



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.09.74 (P. 174223)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.75

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

MKP C22b 15/08
C22b 15/12

Int. Cl.² C22B 15/08
C22B 15/12

CZYTAŁNIA

Urzędu Patentowego
Polski Państwa

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Luis de la Peña, Porth, Luis Espinosa de León,
Raymundo Delgado Robles, Tomás Pérez Aguilar,
Meksyk (Meksyk)

Sposób otrzymywania metalicznej miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metalicznej miedzi z amoniakalnego roztworu siarczanu miedziowego.

Znanych jest kilka sposobów otrzymywania metalicznej miedzi z kwaśnych lub amoniakalnych roztworów. Sposób znany z opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 723949 polega na tym, że roztwór siarczanu miedzi nasycy się dwutlenkiem siarki i ogrzewa pod zwiększonym ciśnieniem, powodując wydzielanie się części miedzi i wytwarzanie proporcjonalnej ilości kwasu siarkowego.

Sposób podany w niemieckim opisie patentowym nr 189 974 polega na wytrącaniu siarczynu miedziowego i rozkładaniu go kwasem siarkowym, a sposób znany z niemieckiego opisu patentowego nr 204 673 polega na traktowaniu siarczynu miedzi wodą w autoklawie, w temperaturze 140—170°C.

Proces opisany w opisach patentowych Stanów Zjedn. Am. nr 3 148 051 i nr 3 228 765 polega na traktowaniu amminowych związków miedzi dwutlenkiem siarki i następnie działaniu kwasem siarkowym lub tlenem na wytrącony siarczyn amoniakalny, przy czym otrzymuje się metaliczną miedź, siarczan miedzi i/lub tlenek miedzi razem z siarczanem amonowym i dwutlenkiem siarki.

Należy zaznaczyć, że aczkolwiek niektóre z tych procesów opracowano stosunkowo dawno, to żaden z nich nie nabrał znaczenia w praktyce, a to ze względu na małą wydajność miedzi, wynoszącą około 50—80% wydajności teoretycznej, w przeli-

2

czeniu na zawartość miedzi w siarczynie lub siarczanie miedzi. Wadą tych procesów jest wysoki koszt i trudności związane z zawracaniem roztworów siarczanu miedzi i innych związków miedzi, otrzymywanych w tych procesach. Na przykład, wydajność reakcji przemiany siarczynu miedzi w miedź metaliczną sposobem opisanym w niemieckim opisie patentowym nr 189 974 wynosi 33—40%, a udoskonalonym sposobem, znanym z niemieckiego opisu patentowego nr 204 673 waha się od 70 do 75% wydajności teoretycznej. Wydajność procesu prowadzonego sposobem znanym z opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 723 949 wynosi 50—60% wydajności teoretycznej, a wydajność procesu znanego z opisów patentowych Stanów Zjedn. Am. nr 3 148 051 i nr 3 228 765 w przypadku stosowania kwasu siarkowego wynosi 50—60%, zaś w przypadku stosowania tlenu tylko 30—40% wydajności teoretycznej.

Sposób według wynalazku nie ma opisanych wyżej wad znanych procesów i umożliwia otrzymywanie miedzi z amoniakalnego roztworu siarczanu z wysoką wydajnością. Zgodnie z wynalazkiem, amoniakalny roztwór siarczanu miedzi nasycy się dwutlenkiem siarki i wytrącony krystaliczny siarczyn miedzi miesza z kwaśnym roztworem zawierającym początkowo 20—75 g kwasu siarkowego na 1 litr, przy czym wytwarza się zawieszinę zawierającą początkowo 40—70% wagowych siarczynu miedzi. Otrzymaną zawieszinę ogrzewa się w tempera-

turze 140–170°C, pod ciśnieniem 10,5–15,4 atm aż do chwili, gdy praktycznie biorąc wszystkie siarczyny amminomiedziowe ulegnie przekształceniu w metaliczną miedź, którą następnie oddziela się od roztworu. Jako ciecz do wytwarzania zawiesiny korzystnie stosuje się roztwór pozostały po poprzednim procesie oddzielania metalicznej miedzi, przy czym korzystnie ogrzewaniu poddaje się zawiesinę zawierającą około 50% wagowych krystalicznego siarczynu miedzi, to jest w której stosunek fazy stałej do ciekłej wynosi około 1 : 1. Przed zmieszaniem z kwaśnym roztworem kryształy suszy się w temperaturze poniżej 120°C tak, aby zawierały korzystnie mniej niż 5% wagowych wilgoci. Jako kwaśny roztwór stosuje się roztwór zawierający korzystnie 25–70 g kwasu siarkowego w 1 litrze i praktycznie nasycony siarczanem amonowym.

Pierwszym zabiegiem w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku jest przygotowanie amoniakalnego roztworu, w którym miedź znajduje się w postaci siarczanu czteroamminomiedziowego $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ lub węglanu czteroamminomiedziowego $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$, a wartość pH roztworu korzystnie wynosi 9,5–10,5.

W drugim etapie roztwór ten traktuje się dwutlenkiem siarki, powodując wytrącanie się krystalicznego siarczynu amonomiedziowego, który oddziela się od roztworu i korzystnie suszy w temperaturze poniżej 120°C do zawartości wilgoci mniejszej niż 5% wagowych.

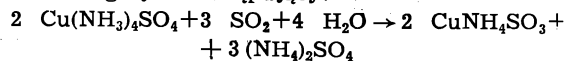
W trzecim etapie wysuszony siarczyn amonomiedziowy miesza się z kwaśnym roztworem, umieszcza w zamkniętym naczyniu i ogrzewa pod zwiększonym ciśnieniem, powodując rozkład na miedź metaliczną, siarczan amonowy, kwas siarkowy i dwutlenek siarki.

W czwartym etapie oddziela się otrzymaną metaliczną miedź i płucze ją, a w ostatnim etapie odzyskuje się siarczan amonowy, kwas siarkowy i dwutlenek siarki, otrzymane w wyniku rozkładu siarczynu amonomiedziowego.

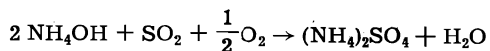
Pierwszy z opisanych wyżej etapów jest zabiegiem znanym, przy czym przeprowadza się go w zależności od rodzaju dostępnego produktu wyjściowego. Drugi etap stanowi znaną reakcję chemiczną, opisaną w różnych publikacjach, a między innymi w powołanych wyżej opisach patentowych Stanów Zjedn. Am. nr 3 148 051 i nr 3 228 765.

Stwierdzono jednak, że w celu uzyskania wysokiej wydajności procesu rozkładu siarczynu amonomiedziowego korzystnie jest, gdy siarczyn ten ma postać dobrze ukształtowanych, przezroczystych kryształów heksagonalnych o przeciętnej średnicy około 200 mikronów, zawierających 39–43% wagowych miedzi. Wzorowi CuNH_4SO_3 odpowiada zawartość miedzi wynosząca 39,4% wagowych, ale wytrącone kryształy mogą zawierać nieco więcej miedzi, ponieważ częściowo mogą stanowić siarczyn miedzi, prawdopodobnie o wzorze $\text{Cu}_3(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, który teoretycznie zawiera 49,3% wagowych miedzi. Jak wyżej wspomniano, korzystnie jest suszyć kryształy w temperaturze poniżej 120°C do zawartości wody mniejszej niż 5%, zwłaszcza mniej niż 3% wagowe.

Schemat reakcji wytrącania siarczynu amonomiedziowego jest następujący:



- 5 Nadmiar amoniaku w roztworze reaguje w obecności tlenu z dodatkową ilością dwutlenku siarki według schematu:



- 10 Najistotniejszym etapem procesu prowadzonego sposobem według wynalazku jest rozkład kryształów siarczynu amonomiedziowego pod wpływem ciepła, przy czym wytwarza się metaliczna miedź, siarczan amonowy, kwas siarkowy i dwutlenek siarki, natomiast praktycznie biorąc nie powstaje wcale siarczan miedzi ani siarczek miedzi.

Doświadczenia, wykazały, że aby proces ten przebiegał z wysoką wydajnością, dając czystą miedź, trzeba spełnić kilka warunków, a mianowicie zawieszina poddawana rozkładowi powinna mieć odpowiednie rozcieńczenie i skład chemiczny, a rozkład należy prowadzić we właściwej temperaturze i pod odpowiednim ciśnieniem.

- 25 Wprawdzie rozkład w pewnym stopniu następuje przy prawie każdym stężeniu zawiesiny, mniejszym niż 10% lub większym niż 90% wagowych, ale najlepsze wyniki uzyskuje się, gdy zawieszina zawiera 40–70% wagowych siarczynu amonomiedziowego. Przy użyciu zawiesiny o innym stężeniu stosunek, w jakim siarczyn rozkłada się na metaliczną miedź, wyraźnie maleje. W większości przypadków najkorzystniej jest stosować zawieszinę o stężeniu 50% wagowych.

- 35 Skład chemiczny zawiesiny ma również znaczny wpływ na wydajność rozkładu, przy czym początkowa zawartość kwasu siarkowego w fazie ciekłej powinna wynosić 20–75 g/litr. Najwyższą wydajność zwykle osiąga się stosując roztwór zawierający zarówno kwas siarkowy jak i siarczan amonowy, na przykład roztwór z poprzednio prowadzonego procesu rozkładu, praktycznie nasycony siarczanem amonowym. Najkorzystniej jest stosować roztwór zawierający 25–70 g kwasu siarkowego na 1 litr i w przybliżeniu nasycony siarczanem amonowym.

- 45 Temperatura, w której prowadzi się proces rozkładu zależy od kilku czynników, mianowicie od rodzaju siarczynu, stężenia kwasu siarkowego i innych składników w roztworze, ale przeważnie korzystnie jest stosować temperaturę 140–170°C.

- 50 Jeżeli proces prowadzi się we właściwych warunkach, to w wyniku rozkładu powstaje duża ilość dwutlenku siarki i ciśnienie w autoklawie wzrasta. Stwierdzono, że regulowanie ciśnienia ma duży wpływ na jakość otrzymanej miedzi i wydajność procesu. Jeżeli ciśnienie jest mniejsze niż 10,5 atm, wówczas reakcja nie zachodzi całkowicie, a jeżeli jest wyższe niż 15,4 atm, wówczas z części siarczynu amonomiedziowego wytwarza się siarczek miedzi. Ciśnienie w granicach 10,5–15,4 atm jest znacznie wyższe od ciśnienia odpowiadającego stanowi równowagi w podanej wyżej korzystnej temperaturze, a powstaje ono na skutek wytwarzania się dwutlenku siarki i pary wodnej podczas ogrzewania w autoklawie. Ciśnienie to reguluje się wypu-

szczając w razie potrzeby część dwutlenku siarki i pary wodnej z autoklawu.

Reakcja rozkładu zachodzi szybko, gdy tylko zawartość autoklawu uzyska podaną wyżej temperaturę i ciśnienie oraz spełnione są inne, wyżej podane warunki. Zwykle proces kończy się w ciągu 10 minut od chwili osiągnięcia właściwej temperatury i ciśnienia. Jeżeli proces sposobem według wynalazku prowadzi się przy użyciu wysokiej jakości, należyte wysuszonego krystalicznego siarczynu amoniodziawego o właściwej charakterystyce chemicznej, stosując właściwie rozcieńczoną zawiesinę o odpowiednim składzie chemicznym i regulując odpowiednio temperaturę i ciśnienie, to wydajność miedzi wynosi 98—99,5% wydajności teoretycznej i otrzymuje się roztwór siarczanu amonowego i kwasu siarkowego o składzie umożliwiającym ponowne jego stosowanie do następnego procesu rozkładu.

Proces według wynalazku można oczywiście prowadzić sposobem ciągłym, wtryskując zawiesinę siarczynu i roztwór do ogrzewanego zbiornika zamkniętego, z którego miedź, roztwór kwasu siarkowego i siarczanu amonowego i dwutlenek siarki odprowadza się systemem ciągłym lub okresowo.

Oddzielanie metalicznej miedzi od roztworu, przemylanie jej i nadawanie postaci handlowej, jak również odzyskiwanie siarczanu amonowego, kwasu siarkowego i dwutlenku siarki prowadzi się znanymi sposobami i zabiegi te nie wchodzą w zakres wynalazku.

Przeprowadzono szereg prób sposobem według wynalazku, stosując krystaliczny siarczyn amoniodziawy otrzymany w ten sposób, że dwutlenek siarki przeprowadza się przez roztwór siarczanu cztereamminiodziawego przy wartości pH 10, odsącza wytrącony siarczyn amoniodziawy i bez przemylania suszy do zawartości wody 3% wagowe ogrzewając w powietrzu w temperaturze 120°C. Analiza rentgenowska wykazuje, że produkt stanowi jednorodny, dobrze ukształtowany kryształ CuNH_4SO_3 z dodatkiem małej ilości $\text{Cu}_2(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Badanie mikroskopowe wykazuje, że kryształ stanowią bezbarwne, przezroczyste płytki heksagonalne o przeciętnej średnicy 200 mikronów i grubości 24 mikronów. Zawierają one 43,0% wagowych miedzi.

Otrzymane kryształy poddaje się niżej opisanym

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

próbom, przy czym analizie poddaje się tylko część miedzi otrzymanej w fazie stałej, ale stosuje się proces analityczny taki sam dla miedzi metalicznej i niemetalicznej. W przypadkach, w których praktycznie biorąc cała faza stała stanowiła metaliczną miedź, oznaczoną zawartość miedzi, określa się poniżej jako „procent miedzi wytrąconej w postaci metalicznej”. We wszystkich innych przypadkach podano informacje dotyczące jakości produktu.

Przykład I. Trzy porcje wysuszonych kryształów siarczynu amoniodziawego zmieszano w różnym stosunku z wodą zawierającą 20 g H_2SO_4 na 1 litr i otrzymane zawiesiny ogrzewano w autoklawie w temperaturze 160°C, pod ciśnieniem 13,3 atm aż do ustania procesu wydzielania się metalicznej miedzi. Wyniki prób podano w tablicy 1.

Tablica 1

Charakterystyka zawiesiny	A	B	C
Zawartość $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{SO}_3$	500 g	500 g	250 g
Zawartość wody	75 ml	500 ml	1250 ml
Stosunek rozcieńczenia	0,15:1	1:1	5:1
Ilość wytrąconej metalicznej miedzi	—	99,46%	98,88%

W próbie A siarczyn nie rozłożył się całkowicie i po zakończeniu procesu faza stała nadal zawierała głównie kryształy siarczynu. Wyniki tych prób świadczą o tym, że jeżeli stopień rozcieńczenia jest mały, wynosi 0,15:1, co odpowiada zawartości około 87% wagowych substancji stałej w zawieszynie, to znaczna część siarczynu nie ulega rozkładowi. Rozkład zachodzi najkorzystniej, gdy zawieszina zawiera 40—70% wagowych substancji stałych (próba B) i przy większym rozcieńczeniu wydajność procesu maleje (próba C).

Przykład II. Cztery porcje wysuszonego krystalicznego siarczynu amoniodziawego zmieszano z roztworem kwasu siarkowego o różnym stężeniu. Wszystkie próbki ogrzewano następnie w autoklawie w temperaturze 160°C, pod ciśnieniem 13,3 atm aż do ustania procesu rozkładu. Wyniki podano w tablicy 2.

Tablica 2

Charakterystyka zawiesiny	A	B	C	D
Zawartość $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{SO}_3$	500 g	500 g	500 g	500 g
Zawartość wody	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
Początkowa zawartość H_2SO_4 g/litr	0	50	75	100
Ilość wytrąconej metalicznej miedzi	—	97,06%	98,84%	93,74%

W próbie A rozkład był niecałkowity i pozostała duża ilość kryształów siarczynu. Wyniki te dowodzą, że jeżeli stężenie kwasu siarkowego w roztworze maleje poniżej 20 g/litr i rośnie powyżej 75 g/litr, wówczas ilość wydzielonej miedzi maleje znacznie. Należy nadmienić, że początkowa zawartość kwasu siarkowego w roztworze wzrasta w miarę postępowania procesu, gdyż podczas rozkładu

wytwarza się kwas siarkowy.

Przykład III. Cztery porcje wysuszonego krystalicznego siarczynu amoniodziawego miesza się z wodnym roztworem kwasu siarkowego o początkowym stężeniu 60 g H_2SO_4 /litr, po czym otrzymane zawiesiny ogrzewa się w autoklawie w różnej temperaturze i pod różnymi ciśnieniami, aż do ustania wydzielania się metalicznej miedzi.

Tablica 3

Skład zawiesiny i warunki procesu	A	B	C	D
CuNH_4SO_3	500 g	500 g	500 g	500 g
Roztwór kwasu siarkowego 12 g/litr	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
Ciśnienie w autoklawie (atm)	10,5	12,6	14,7	21
Temperatura w autoklawie ($^{\circ}\text{C}$)	154	162	166	174
Ilość wytrąconej miedzi metalicznej	98,17%	97,30%	97,50%	—

Temperatury i ciśnienia oraz wyniki prób podano w tablicy 3.

Pod ciśnieniem 174 atm (próba D) większość siarczynu amonomiedziowego uległa rozkładowi, ale w otrzymanej fazie stałej znajduje się przede wszystkim siarczek miedzi, a nie miedź metaliczna. Próby te wykazują, że proces przebiega najkorzystniej pod ciśnieniem 10,5–15,4 atm i w temperaturze 140–170 $^{\circ}\text{C}$, zaś przy większym ciśnieniu i wyższej temperaturze traci się metaliczną miedź, gdyż powstaje siarczek miedzi.

Przykład IV. Po 500 g wysuszonego krystalicznego siarczynu amonomiedziowego miesza się z produktem otrzymanym z poprzedniego procesu rozkładania siarczynu, wytwarzając zawiesinę w stosunku rozcieńczenia 1 część wagowa siarczynu na 1 część wagową roztworu. Mianowicie najpierw krysztaly siarczynu miesza się z samą wodą i poddaje autoklawowaniu, po czym w otrzymanym roztworze miesza się drugą porcją krysztalów, bez oddzielania substancji stałych i poddaje autoklawowaniu i wreszcie trzecią porcją krysztalów miesza się z masą otrzymaną w drugiej próbie i poddaje autoklawowaniu. Po zakończeniu pierwszego procesu autoklawowania otrzymamy stały produkt zawierał znaczne ilości nierozpuszczonego siarczynu, ponieważ zawiesina początkowo nie zawierała wcale kwasu siarkowego, który dopiero wytwarzał się podczas ogrzewania w autoklawie. W dalszych procesach ogrzewania siarczyn ten uległ rozpuszczeniu i po zakończeniu trzeciego zabiegu faza stała zawierała prawie wyłącznie metaliczną miedź. Łącznie otrzymano miedź metaliczną z wydajnością wynoszącą 99,60% wydajności teoretycznej.

Drugą serię prób przeprowadzono podobnie do wyżej opisanej, ale prowadzono nie 3 lecz 5 procesów ogrzewania w autoklawie. Roztwór otrzymany po ostatnim zabiegu był nasycony siarczanem amonowym, a łączna wydajność miedzi metalicznej wynosiła 99,64% wydajności teoretycznej. W drugiej serii prób stwierdzono, że zawartość kwasu siarkowego w roztworze wzrastała stopniowo w ciągu pierwszych zabiegów aż do osiągnięcia wartości najwyższej około 70 g/litr (podobne zjawisko zauważono w pierwszej grupie prób), a następnie zmalała do około 50 g/litr w roztworze po piątym zabiegu. Przyczyny tego zjawiska nie udało się wyjaśnić.

W obu tych seriach prób temperatura w autoklawie wynosiła 140–160 $^{\circ}\text{C}$, a ciśnienie 13,3 atm, przy czym wytwarzający się dwutlenek siarki odprowadzono z autoklawu, aby uniknąć nadmierne- go ciśnienia.

Próby te wykazują, że roztwór zawierający kwas siarkowy i siarczan amonowy, które to produkty powstają w wyniku procesu, przy czym siarczan amonowy osiąga stężenie odpowiadające stanowi nasycenia, jest bardzo dobrym nośnikiem do wytwarzania zawiesiny krysztalów siarczynu amonomiedziowego przeznaczonej do procesu autoklawowania, przy czym usuwanie wytworzonej miedzi z tego roztworu nie jest konieczne.

Sposobem według wynalazku, przez rozkład krystalicznego siarczynu amonomiedziowego otrzymuje się miedź o bardzo wysokiej czystości, wolną od jakichkolwiek zanieczyszczeń pochodzących z rudy lub złomu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania metalicznej miedzi, **znamienny tym**, że amoniakalny roztwór siarczanu miedzi traktuje się dwutlenkiem siarki, powodując wytrącanie się krystalicznego siarczynu amonomiedziowego, który następnie miesza się z kwaśnym roztworem zawierającym początkowo 20–75 g kwasu siarkowego w 1 litrze i zawiesinę tę, zawierającą 40–70% wagowych tych krysztalów ogrzewa się w temperaturze 140–170 $^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem 10,5–15,4 atm aż do chwili, gdy siarczyn amonomiedziowy ulegnie praktycznie biorąc całkowicie przemianie w metaliczną miedź, którą następnie oddziela się od roztworu.

2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że krystaliczny siarczyn amonomiedziowy miesza się z roztworem pozostałym po poprzednim prowadzonym procesie rozkładu siarczynu amonomiedziowego i poddaje ogrzewaniu.

3. Sposób według zastr. 1 albo 2, **znamienny tym**, że procesowi ogrzewania poddaje się zawiesinę, w której stosunek wagowy suchego siarczynu amonomiedziowego do cieczy wynosi w przybliżeniu 1:1.

4. Sposób według zastr. 1 albo 2, **znamienny tym**, że przed zmieszaniem z roztworem, krystaliczny siarczyn amonomiedziowy suszy się w temperaturze najwyższej 120 $^{\circ}\text{C}$ do zawartości wilgoci mniejszej niż 5% wagowych.

5. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kwaśny roztwór zawierający 25–70 g kwasu siarkowego w 1 litrze.

6. Sposób według zastr. 1 albo 2, **znamienny tym**, że krystaliczny siarczyn amonomiedziowy miesza się z roztworem będącym praktycznie biorąc nasyconym roztworem siarczanu amonowego.