



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 08.VIII.1963 (P 102 329)

Pierwszeństwo: 23.VIII.1962 Stany
Zjednoczone Ameryki
Północnej

Opublikowano: 25.II.1966

Kl. 40c, 1/16

MKP C 22 d

1/16

UKD 166137

Właściciel patentu: Metallurgical Processes Limited, Nassau (Bahamas)

Sposób elektrolitycznego otrzymywania miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób elektrolitycznego otrzymywania zasadniczo, całej ilości miedzi o dużej czystości z roztworów elektrolitycznych, utworzonych z rozpuszczalnych metali nieżelaznych lub niektórych koncentratów rud.

W celu umożliwienia odzyskania cennych metali, na przykład kobaltu, z roztworu, w którym metale te są rozpuszczone, należy najpierw oddzielić i odzyskać z roztworu całą miedź. Dopiero po usunięciu miedzi można oddzielić z roztworu kobalt i pozostałe metale.

Stosowane dotychczas sposoby oddzielania miedzi od metali takich, jak kobalt okazały się kosztowne, czasochłonne i wymagają dużych urządzeń zajmujących znaczną przestrzeń. Dotychczas w celu oddzielania miedzi konieczne było stosowanie jednego z kilku chemicznych sposobów lub sposobu dwustopniowego (elektrolitycznego i chemicznego).

W chemicznym sposobie oddzielania najczęściej stosuje się cementację za pomocą złomu żelaza, strącanie miedzi w postaci siarczku, strącanie jako chlorku miedziawego lub też strącanie miedzi za pomocą zasad. Każdym z tych sposobów, przy właściwym stosowaniu go można oddzielić całą miedź z roztworu. Jedną wspólną wadą prawie wszystkich tych sposobów jest strata takich metali, jak kobalt, nikiel, cynk i innych, które następnie trzeba odzyskiwać z roztworu. Straty zmieniają się wraz ze względnym stopniem nasycenia miedzią i innymi materiałami, które mają być odzyskane i znajdują

2

się zwykle w ilości 5—15% wagowych. Główną wadą prawie wszystkich znanych chemicznych sposobów oddzielania miedzi jest to, że jakość miedzi odzyskanej na drodze chemicznej jest gorsza niż jakość miedzi odzyskanej elektrolitycznie.

Wyżej wspomniany dwustopniowy sposób oddzielania miedzi z roztworu jest kombinacją sposobu elektrolitycznego i chemicznego. Większość miedzi oddziela się elektrolitycznie, a pozostają miedź oddziela się jednym z wymienionych wyżej sposobów chemicznych. Wadą tego sposobu jest to, że do oddzielania z roztworu całej miedzi wymaga on dwóch urządzeń, mianowicie urządzenia elektrolitycznego i urządzenia do procesów chemicznych. Ponadto miedź odzyskana chemicznie wykazuje wszystkie wady miedzi wyżej wspomnianej odzyskanej z roztworu sposobem chemicznym.

W powyższym dwustopniowym sposobie oddzielania miedzi, drugi stopień chemiczny, służący do usuwania pozostałych ilości miedzi, okazał się konieczny, gdyż w przypadku stosowania jednego stopnia elektrolitycznego tak długo, aż zasadniczo cała miedź zostanie osadzona na elektrodzie, to pozostałe małe ilości miedzi osadzone w postaci luźnego i ciemnego osadu są o bardzo dużym stopniu zanieczyszczenia przez co jakość uzyskanej w ten sposób miedzi jest obniżona. Uważano zatem za pożądane prowadzenie elektrolizy tak długo, aż luźna, ciemna miedź zacznie osadzać się na elektrodzie a pozostałą ilość miedzi z elektrolitu nale-

ży oddzielać za pomocą chemicznego drugiego stopnia sposobu.

Według wynalazku można odzyskać z elektrolitu zasadniczo całą miedź o dużym stopniu czystości za pomocą elektrolizy i bez stosowania drugiego chemicznego stopnia oddzielania.

Wynalazek umożliwia odzyskiwanie zasadniczo całej ilości rozpuszczonej w elektrolicie miedzi, w postaci miedzi wysokoprocentowej, ze świeżego roztworu elektrolitycznego. Sposób według wynalazku obejmuje następujące stopnie: wprowadzanie porcjami roztworu elektrolitycznego do wanny elektrolitycznej zaopatrzonej w anody i katody, utrzymywanie tej wanny w działaniu dopóki zasadniczo cała miedź nie zostanie odzyskana z roztworu, przy czym miedź z ostatniej porcji odzyskana będzie w postaci wolnego i ciemnego osadu, powtarzanie elektrolizy ze świeżym elektrolitem zawierającym miedź, przy czym luźny, ciemny osad zostaje zagęszczony i zmienia się na wysokoprocentową twardą miedź w miarę jak miedź ze wspomnianego świeżego elektrolitu osadza się na takim osadzie.

Podano niżej przykład zastosowania tego sposobu do roztworu ekstrahowanego z wypałów piritowych, którego typowy skład chemiczny jest następujący:

Procent

Fe — 52,3 (przeważnie obecny jako Fe_2O_3)
Cu — 1,70 (przeważnie obecny jako siarczan)
Co — 1,05 (przeważnie obecny jako siarczan)
Ni — 0,16 (przeważnie obecny jako siarczan)
Zn — 0,40 (przeważnie obecny jako siarczan)
Mn — 0,40 (przeważnie obecny jako siarczan i tlenek).

Rozpuszczalne metale nieżelazne ekstrahuje się z wypałów piritowych z wodą za pomocą okresowego ługowania sączkowego lub dekantacji przeciwprądowej i filtrowania lub też w dowolny znany sposób. Kwasowość rozpuszczalnika można dobrać tak, aby otrzymać końcowy roztwór z żądanym stężeniem wolnego kwasu. W ten sposób przygotowany elektrolit obrabia się według wynalazku, jak następuje.

Roztwór elektrolityczny, zawierający miedź, kobalt, nikiel, cynk i inne metale doprowadza się porcjami do kilku wanien elektrolitycznych. Można stosować dowolną liczbę wanien, a każda wanna może zawierać dowolną liczbę katod i anod. Najlepsze wyniki osiąga się przy zastosowaniu piętnastu katod w każdej wannie. Każda katoda stanowi blachę miedzianą o powierzchni około $2,32 \text{ m}^2$.

Jak wspomniano wyżej, najlepiej jest, gdy sposób ten prowadzi się porcjowo i aby każda katoda otrzymywała około dwudziestu pięciu oddzielnych porcji elektrolitu dla wytworzenia zwykłej handlowej lub elektrolitycznej katody miedzianej.

Po wprowadzeniu elektrolitu do wanien, elektrody włącza się do źródła prądu elektrycznego i rozpoczyna się elektrolizę. Podano niżej typowy przykład przebiegu elektrolizy. Na początku elektrolizy zawartość miedzi w elektrolicie wynosi około 38 g/l elektrolitu. Dostarczony prąd do wanny wynosi około 10 A/929 cm^2 powierzchni katody przy napięciu w przybliżeniu 2 V na wannę. Bez stoso-

wania jakichkolwiek zmian w regulacji prądu, roztwór ubożeje z zawartości miedzi do około $0,05 \text{ g/l}$.

Elektrolit w wannach można poruszać bądź przez przepuszczanie przez niego regulowanej ilości powietrza lub w inny znany sposób.

Pod koniec tej porcjowej elektrolitycznej obróbki roztworu miedzi, zawierającego kobalt, nikiel, cynk i inne metale, osad na katodach ciemnieje i nie jest już więcej przyczepny. Miedziany osad utworzony z jednej porcji elektrolitu byłby, praktycznie biorąc, bezwartościowy jako miedź elektrolityczna z powodu bardzo cienkiej jeszcze katody. W celu odzyskania miedzi elektrolitycznej o dużym stopniu czystości, zagęszcza się ten luźny osad miedzi i przekształca na wysokoprocentowy twardy osad, zgodnie z wynalazkiem, przez ponowne naładowanie wanny świeżym elektrolitem i zakończenie elektrycznego osadzania miedzi przy tej samej małej zawartości miedzi, wynoszącej $0,05 \text{ g/l}$.

W końcu przerabiania każdej porcji elektrolitu tworzy się na katodzie trochę luźnej i ciemnej miedzi, która jednak każdorazowo twardnieje przed osadzaniem się miedzi uzyskanej z przeróbki bezpośrednio następującej porcji świeżego elektrolitu. W pozostałości po elektrolizie, na przykład z dwudziestu pięciu porcji, dodawanie ostatniej porcji wstrzymuje się tuż przed utworzeniem osadu luźnej, ciemnej miedzi w celu wytworzenia katody jakościowo dającej się porównać do katod wytwarzanych za pomocą znormalizowanych elektrolitycznych sposobów otrzymywania miedzi. Miedź pozostała w ostatniej porcji elektrolitu będzie stanowić pierwszą porcję bezpośrednio następującej porcji.

Czystość i jakość katod nie ulega zmianie przy takim porcjowym doprowadzaniu elektrolitu, ponieważ pociemnienie i niekiedy niewielkie schropowacenie powierzchni katody znika, a katoda będzie zawierać o dużej czystości miedź, gdy wannę ponownie poddaje się elektrolizie przy nowej zmianie mocnego elektrolitu. W utworzonej katodzie nie można wykryć oddzielnych uwarstwień miedzianych, utworzonych z każdej porcji świeżego elektrolitu, ponieważ warstwy miedzi z każdej porcji ulegają ścisłemu połączeniu ze sobą.

Czystość miedzi utworzonej na katodach odpowiada wymaganym normom. Na przykład, mocny elektrolit zawierający 40 g/l miedzi, 20 g/l kobaltu, $7,5 \text{ g/l}$ cynku i $2,5 \text{ g/l}$ niklu dawał katodę zawierającą $99,86\%$ miedzi, $0,01\%$ kobaltu, $0,0015\%$ cynku i ślady niklu.

Zużyty elektrolit nadaje się natychmiast do dalszej obróbki, mającej na celu odzyskanie prawie wszystkich zawartych w nim metali.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób elektrolitycznego otrzymywania zasadniczo całkowitej ilości miedzi o dużym stopniu czystości, rozpuszczonej w elektrolicie, **znamienny tym**, że świeży roztwór elektrolitu doprowadza się porcjami do wanny zaopatrzonej w anody i katody, którą utrzymuje się w działaniu aż zasadniczo cała miedź zawarta w elektrolicie zostanie odzyskana z roztworu, przy czym

- miedź ostatniej porcji elektrolitu wydzielona na katodzie ma postać luźnego i ciemnego osadu, następnie powtarza się elektrolizę przy doprowadzaniu świeżego elektrolitu zawierającego miedź dzięki czemu luźny, ciemny osad miedzi zostaje zagęszczony i przekształcony na miedź wysokoprocentową w miarę osadzania się na nim miedzi strącanej ze świeżego elektrolitu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas przebiegu całego procesu elektrolizy stosuje się zasadniczo stałą gęstość prądu.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się gęstość prądu równą około 10 A/929 cm² powierzchni katody.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako roztwór elektrolityczny stosuje się roztwór siarczanu.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się każdą porcję świeżego roztworu elektrolitu o początkowej zawartości miedzi równej około 40 g/l, które stopniowo zmniejsza się do około 0,05 g/l.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że elektrolizę powtarza się kilka razy i kończy podczas ostatniego przebiegu przed utworzeniem luźnego i ciemnego osadu.