



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.06.77 (P. 198 645)

Pierwszeństwo:

04.06.76 dla zastrz. 1—6
25.08.76 dla zastrz. 7—10
Stany Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.²

C22B 15/08

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.78

Opis patentowy opublikowano: 20.01.1983

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki
11 (1983)

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Inspiration Consolidated Copper Company,
Arizona (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wydzielania miedzi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania miedzi z rud lub odpadów kopalnianych zawierających tlenowe i/lub siarczkowe minerały miedzi na drodze ługowania, obejmujący ekstrakowanie miedzi z rudy uformowanej w hałdę przez wymywanie hałdy rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu siarkowego.

Miedź często wydziela się z bardzo ubogich rud i odpadów kopalnianych przez ługowanie hałdy. Polega ono na perkolowaniu rozcieńczonego wodnego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu do 40 g/litr przez złożę miedzionośnego materiału i zbieraniu roztworu kwasu zawierającego miedź, który przesączył się przez to złożę. Jeśli ługowany materiał zawiera jako minerały siarczki miedzi, to do ługującego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu do 50 g/litr wprowadza się zwykle dodatki jonów żelazowych w ilości 5—10 g/l najczęściej w postaci siarczanu żelazowego.

Kwaśny roztwór ługujący zawierający miedź po przesączeniu przez złożę zwykle poddaje się działaniu złomu żeliwnego w celu usunięcia miedzi przez cementację. Roztwór kwasu zubożony w miedź po operacji cementacji często zwraca się do ponownego ługowania złoża, po uzupełnieniu w razie potrzeby stężenia kwasu i jonów żelazowych. Podobną metodę ługowania stosuje się również do wydzielania miedzi „in situ” z materiałów ubogich w miedź.

2

Charakterystyczne jest, że w procesie ługowania hałdy całkowita wydzielona ilość miedzi zasadniczo nie przewyższa połowy miedzi zawartej w hałdzie. Wydzielenie nawet takiej ilości zwykle wymaga zasadniczo ciągłego ekstrakcyjnego ługowania przez długie okresy czasu mierzone w latach. W typowym procesie ługowania hałdy można np. wydzielić w ciągu 5 lat nie więcej, niż 40% zawartej w niej miedzi. Dodatkowa ilość miedzi wydzielona dzięki przedłużeniu procesu ługowania na dalszy okres nie pokryje kosztów zużycia dodatkowej ilości kwasu.

Wydzielane ilości są jeszcze mniejsze w przypadku, gdy ługowana ruda zawiera całkowicie lub zasadniczo całkowicie tlenowe minerały miedzi takie jak tenoryt lub melakonit. W przypadku takich rud znaczna część miedzi, do 50%, a nawet więcej, występuje w postaci nierozpuszczalnej w kwasie, w wyniku czego efektywna ilość ługowanego materiału maleje o 50%. Jeśli np. ruda zawiera około 0,3% miedzi, efektywna ilość materiału podatnego na wyługowanie wynosi jedynie 0,15%.

Mało wydajne i powolne wydzielanie miedzi spowodowało, że wymywanie hałdy uważa się za metodę nadającą się do wykorzystania jedynie w przypadku odpadów kopalnianych i materiałów miedzionośnych zbyt ubogich, aby można je było poddawać obróbce przez wzbogacanie i wytapia-

nie lub też innymi sposobami nadającymi się do obróbki względnie bogatych rud i koncentratów.

Celem wynalazku jest zapewnienie sposobu wydzielania miedzi z rud lub odpadów kopalnianych na drodze ługowania gwarantującego uzyskanie wyższego stopnia odzysku miedzi z materiału poddawanego obróbce, w przeciągu stosunkowo krótkiego okresu czasu w porównaniu ze znanymi sposobami wydzielania miedzi polegającymi na ekstrahowaniu rudy uformowanej w hałdę.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że rudy zawierające miedź można z powodzeniem poddawać obróbce metodą ługowania hałdy, uzyskując wysoki stopień wydzielania miedzi w stosunkowo krótkim czasie przez wstępną macerację rudy w złożu do ługowania w stężonym roztworze kwasu siarkowego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że rudę lub odpad kopalniany zawierające tlenowe minerały miedzi, przed ługowaniem rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego, nasycą się w hałdzie stężonym wodnym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu co najmniej 100 g/litr i pozostawiając ją w kontakcie z tym stężonym roztworem kwasu sezonuje się przez okres co najmniej trzech dni, a w przypadku gdy ruda lub odpad kopalniany zawiera siarczkowe minerały miedzi, materiał taki, przed ługowaniem rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu siarkowego, z dodatkiem jonów żelazowych, nasycą się w hałdzie stężonym wodnym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu 100–400 g/l z dodatkiem jonów żelazowych w ilości 5–50 g/litr i pozostawiając go w kontakcie z takim stężonym roztworem kwasu sezonuje przez okres co najmniej dwóch dni.

Wymywanie hałdy rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego, z dodatkiem jonów żelazowych w przypadku gdy materiał poddawany obróbce zawiera siarczkowe minerały miedzi, oraz wyodrębnianie miedzi z tak uzyskanego kwaśnego roztworu prowadzi się w znany sposób.

Sposób według wynalazku stosuje się nie tylko do rud całkowicie tlenowych lub całkowicie siarczkowych rud, ale również do rud zawierających minerały tlenowe wraz z siarczkowymi. Ze względu na wydajne i względnie szybkie wydzielanie miedzi z rudy poddanej obróbce sposobem według wynalazku, może ona zawierać stężenie miedzi większe od uważanego zwykle za pożądane w sposobie obróbki metodą ługowania hałdy. I rzeczywiście rudy zawierające miedź w stężeniach wystarczająco dużych, aby umożliwić obróbkę przez flotację pianową, a następnie wytapianie lub ługowanie koncentratu, można z powodzeniem i opłacalnie poddawać obróbce sposobem według wynalazku.

W pewnych przypadkach, a zwłaszcza wtedy, gdy ruda poddawana obróbce jest silnie rozdrobniona tak, że penetracja kwaśnego roztworu macerującego zachodzi względnie łatwo, rudę w złożu może stanowić urobek surowy. Zazwyczaj jednak zaleca się zgrubne kruszenie. Najczęściej wystarcza rozdrobnienie na ziarna o wielkości poniżej 101,6 mm.

Stężony roztwór kwasu stosowany do nasycania (dokładnego zwilżania) i macerowania rudy w złożu zawiera kwas siarkowy w ilości korzystnie od 150 do 300 g/litr oraz w przypadku ługowania siarczkowych minerałów miedzi, jony żelazowe w ilości korzystnie od 10 do 30 g/litr. W przypadku stężeń kwasu siarkowego poniżej 150 g/litr szybkość wydzielania miedzi jest za małą, obniża się również procent odzysku.

W przypadku kwasu siarkowego o stężeniu powyżej 300 g/litr wzrost kosztu kwasu prowadzi do nieopłacalności obróbki. Ilość takiego roztworu niezbędna do nasycenia rudy w złożu wynosi zwykle od 5 do 15% wagowych, a przeważnie około 7% w stosunku do masy rudy poddawanej obróbce.

Jakkolwiek maceracja lub sezonowanie zaledwie przez dwa dni wystarcza do przygotowania pewnych rud do wydzielania większości zawartej w nich miedzi na drodze wymywania kwasem, zazwyczaj okres maceracji wynosi od 5 dni aż do 6 miesięcy (lub nawet więcej). Krótkie okresy maceracji wystarczają gdy ruda ulega łatwo penetracji przez stężony roztwór kwasu oraz gdy minerały są stosunkowo łatwo rozpuszczalne lub reaktywne (jak w przypadku chryzokoli, chalkozytu, kowelinu oraz bornitu) oraz posiadają stosunkowo małe ziarna.

Dłuższe czasy maceracji, do 6 miesięcy i więcej, mogą być niezbędne w celu zadawalającego przygotowania bardziej zwartych siarczków lub minerałów rozproszonych w twardej zasadniczo nie rozkruszonej skale, zwłaszcza w przypadku minerałów wolno reagujących ze stężonym roztworem kwasu (takich jak kupryt, tenoryt, chalkopiryt i anargit). W przypadku większości rud typowo występujących w wielu częściach świata wystarcza czas maceracji w zakresie od 10 do 50 dni.

Jony żelazowe obecne w stężonym roztworze kwasu w przypadku, gdy obróbce poddaje się siarczkowe minerały miedzi, zwykle rozpuszcza się w tym roztworze przed wprowadzeniem do hałdy, w pewnych przypadkach można je wprowadzać lub zwiększyć ich ilość przez utlenianie „in situ” jonów żelazowych obecnych w roztworze macerującym za pomocą bakterii lub innymi sposobami.

Roztworem wymywającym stosowanym do przeprowadzenia znanego etapu ekstrakcji miedzi ze zmacerowanej zgodnie ze sposobem według wynalazku rudy w ługowanym złożu jest rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego, który dodatkowo zawiera jony żelazowe, gdy minerały w rudzie miedzi są siarczkowe. Roztwór przemylający doprowadzany na początku do zmacerowanego złoża może zawierać niewielką ilość lub wcale nie zawierać kwasu siarkowego, gdyż i tak ulega on odpowiedniemu zakwaszeniu przez resztę kwasu obecnego w rudzie w wyniku obróbki macerującej stężonym roztworem kwasu. Jednak w miarę, jak kwas macerujący jest wymywany ze złoża, do roztworu przemylającego należy dodać kwas w ilości odpowiedniej do zapewnienia jegożądanego stężenia. W większości przypadków roztwór

przemysławający powinien zawierać kwas siarkowy w ilości od 2 do 25 g/litr.

Ilość jonów żelazowych w roztworze do przemysławania, jeśli są one niezbędne, powinna być zbliżona do ilości znajdującej się w stężonym roztworze kwasu do maceracji. Stężenie jonów żelazowych w roztworze przemysławającym wynosi korzystnie od 10 do 25 g/litr. Podobnie, jak w przypadku stężonego roztworu kwasu do maceracji, jony żelazowe można częściowo lub w całości wprowadzać do roztworu przemysławającego przez utlenianie „in situ” za pomocą bakterii lub innym sposobem jonów żelazowych znajdujących się w tym roztworze, gdy przechodzi on przez hałdę.

W poniższym opisie wynalazku występują odnośniki do załączonych rysunków:

— figura 1 stanowi schematyczny perspektywiczny widok procesu ługowania hałdy lub złoża według wynalazku,

— figura 2 stanowi przekrój ługowanego złoża przedstawionego na fig. 1,

— figura 3 stanowi wykres szybkości ekstrakcji miedzi, z doświadczalnej kolumny z mieszaną rudą tlenkowo-siarczkową,

— figura 4 stanowi wykres przedstawiający zmiany ilości miedzi wyekstrahowanej z ziaren rudy siarczkowej o stopniowo coraz silniejszym rozdrobnieniu.

— figura 5 stanowi wykres przedstawiający ilość kilogramów miedzi wydzielonej na kg kwasu zużytego w czasie przemysławania przez 45 dni kolumny z mieszaniną rudy tlenkowo-siarczkowej macerowanej i uprzednio stężonym roztworem kwasu siarkowego i siarczanu żelazowego.

Poniższy szczegółowy opis dotyczy przede wszystkim ługowania rud zawierających siarczkowe minerały miedzi z zastosowaniem roztworu kwasu stężonego i przemysławającego, zawierających siarczan żelazowy lub inne źródło jonów żelazowych. Opisany sposób jest jednak również przydatny do ługowania rud zawierających jedynie tlenowe minerały miedzi za pomocą roztworów kwasu stężonego i przemysławającego bez dodatku jonów żelazowych.

Według wynalazku rudę miedzionosną zawierającą część lub całość składnika miedzowego w formie minerałów siarczkowych (np. chalkozynu, kowelinu, bornitu, chalopiryty, anargitu lub ich miedzianin), ale mogącą zawierać również część lub całość składnika miedzowego w formie minerałów tlenowych (np. malachitu, azurytu, chryzokoli, kuprytu, tenerytu, melacherytu lub ich mieszanin) formuje się w złożu tak, jak w przypadku zwykłego ługowania hałdy. Przygotowuje się w tym celu nie przepuszczające cieczy podłoże o odpowiedniej profilowanej powierzchni i składa je na nim rudę w odpowiedniej warstwie.

Rury rozdzielcze roztworu rozmieszczone są w formie kratownicy w celu doprowadzenia do złoża roztworów stosowanych w obróbce. Roztwory penkolujące przez złożo odpływają z nieprzepuszczalnego podłoża do stawu lub innego zbiornika roztworu, z którego następnie roztwór pobiera się do obróbki.

Układ do ługowania hałdy nadający się do realizacji sposobu według wynalazku schematycznie przedstawionego na fig. 1 i 2. Podłoże przygotowuje się przez wyrównanie ziemi, a następnie korzystnie wyłożenie jej warstwą 10 drobno zmielonej skały lub piasku o grubości 25—50 mm. Na tak przygotowaną powierzchnię nakłada się nie przepuszczający wody arkusz 11 z tworzywa sztucznego, który z kolei korzystnie pokrywa się warstwą 10 drobno zmielonej skały o grubości kilku cm.

Płaszczyzna podłoża łagodnie pochyla się w jedną stronę lub w kierunku jednego wierzchołka (np. ze spadkiem około 0,5%), w stronę stawu lub zbiornika 12, stykającego się z brzegiem wykładziny. Zbiornik ten może być korzystnie wyłożony takim samym arkuszem tworzywa sztucznego, co podłoże, aby zapobiec wsiąkaniu roztworów w glebę. Warstwy drobno zmielonej skały rozmieszczone po obu stronach tworzywa na całej powierzchni podłoża chroniące arkusz przed działaniem brył rudy składowanej na wykładzinie nie są konieczne w zbiorniku.

Rudę do ługowania składa się na podłożu w formie złoża 13 odpowiedniej grubości. Korzystnie grubość ta wynosi około 3 m gdyż przy grubszych warstwach roztwory penkolujące przez złożo mają tendencję do tworzenia kanałów omijających znaczną część rudy w złożu. Można jednak formować znacznie grubsze warstwy jeżeli zapobiegnie się tworzeniu kanałów lub gdy nakłada się na złożo warstwy, które kolejno ługuje się. Wielkość podłoża, a więc i złoża ograniczona jest jedynie ilością rudy poddawanej obróbce w jednej operacji ługowania hałdy. Brzeg podłoża posiada zasadniczo co najmniej kilkadziesiąt metrów, a może mieć nawet kilkaset lub więcej metrów.

Przed formowaniem hałdy rudę należy w minimalny sposób przygotować. W pewnych przypadkach można nawet składować po prostu urobek surowy w odpowiedniej warstwie. Zwykle jednak rudę korzystnie zgrubnie kruszy się, np. na ziarno o wielkości poniżej 101,6 mm. Konieczność i stopień kruszenia zależy od natury rudy, a w szczególności od stopnia jej rozdrobnienia na skutek wietrzenia i procesów geologicznych a także sposobu jej urabiania. Sposób według wynalazku wymaga, aby stosowane roztwory mogły penetrować skałę rudy i reagować z zawartymi w niej siarczkowymi i innymi minerałami miedzi, a penetracja taka jest ułatwiona, jeśli ruda jest albo silnie rozdrobniona, albo posiada umiarkowaną wielkość ziarna. Jedną z zalet wynalazku polega na tym jednak, że unika się kosztownego dokładnego kruszenia i mielenia, które jest niezbędne przy przygotowywaniu rudy do wzbogacenia flotacyjnego.

Wynalazek nie jest ograniczony jakością rudy, którą można poddawać obróbce. Sposobem według wynalazku z powodzeniem poddaje się tej obróbce bardzo ubogie rudy zwykle ługowane w hałdzie, a także rudy względnie bogate, które można w sposób opłacalny wzbogacać przez flotację pianową. Całkowity odzysk miedzi z nawet względnie bogatych rud (np. 1% miedzi) jest zbliżony do

odzysków uzyskanych w procesie wzbogacenia flotacyjnego, a następnego ługowania lub wytapiania koncentratu. Unika się przy tym znacznych kosztów produkcji i nakładów inwestycyjnych związanych z takim sposobem obróbki.

Po ułożeniu odpowiedniej warstwy rudy na przedłożu, na jej górnej powierzchni układa się rury 14 rozprowadzające roztwór. Rury w tym układzie wyposażone są w odpowiednie odstępach w dysze rozpylające 15, przez które można równomiernie spryskiwać roztworami do obróbki górną powierzchnię hałdy.

W typowym układzie rury 14 rozmieszczone są w odstępach po około 1,8 m, a w zbliżonych odstępach wzdłuż rury rozmieszczone są dysze rozpylające 15. Dzięki temu rudę w złożu można równomiernie zwilżać roztworami do obróbki. Na fig. 1 przedstawiono schematycznie układ doprowadzający roztwór kwasu, do którego dodano jony żelazowe, do rur rozprowadzających 14. Układ ten składa się z takich podstawowych elementów jak zbiornik kwasu 1, zawór 2, mieszalnik 3, pompa 4 i przepływomierz 5.

W pierwszym etapie obróbki według wynalazku złoża siarczkowej rudy miedzi przygotowane w sposób opisany powyżej zasadniczo nasycą się, tzn. zwilża się dokładnie skałę w złożu, stężonym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu 100–400 g/litr z dodatkiem jonów żelazowych w ilości 5–50 g/l. Nasyconą rudę pozostawia się w kontakcie z tym stężonym roztworem kwasu przez okres czasu niezbędny do zajścia maceracji (co najmniej przez 2 dni). Ruda miedzi stykając się przez odpowiedni okres czasu ze stężonym roztworem kwasu siarkowego zawierającego ponadto jony żelazowe (w przypadku gdy rudy miedzi są siarczkowe) prawie całkowicie przekształca się w łatwo rozpuszczalne związki miedzi.

W miarę, jak roztwór reaguje z minerałami miedzi, penetruje on do ich wnętrza i dzięki temu zasadniczo cała miedź zawarta w minerałach rozpuszcza się. Przy stosowaniu kwasu o dużym stężeniu jony żelazowe nie wykazują tendencji do przechodzenia w nierozpuszczalny zasadowy wodorotlenek żelaza lub związek tlenkowy i z tego względu w czasie maceracji nie występują straty nawet w przypadku rudy zawierającej znaczną ilość substancji zubożniającej kwas.

Do maceracji rud zawierających bardzo małe ilości skały zubożniającej kwas wystarcza kwas o stężeniu zaledwie 100 g/litr, natomiast nawet w przypadku rud zawierających znaczną ilość węglanów i innych minerałów zubożniających kwas stężenie kwasu nie musi przekraczać 400 g/l. W większości przypadków stężenie kwasu w roztworze stężonym do maceracji wynosi od 150 do 300 g/litr.

Jeśli w roztworze macerującym występują jony żelazowe, ilość ich zwykle wynosi od 5 do 50 g/litr, a najkorzystniej od 10 do 25 g/litr. Jony żelazowe wprowadza się najdogodniej przez zmieszanie roztworu siarczanu żelazowego ze stężonym roztworem kwasu. W pewnych jednak przypadkach stosować można roztwór wyczerpany zawierający część lub całość żelaza w formie jonów żelaza-

wych, które utlenia się w złożu do jonów żelazowych za pomocą bakterii lub innym sposobem.

Ilość roztworu niezbędna do nasycenia rudy w złożu zależy znacznie od charakteru rudy i stopnia jej rozdrobnienia. Najczęściej stężony roztwór kwasu w ilości stanowiącej 5–15% wagowych rudy w złożu wystarcza do nasycenia rudy bez znacznych jego strat w wyniku perkolacji i wyciekania ze złoża.

W przypadku wielkich hałd czas niezbędny do doprowadzenia do niej stężonego roztworu kwasu oraz umożliwienia penetracji i nasycenia skały tworzącej to złożo może wynosić od kilku dni do tygodnia. Okres maceracji wynoszący dwa lub więcej dni mierzy się od momentu zakończenia dodawania stężonego roztworu kwasu tak, aby całość skały zawierającej minerały w złożu najpierw została całkowicie zwilżona, a następnie dopiero poddawana była reakcjom zachodzącym w czasie maceracji.

Zazwyczaj okres maceracji wynosi więcej niż dwa dni. Czas niezbędny do zmacerowania zależy głównie od dwóch czynników, a mianowicie od przepuszczalności stężonego roztworu kwasu przez rudę oraz od natury minerałów miedzi. Powyżej stwierdzono, że silnie pokruszone rudy, w których minerały są dokładnie rozdrobnione i reaktywne łatwiej przepuszczają roztwór i macerują się szybko.

Dłuższe czasy maceracji wymagane są w przypadku rudy trudniej przepuszczalnej. Ponadto w przypadku, gdy przeważająca część minerałów łatwo reaguje ze stężonym roztworem kwasu, co zachodzi w przypadku chalkozynu, kowelinu i bornitu, okres maceracji może trwać stosunkowo krótko, zwykle 5 do 50 dni. Jeżeli jednak większość miedzi występuje w postaci minerałów reagujących powoli lub z trudnością, takich jak chalkopiryt lub enargit, okres maceracji powinien być długi, zwykle od jednego do sześciu lub więcej miesięcy. W przypadku większości silnie rozdrobnionych lub zwiędzłych rud siarczkowych, w których podstawowym siarczkowym minerałem miedzi jest chalkozyn, okres maceracji wynosi ty-

powo od 10 do 25 dni. Po okresie maceracji lub dojrzewania rudę w złożu przemycza się w znany sposób rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu od 2 do 50 g/litr z dodatkiem jonów żelazowych w przypadku siarczkowych minerałów w rudzie miedzi, w ilości od 5 do 50 g/litr.

Roztwór przemyczający po perkolacji przez złożo zbiera się w zbiorniku 12, z którego następnie jest on pompowany i poddawany obróbce w celu wydzielenia zawartej w nim miedzi. Przemyczanie prowadzi się tak długo, aż miedź zawarta w złożu zostanie prawie całkowicie wyekstrahowana. Prawie we wszystkich przypadkach można to oznaczyć przez analizę miedzi w roztworze opuszczającym hałdę i przerwać ługowanie w momencie, gdy zawartość miedzi w tym roztworze spadnie do 1 g/litr lub niżej.

Dalsze wymywanie może okazać się nieopłacalne. Taką niską zawartość miedzi uzyskuje się zwykle nie wcześniej, niż po co najmniej 30 dniach

wymywania. Prawie we wszystkich przypadkach przemycanie powinno prowadzić się co najmniej przez 30 dni, a w pewnych przypadkach może być kontynuowane z powodzeniem przez 90 dni lub dłużej.

W celu zapewnienia dobrego przemycia i perkolacji kwasu siarkowego przez hałdę, objętość tego roztworu jest — 5—10-krotnie większa, od objętości stężonego kwasu, stosowanego do maceracji rudy. Mniejsze objętości mogą nie zapewnić dobrego przemycia.

Główna zaleta wynalazku polega na tym, że w wyniku obróbki macerującej stężonym roztworem kwasu przeważającą część miedzi zawartą w minerałach siarczkowych (a także w minerałach tlenkowych, jeśli są one obecne) można wyekstrahować we względnie krótkim okresie czasu. I tak np. miedź w ilości stanowiącej w przybliżeniu 90% miedzi obecnej w rudzie można często wyekstrahować przez przemycanie rozcieńczonym kwasem zmacerowanego złoża w ciągu jednego lub dwóch miesięcy. Ponadto, mimo iż rudę poddaje się wstępnie obróbce bardzo stężonym kwasem, ilość miedzi odzyskanej na jeden kg kwasu stosowanego w procesie może nawet przewyższać ilość otrzymaną w zwykłych procesach ługowania hałdy. W wyniku tych zalet sposób według wynalazku można w sposób opłacalny stosować nawet do obróbki względnie bogatych siarczkowych rud miedzi.

Rozcieńczony kwaśny roztwór do wymywania zawiera kwas siarkowy w ilości korzystnie od 2 do 25 g/litr. Ze względu jednak na to, że na początku przemycania złożo nasycone jest stężonym roztworem kwasu siarkowego, roztwór przemycający może w zasadzie nie zawierać kwasu siarkowego (a przynajmniej początkowo), a jedynie pobierać go z kwasu zawartego w złożu w celu osiągnięcia odpowiedniego stopnia kwasowości.

Rozcieńczony roztwór kwasu do przemycania zawiera korzystnie jony żelazowe o stężeniu zbliżonym do ich stężenia w stężonym roztworze kwasu, tzn. od 50 do 50 g/litr, przy czym korzystnie stężenie to wynosi od 10 do 25 g/litr. Jony żelazowe obecne w rozcieńczonym kwasie siarkowym uczestniczą w utlenianiu siarczkowych minerałów miedzi, dzięki czemu przekształcają się one w postać rozpuszczalną.

Rozcieńczony roztwór kwasu do przemycania wprowadzany w sposób ciągły na górną powierzchnię hałdy 13 za pomocą układu rur 14 i dysz rozpylających 15 przenika przez złożo i ścieka po wykładzinie 11 pod złożem do zbiornika 12. Ze zbiornika roztwór ten przepompowuje się w celu wydzielenia rozpuszczonej miedzi w dowolnej znanej odpowiedniej operacji obróbki. Miedź można np. wydzielić przez cementację lub jeszcze korzystniej przez ciekłą lub stałą wymianę jonów. Kwaśny roztwór przemycający pozostały po wyekstrahowaniu miedzi można zawracać do ponownego przemycania hałdy po ewentualnym uzupełnieniu stężenia kwasu i jonów żelazowych.

Przykład I. Próbkę 4 ton miedzianej siarczko-tlenkowej rudy wydobytej z kopalni prze-

siano oddzielając frakcję poniżej 101,6 mm, którą poddano następnie badaniom. Macerację i ługowanie prowadzono w rurach z polichlonku winylu o wewnętrznej średnicy 292 mm i długości 3,2 m. Kolumna rurowa spoczywała na perforowanym plastikowym denku połączonym za pomocą rury odprowadzającej ze zbiornikiem cieczy wzbogaczonej.

Frakcję rudy poniżej 101,6 mm poddano dalszemu rozsiewaniu na frakcję powyżej i poniżej 50,8 mm w tym celu, aby w skład wypełnienia kolumny do ługowania wchodziło 40% frakcji o wielkości ziarna pomiędzy 50,8 i 101,6 mm oraz 60% frakcji o ziarnie poniżej 50,8 mm. Wypełnienie kolumny rurowej ważyło 295 kg. Frakcję poniżej 101,6 mm poddano analizie sitowej i dla każdej z frakcji powyżej 50,8 mm, powyżej 25,4 mm, powyżej 12,7 mm, powyżej 9,5 mm, powyżej 4,76 mm, powyżej 0,84 mm, powyżej 0,149 mm oraz powyżej i poniżej 0,074 mm (sita według normy USA) poddawano analizie w celu oznaczenia całkowitej ilości miedzi i miedzi rozpuszczalnej w kwasie. Stwierdzono, przy takiej analizie sitowej obecność 0,782% miedzi całkowitej i 0,366% miedzi rozpuszczalnej w kwasie.

Pracę kolumny rurowej ustalono tak, aby naśladować obróbkę w wielkiej hałdzie, zmniejszając szybkość przepływu roztworu tak, aby uzyskać warunki występujące w wielkiej skali. Szybkość przepływu odpowiadała 0,12 litra/minutę/m².

Wstępny etap maceracji obejmował wprowadzenie do rudy w kolumnie z wyżej podaną szybkością roztworu stężonego kwasu w ilości 7% wagowych w stosunku do wagi rudy. Roztwór zawierał H₂SO₄ w ilości 200 g/litr i jony żelazowe w ilości 15 g/litr dodane w postaci siarczanu żelazowego. Następnie kolumnę pozostawiono na okres 15 dni w celu zajęcia maceracji. Taka objętość roztworu nasyciła rudę i spowodowała przejście miedzi z różnych siarczkowych i tlenowych minerałów w siarczany. Po okresie maceracji rudę przemyto z taką samą szybkością roztworem zawierającym H₂SO₄ w ilości 15 g/litr i jony żelazowe w ilości 15 g/litr.

Dziennie odcieki roztworu, poddawano analizie, której wyniki podano na fig. 3, wykresie ilustrującym szybkość ekstrakcji miedzi. Po 45 dniach kolumnę opróżniono i jej zawartość poddano analizie sitowej. W każdej frakcji oznaczono miedź całkowitą i miedź rozpuszczalną w kwasie. Na fig. 4 przedstawiono stopień odzysku miedzi dla różnych wielkości ziaren rudy. Całkowity odzysk miedzi po 45 dniach oznaczony na podstawie analizy odcieków roztworu wynosił 82,1% jak to wynika z fig. 3.

Z wykresu na fig. 4 widać jednak, że na podstawie dokładniejszych oznaczenia z analizy odpadów odzysk miedzi wynosił 88,75%. Ponadto, jak to wynika z fig. 4, odzysk był znacznie mniejszy od 90% jedynie w przypadku grubej frakcji od 50,8 do 101,6 mm.

Na fig. 5. przedstawiono wykres ilości wydzielonej miedzi w kg na kg zużytego kwasu w funk-

Tablica I

Sektor	Próbki podstawowe %		Pozostałości z próby laboratoryjnej		Pozostałości z próby przeprowadzonej w hałdzie doświadczalnej	
	% miedzi całkowitej	% miedzi utlenionej	% miedzi całkowitej	% miedzi utlenionej	% miedzi całkowitej	% miedzi utlenionej
9	0,364	0,245	0,061	0,012	0,124	0,052
3	0,364	0,224	0,071	0,015	0,048	0,013
8	0,318	0,179	0,059	0,013	0,070	0,046
19	0,410	0,255	0,066	0,015	0,067	0,027
15	0,461	0,366	0,071	0,017	0,189	0,103
12	0,453	0,304	0,065	0,015	0,040	0,017
22	0,326	0,181	0,071	0,012	0,051	0,025
7	0,389	0,243	0,072	0,016	0,028	0,011
średnio	0,386	0,246	0,067	0,014	0,077	0,037

cji czasu wymywania. Pomimo zużycia silnego kwasu w procesie maceracji całkowitego jego zużycia na kg wydzielonej miedzi po 10 dniach przemycania było niższe, niż w procesie zwykłego ługowania hałdy.

Przykład II. Doświadczalną hałdę wykonano z tlenowej rudy miedzi w zasadzie nie zawierającej minerałów siarczkowych, w której stwierdzono obecność 30—40% miedzi w formie nierozpuszczalnej w kwasie, głównie w postaci trudnych do ługowania minerałów tlenowych.

Hałdę stanowiło około 70 000 ton rudy w warstwie o grubości 3 m. Na hałdę wprowadzano roztwór zawierający H_2SO_4 w ilości 200 g/litr z prędkością przepływu 0,057 litra/minutę/m², (około 334 litry/minutę) przez 10,2 dnia. Odpowiadało to 96 tonom H_2SO_4 na dzień.

Całkowita ilość wprowadzanego kwasu wynosiła 980 ton (4 899 482 litry roztworu kwasu o stężeniu 200 g/litr). Rudę zwilżoną kwasem pozostawiono następnie na 15 dni, po czym wymywano ją roztworem H_2SO_4 o stężeniu 5 g/litr przez 45 dni. Po uformowaniu hałdy całkowitą jej powierzchnię podzielono na ponumerowane sektory w celu możliwie jak największego zróżnicowania próbek pobieranych przed i po ługowaniu.

Z różnych sektorów pobrano za pomocą świda osiem próbek po około 227 kg. Każdą z nich podzielono na próbki po około 22,7 kg i rozdrobniono poniżej 3,36 mm. Z próbek tych pobrano próbki podstawowe i przygotowano do badań. Ponadto pobrano próbki po 100 g do ługowania laboratoryjnego. Ługowanie to prowadzono w takich samych warunkach jakie stosowano przy badaniu hałdy. Wyniki oznaczeń laboratoryjnych oraz z hałdy doświadczalnej przedstawiono w tablicy I.

Z powyższych danych wynika, że jakkolwiek wyniki z hałdy doświadczalnej nie są tak dobre, jak wyniki laboratoryjne, z hałdy odczyskano 80% całkowitej miedzi w porównaniu z mniej niż 50% przy zwykłym ługowaniu hałdy podobnej rudy.

Próbki podstawowe i pozostałości pobierano w tych samych miejscach, aby uniknąć błędów w wyniku niejednorodności rudy i rozdziału minerałów. Różnice między odczyskiem w laboratorium i w hałdzie są bez wątpienia spowodowane wydajniejszym przemycaniem odpadów laboratoryjnych przed badaniem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania miedzi z rudy lub odpadów kopalnianych zawierających tlenowe minerały miedzi na drodze ługowania obejmujący ekstrakowanie miedzi z rudy uformowanej w hałdę przez wymywanie hałdy rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu do 40 g/l i zebranie tego roztworu zawierającego rozpuszczalną miedź po jego przepłynięciu przez hałdę, **znamienny tym**, że rudę w hałdzie przed ługowaniem rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego nasycy się stężonym wodnym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu co najmniej 100 g/l i pozostawiając ją w kontakcie z tym stężonym roztworem kwasu sezonuje się przez okres co najmniej trzech dni.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sezonowanie prowadzi się przez okres od 5 dni do 6 miesięcy.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że sezonowanie prowadzi się przez okres od 10 dni do 50 dni.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się stężony roztwór kwasu siarkowego o stężeniu do 300 g/litr.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężony kwas do nasycania rudy w złożu stosuje się w ilości od 5 do 15% wagowych masy rudy poddawanej obróbce.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wymywania rozpuszczalnej miedzi z rudy stosuje się rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego o stężeniu od 2 do 25 g/litr.

7. Sposób wydzielania miedzi z rudy lub odpadów kopalnianych zawierających siarczkowe mine-

rały miedzi na drodze ługowania obejmujący ekstrakowanie miedzi z rudy uformowanej w hałdę przez wymywanie hałdy rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu do 5 g/litr z dodatkiem jonów żelazowych w ilości 5–10 g/l i zebranie tego roztworu zawierającego rozpuszczalną miedź po jego przepłynięciu przez hałdę, **znamienny tym**, że rudę w hałdzie przed wymywaniem rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego z dodatkiem jonów żelazowych nasycy się stężonym wodnym roztworem kwasu siarkowego o stężeniu 100–400 g/litr z dodatkiem jonów żelazowych w ilości 5–50 g/litr i pozostawiając ją

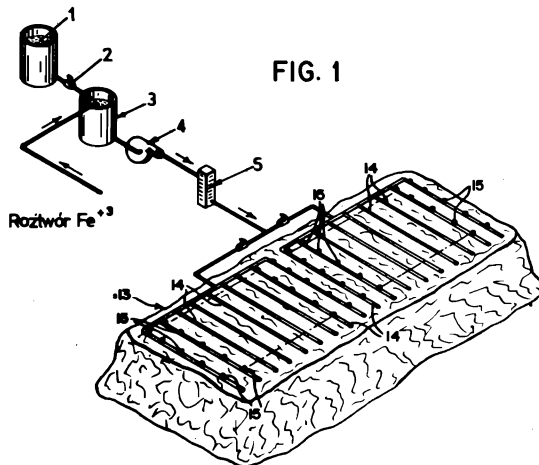


FIG. 1

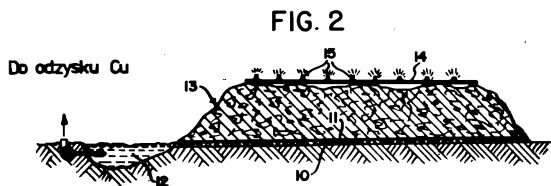


FIG. 2

w kontakcie z tym roztworem sezonuje się przez okres co najmniej dwóch dni.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się stężony roztwór kwasu siarkowego z dodatkiem jonów żelazowych w ilości od 10 do 30 g/litr.

9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że do wymywania rozpuszczalnej miedzi z rudy stosuje się rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego z dodatkiem jonów żelazowych w ilości 2–25 g/litr.

10. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jony żelazowe wprowadza się do roztworu siarkowego w postaci siarczanu żelazowego.

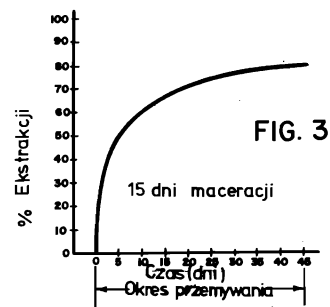


FIG. 3

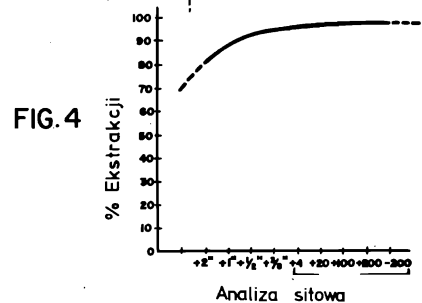


FIG. 4

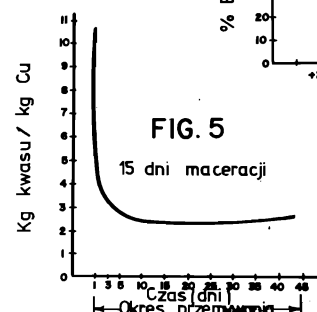


FIG. 5