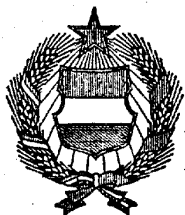


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) 183 166

A bejelentés napja: (22) 80. 04. 02.

(21) 788/80

A bejelentés elsőbbsége: (33)
AU

(32)
79. 04. 09.

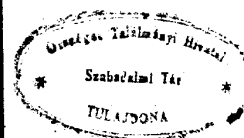
(31)
(PD 8329)

A közzététel napja: (41) (42) 83. 09. 28.

Megjelent: (45) 86. 10. 20.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₃

C 22 B-13/04



Feltaláló(k): (72)

Everett Peter Kenneth vegyész, New South Wales, Chatswood, AU

Szabadalmas: (73)

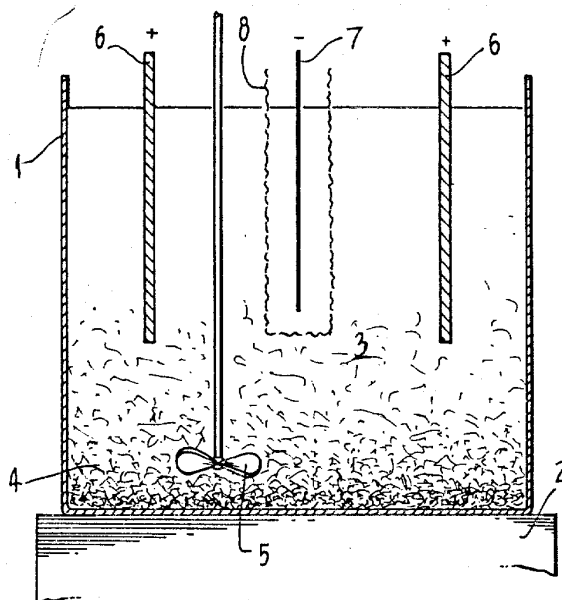
Dextec Metallurgical Pty. Ltd., New South Wales,
North Sydney, AU

(54)

ELJÁRÁS ÓLOM SZELEKTÍV FELTÁRÁSÁRA ÉS KINYERÉSÉRE ÓLOMTARTALMÚ ANYAGBÓL

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás ólom szelektív feltárására ólomtartalmú anyagból. Az eljárásban az elektrolitot forráspontjáig terjedő hőmérsékletre melegítik fel, ezen a hőmérsékleten, egyúttal 0,5–3,5 pH értéken tartják és az ólom leválasztását kis anódáram-sűrűséggel, továbbá alacsony szintű oxidálás mellett végzik. Ezzel az anyagban levő kén könnyen eltávolítható alakra hozható és az ólom az oldatba vihető át. A találmány szerinti eljárással az ólom érceiből, ásványaiból és koncentrátumaiból, valamint más ólomtartalmú anyagokból igen nagy hatékonysággal nyerhető ki.



A találmány tárgya eljárás ólom szelektív kinyerésére és feltárására ólomtartalmú anyagból, például ércből, ásványból vagy koncentrátumból, amikoris anóddal és katóddal ellátott elektrolitikus cellában az ólomtartalmú anyagból kloridiont és adott esetben ólomiont tartalmazó, 50...130 °C hőmérsékletű, mozgásban tartott elektrolittal érintkezésbe hozzuk, ólomtartalmát oldatba visszük, az elektrolit pH-ját 0,5 pH és legalább 3,5 pH határok között tartjuk, és az oldatból a katódon az ólomot leválasztjuk. A találmány szerinti eljárással ólom-szulfidot tartalmazó keverékekből, ásványokból és koncentrátumokból az ólom szelektív módon kinyerhető. Az eljárás gyakorlatilag tetszőleges ólomtartalom mellett alkalmazható.

Az ólom előállításának hagyományos eljárása szerint a szulfidos ásványokból vagy koncentrátumokból pirometallurgiai módszerekkel választják ki az ólomot. Ilyenkor az ólomtartalmú anyagban levő kén oxidálódik, kén-dioxid formájában távozik és erőteljesen szennyezi a környezetet. Ennek következtében világszerte jelentkező tendencia az, hogy az ólom előállítását más, környezetet kevésbé károsító módon biztosítsák, hiszen egyszerű pirometallurgiai módszerek megvalósítása általában csak úgy lehetséges, hogy a szigorú környezetvédelmi előírások teljesítésére költséges és bonyolult kiegészítő berendezéseket alkalmaznak.

Az ólom szulfidjából történő feltárására ismeretesek hidrometallurgiai eljárások is. Ezek lényege, hogy nyomásálló tartályban a szulfidot ammóniaoldattal kezelik. Ez az eljárás a nagy ammóniafelhasználás miatt költséges, a nagy mennyiségben keletkező ammónium-szulfát hasznosítása gondot okoz és az eljárás megvalósításához oxigénre is szükség van, ami nemegyszer oxigéngyártó üzem létesítését igényli.

A fenti alapelvet megvalósító hidrometallurgiai eljárás ismerhető meg az 1964-ben megadott 282 292 számú ausztrál szabadalmi leírásból (bejelentő: Sherritt Gordon Mines). A javasolt eljárás szerint ammónium-szulfáttal kezelt keverékbe 34,5 és 690 kPa közötti parciális nyomású oxigént vezetnek be és így az ólom-szulfidot ólom-szulfáttá oxidálják. Az ólom tulajdonképpen előállítása csak ezt követően kezdődik. A tapasztalatok szerint azonban a lényegében szulfát-ionokat tartalmazó elektrolitban ólom-szulfidból az ólom gazdaságosan nem tárható fel, és a hatékonyság értéke alacsony marad akkor is, ha a folyamatban nagyobb mennyiségű szulfát-ion keletkezik. Ezek az eljárások tehát nem gazdaságosak.

Egy másik javaslat szerint az ólom-szulfidot tartalmazó koncentrátumot vezető anyagú anóddá tömörítik össze és elektrokémiai cellában villamos úton oxidálják. Ez a megoldás azonban költséges anódelőkészítést igényel, az áramhasznosítás alacsony marad és az összetömörített anyagból az ólom csak kis hatékonysággal vonható ki.

Az ólom-szulfidot is tartalmazó ércek, ásványok és koncentrátumok kilúgozására is történtek próbálkozások. Az 1 478 571 számú angol szabadalmi leírás szerint (bejelentő: Sociéte Miniere et Metallurgique de Penarroya) a szulfidokat tartalmazó anyagból réz-klorid vizes oldatával történő kilúgozás útján a színesfémeket kioldják, majd a kilúgozás révén keletkező réz(II) és réz(I) ionokat tartalmazó oldathoz oxigéngázt, sósavat és/vagy vas(III)-kloridot adagolnak a kilúgozó oldat regenerálása végett. Az oldás hatékonyságát hidrogénelektrodhoz

viszonyítva 400...800 mV redoxi-potenciál biztosításával növelik. Ezzel az eljárással színesfémek kloridjainak keveréke állítható elő.

A 3 673 061 sz. USA szabadalmi leírásból a szulfidok elektrokémiai cella anódjánál végzett oxidálására ismerhető meg eljárás. A folyamat alkalmas számos színesfém nem szelektív feltárására intenzív oxidálás feltételei között. Ez a szabadalmi leírás 130 A/m² nagyságú áram-sűrűséget is említ, de példáiiban csak nagyon nagy. 600 és 5300 A/m² közötti áram-sűrűségeket sorol fel. A kén szulfáttá alakulását savas elektrolit alkalmazásával akadályozza meg. Az intenzív oxidálás feltételei mellett a nagy áram-sűrűségek következménye a nagy cellafeszültség és a grafitból készült anódok gyors korrodálása. Az intenzív oxidálás feltételeinek biztosítása azért szükséges, mert az eljárás során az ásvány vagy érc felületén fokozatosan elemi kénből álló réteg alakul ki, ami az oldást lassítja, és ezért az oxidálás egyre nehezebben zajlik. Az említett szabadalmi leírás szerint igen fontos, hogy az átlagos szennyezőanyag legfeljebb a vonatkozó USA szabvány szerinti 60 mesh legyen, ellenkező esetben a folyamat hatékonysága rendkívül lecsökken.

A Broken Hill Proprietary Ltd. cég bejelentése alapján 1979. március 16-án publikált 872.438 számú belga szabadalmi leírás (ausztráliai közbejuttatási száma: 41 938/78) olyan eljárást ismert, amelynek alapján egyetlen fém szulfidját tartalmazó anyagból, de nem szulfidok keverékéből lehet fémeket kinyerni. Ez az eljárás sem szelektív, igényes viszont az elektrokémiai cella felépítésével szemben. A leírás szerint a hatékony kioldáshoz az anód mellett oxidatív környezetet kell biztosítani, továbbá szükség van a részecskék szoros közelségére egymáshoz, vagy az anódhoz. Egyebek között a leírás megállapítja, hogy igen fontos az egyes ásványi részecskék és a betápláló elektród – mégpedig szulfidásványok esetében az anód – közötti ütközések frekvenciájának maximalizálása.

A fentieket úgy összegezhetjük, hogy a technika állása szerint nagy áram-sűrűségeket, savas kloridos elektrolitokat kell alkalmazni és a hatékonyság növelését oly módon kívánják elérni, hogy az ásvány, érc vagy koncentrátum részecskéi és az anód közötti ütközések számát a lehető legnagyobbra választják.

A fentiekkel ellentétben a találmány célja olyan elektrokémiai eljárás kidolgozása, amelynek alapján az ólom szelektív kivonása az ólomot tartalmazó anyagokból nagy áram-sűrűségek alkalmazása és a részecskék érintkezésének követelménye nélkül is hatékonyan biztosítható, és ami ennek következménye, az ólomot kis költségintenzitással kinyerő, légköri nyomást alkalmazó, költséges reagensek alkalmazását mellőző eljárás létrehozása.

A kitűzött cél elérésére ólomtartalmú anyagból, például ásványból, ércből vagy koncentrátumból ólom szelektív feltárását és kinyerését biztosító olyan eljárást dolgoztunk ki, amikoris anóddal és katóddal ellátott elektrolitikus cellában az ólomtartalmú anyagot kloridiont és adott esetben ólomiont tartalmazó, 50...130 °C hőmérsékletű, mozgásban tartott elektrolittal érintkezésbe hozzuk, ólomtartalmát oldatba visszük, az elektrolit pH-ját 0,5 pH és legalább 3,5 pH határok között tartjuk, és az oldatból a katódon az ólomot leválasztjuk és a találmány szerint az ólom leválasztását kis áram-sűrűséggel, továbbá alacsony szintű oxidálás mellett végezzük. Ez utóbbi azt jelenti, hogy lehetőleg kizárjuk

a vas(III) ionok jelenlétét és az összes vasat vas(II) ionokként tartjuk oldatban, ami annyit is jelent, hogy a katód és anód között kis feszültségkülönbséget biztosítunk.

A vizsgálatok szerint a fenti paraméterekkel létrehozott folyamatban jelentős mértékben csökken az ólom mellett más jelenlevő fémek kioldása, meglepő módon nagyon gazdaságos és hatékony ólomelőállítás válik lehetővé. Az eljárás nagy előnye, hogy a kevert Pb-Zn-Cu-Fe szulfidokból az ólomot szelektív módon lehet kiválasztani, megkerülhetők az ismertett eljárások hátrányai. A találmány szerinti eljárás jól alkalmazható a folyamat feltételei között oldatba átmenő más ólomásványok, valamint kevert és komplex ásványok feldolgozására.

A találmány szerinti eljárás sikeres volta valószínűleg abból ered, hogy a benne megfogalmazott feltételek között az elmi kén rétegének kialakulását elősegítő körülmények ekeüthetők, ezért kis cellafeszültség, valamint grafit anód is hatékonyan alkalmazható. Az eljárás, mint az előbb említettük, ólom, cink, vas és réz szulfidjait tartalmazó oldatból az ólom igen szelektív kinyerését teszi lehetővé. A kis anódpotenciál és a kis oxidálási potenciál biztosítja, hogy az ólom-szulfid a folyamat kezdetén ionos ólommal és szulfidionná disszociáljon. A szulfidból olyan közbelső kénvegyületek alakulnak ki, amelyek lehetővé teszik a kén eltávolítását a felületről, mielőtt az az ásványon elemi kén alakulna át. Ilyen átmeneti vegyület példája lehet a kén-hidrogén (H₂S).

Az említett „nagy anódáram-sűrűség” kifejezés legalább 1000 A/m² értéket, míg a „kis anódáram-sűrűség” kifejezés legfeljebb 200 A/m² értéket jelent.

A találmány szerinti eljárás nagyon előnyös jellemzője, hogy viszonylag kis áramsűrűséggel is fogatosítható. Hatékony ólomfeltárás érhető el 130 A/m² áramsűrűség mellett, de még előnyösebb az 50 és 100 A/m² közötti értékek alkalmazása.

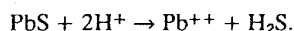
Az elektrolit pH-értékére úgy találtuk, hogy a legalább 0,5 pH szükséges, de különösen előnyös az 1,5 és 2,5 közötti pH-értékek tartománya.

A hőmérséklet is fontos eljárási jellemző. A vizsgálatok szerint a 30 és 130 °C közötti értékek ajánlhatók, különösen az 50 és 80 °C közötti tartomány előnyös.

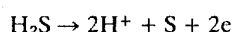
Hogy a katódon a kilúgozás kezdetekor azonnal ólom rakódhasson le, az oldatban kezdetűl fogva ionos ólom jelenlétét célszerű biztosítani. Erre a célra az elektrolit-hoz például ólom-kloridot lehet adagolni.

Az ólomot tartalmazó ásvány anódtartályban helyezhető el a diafragmás elektrokémiai cellában, hogy az elektrolit hatása minél teljesebben érvényesülhessen.

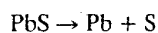
A reakció lefolyása általában a következőképpen írható le:



Ebben a példakénti reakcióban ólomionok keletkeznek, míg a kén-hidrogén az anód közelében kén oxidálódik a



reakció szerint. Ennek alapján kapjuk, hogy a cellában a



reakció játszódik le.

Az említett 872.438 számú belga szabadalmi leírásban adott útmutatással ellentétben nincs szükség arra, hogy az ásvány az anód szoros közelében helyezkedjen el. A megnövekedett szelektivitás elérhető azzal, hogy az anyagot az anódtartály alján laza rétegben lassan keverjük. Az anódok közelében az oxidálás megnövekedő szintje egyébként más ásványok oldódását is okozhatja, ami nem kívánatos. Előnyös egyrészt az ásványt szuszpenzióba vinni, hogy így az elektrolit hatása minden oldalról jobban érvényesüljön, másrészt pedig áramlást létrehozni, hogy az ásvány felületéről az esetleg lerakódó kénvegyületeket az anód felé eltávolíthassuk.

A következő példák komplex ólom-cink-réz-vas szulfidok feldolgozásának körülményein bizonyítják a találmány szerinti eljárás nagy hatékonyságát. Ezekből a keverékekből az ólom a hagyományos habflotációs módszerekkel nem választható ki gazdaságosan.

1. példa

5 literes diafragmás elektrokémiai cella anódtartályának alján a vizsgált szulfidkeverékekből egy-egy kg-ot lassan keverünk. A cellában 30 % nátrium-kloridot és 4 % ólom-kloridot tartalmazó, 1,5 és 2,5 közötti pH-értékű elektrolitot alkalmazunk. Az áramot 90 A/m² anódáram-sűrűséggel a grafit anódok és katódok között engedjük át, és a katódáram-sűrűséget úgy választjuk meg, hogy por alakú ólom előállítását biztosítsuk. A folyamat időtartama 5 óra, hőmérséklete 80 °C. A folyamatban keletkező ólomport a katóddal összekötött keringető szivattyú külön tartályba juttatja.

Az eredmények a következők voltak:

	Pb%	Zn%	Cu%	Fe%
1. anyag (spanyol)	8,0	24,0	10,1	18,8
1. maradvány	0,21	26,7	10,9	20,6
1. termék	99+	0,018	0,090	0,003
2. anyag (ausztrál)	11,6	18,4	10,2	15,2
2. maradvány	0,14	18,8	11,0	17,0
2. termék	99+	0,007	0,017	0,0032

Mindkét ellenőrzés során az áramkihasználás hatékonysága legalább 90 %-os volt, a cella feszültsége 2,0 V alatt maradt és a folyamat teljesítményigénye nem lépte túl az 1 kWh/kg értéket. Az eredmények bizonyítják az ólom kinyerésének rendkívül jó szelektivitását és a termék nagy tisztaságát. Az oldatba az ólom 97 és 99 % közötti mennyisége ment át, a cink és a réz mennyisége minimális maradt.

A következő példa ólomkoncentrátum feldolgozását illusztrálja.

2. példa

100 g ólomkoncentrátumot (anyagának összetétele 70 % Pb, 1,0 % Cu és 1,9 % Fe) 5 literes diafragmás elektrolitikus cellában lassan keverünk. A savas elektrolit 30 % NaCl-t és 4 % PbCl₂-t tartalmaz. Hőmérséklete 70 °C. A grafit anódok és katódok között 5 órán keresztül 5 A-es áramot engedünk át. A cella feszültsége 1,9 V, az anódáram sűrűsége 90 A/m².

A folyamat során visszamaradt anyagban 0,9 % Pb, 4,9 % Fe és 3,2 % Cu volt. Az ólom kioldásának hatékonysága 99,5 %, míg a réz és a vas visszamaradt.

Ez a példa is igazolja a találmány szerinti eljárás rendkívül jó szelektivitását, kis energiaigényét és jó hatékonyságát.

A találmány tárgyát a továbbiakban a csatolt rajz alapján, egy további példakénti foganatosítás kapcsán ismertetjük. A rajzon az

1. ábra a találmány szerinti eljárás foganatosítására alkalmas készülék keresztmetszete.

Az 1. ábra 2 melegítőn elhelyezett 1 elektrolitikus cellát mutat. A 2 melegítő alkalmazásával az 1 elektrolitikus cellát kitöltő 3 elektrolit, valamint 4 ólomtartalmú anyag, például ásvány, vagy koncentrátum kívánt hőmérsékleten tartható. Az 1 elektrolitikus cella fenéklapjának közelében 5 keverő van elhelyezve, amelynek mozgása a 3 elektrolitban a 4 ólomtartalmú anyag keringését biztosítja. A 3 elektrolitba részben 6 anód és 7 katód merül be, és közöttük potenciálkülönbséget hozunk létre. A 7 katód körül porózus falú 8 zsák helyezkedik el.

A 4 ólomtartalmú anyagot ionos ólommal és kén disszociáljuk, majd a kénből átmeneti kénvegyületek

(például H_2S) keletkeznek. Ily módon a kén eltávozik az ólomtartalmú anyag felületéről, mielőtt elemi kén alakulna át. A kénvegyületek az anód irányába mozognak, míg az ionos ólom a katód felé.

Szabadalmi igénypontok

10 1. Eljárás ólom szelektív feltáráására és kinyerésére ólomtartalmú anyagból, például ásványból, ércből vagy koncentrátumból, amikor anóddal és katóddal ellátott elektrolitikus cellában az ólomtartalmú anyagot kloridiont és adott esetben ólomiont tartalmazó, 50...130 °C hőmérsékletű, mozgásban tartott elektrolittal érintkezésbe hozzuk, ólomtartalmát oldatba visszük, az elektrolit pH-ját 0,5 pH és legalább 3,5 pH határok között tartjuk, és az oldatból a katódon az ólomot leválasztjuk, *azzal jellemezve*, hogy az ólom leválasztását kis anódáram-sűrűséggel, továbbá alacsony szintű oxidálás mellett végezzük.

20 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy 130 A/m²-nél kisebb áramsűrűséget alkalmazunk.

25 3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy 50 A/m²-nél nagyobb és 100 A/m²-nél kisebb áramsűrűséget alkalmazunk.

1 db ábra

NSZO₃: C 22 B-13/04

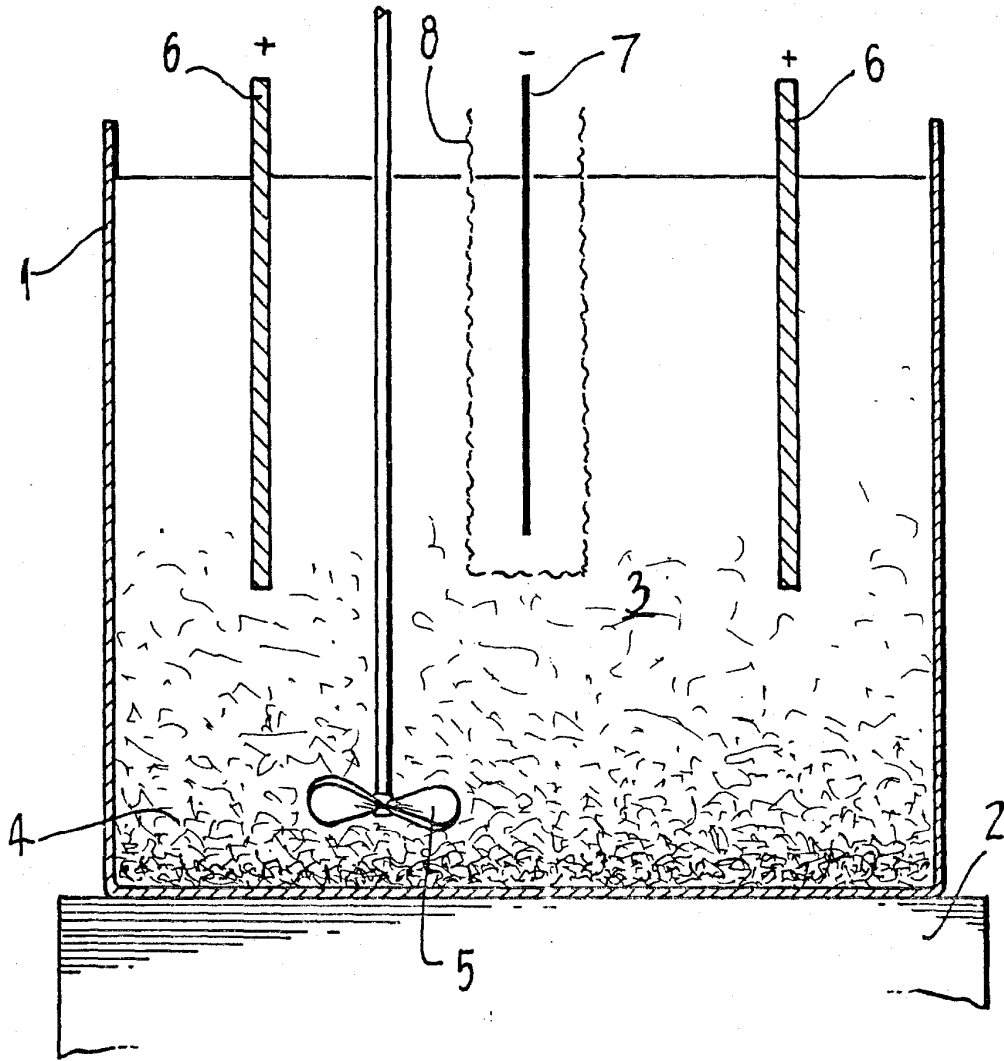


FIG. 1.

Felelős kiadó: Himer Zoltán osztályvezető
Megjelent a Műszaki Könyvkiadó gondozásában
ZÖLDÉRT Nyomda – Miskolc