katode 7 er delvis neddykket i 10 elektrolytten 3, og et potensial utøves over katoden og anoden i deres ikke neddykkede deler. Over katoden 7 er det en porøs katodepose 8.

Følgelig blir blymalm eller konsentrat 4 oppløst til ionisk bly og svovel- mellomforbindelser (H_2S) som (som tidligere nevnt) tillater diffusjon av 15 svovel fra overflaten av mineralet før omdanning til elementær form. Svovelforbindelsen migrerer mot anoden, mens ionisk bly migrerer til katoden.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte til selektiv utvinning av bly fra en blybærende malm eller et konsentrat (4) i en elektrolytisk celle (1) som inneholder minst en anode (6) og en katode (7) hvor malmen eller konsentratet (4) bringes i kontakt med en elektrolytt (3) som inneholder klorioner, k a r a k t e r i s e r t v e d at den innbefatter

(1) at elektrolytten (3) holdes ved en temperatur opptil kokepunktet for elektrolytten, dvs. i området 30-110°C, ved en pH-verdi på opptil 7, mens det tilføres en lav anodestrømtetthet på under 130 A/m²,

hvorved svovel som er tilstede i malmen eller konsentratet i det vesentlige blir omvandlet til elementær form og bly tas opp i oppløsning- en, og

(2) at bly selektivt utvinnes katodisk.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en anodestrømtetthet i området mellom 50 og 100 A/m².

3.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en elektrolytt med en pH-verdi som ligger i området mellom 0,5 og 7.

4.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en elektrolytt med en pH-verdi som ligger i området mellom 1,5 og 2,5.

5.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolytten anvendes ved en temperatur i området mellom 50°C og 80°C.

6.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-5, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at det anvendes en elektrolytt som til å
begynne med inneholder ionisk bly.

5

7.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-6, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at det som elektrolytt anvendes et alkali-
metallklorid og/eller jordalkalimetallklorid.

10

15

20

25

30

35

154273

