



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.02.1973 (P. 160 850)

Pierwszeństwo: 21.02.1972 dla zastrz. 1—15
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 15.11.1973

Opis patentowy opublikowano: 1.03.1977

MPK C22b 15/00

Int. Cl². C22B 15/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Metallurgical Development Company, Nassau
(Bahama)

Sposób ekstrakcji miedzi z żużła zawierającego miedź

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ekstrakcji miedzi z żużła zawierającego miedź, powstającego podczas pirometalurgicznego wytapiania cynku i ołowiu lub ołowiu, a zwłaszcza sposób ekstrakcji miedzi z żużła miedzanego otrzymywanego z pirometalurgicznego stopu ołowiu.

Znane jest wytapianie w wielkim piecu tlenków, cynku, ołowiu i innych wartościowych metali, z paliwem węglowym. Substancje zawierające metal najpierw spieka się i w miarę potrzeby praży, a następnie załadunku ze stałym paliwem węglowym, takim jak koks, do wielkiego pieca.

Z gorących gazów, opuszczających wierzchołek wielkiego pieca, wykrapla się pary cynku. Z dna pieca opuszcza się skalę płyną w postaci stopionego żużła, zawierającego jako główne składniki tlenki i krzemiany żelaza i wapnia oraz jako oddzielną fazę, ciekły stop ołowiu. Ten stop ołowiu unosi ze sobą różne metale, takie jak cynk, miedź, srebro, arsen, antymon i inne. Gdy wsad piecowy zawiera miedź, znajduje się ona zawsze w stopie ołowiu, zwykle w ilości poniżej 3% wagowych, lecz niekiedy także aż do 15% wagowych.

Następnie, korzystnie zaraz po spuszczeniu stopu z pieca, chłodzi się gorący stop w sposób kontrolowany powodując, że stałe cząstki związków miedzi z siarką, arsenem i innymi pierwiastkami, jak również cząstki miedzi metalicznej unoszą się do powierzchni stopu. Te ciała stałe zgarnia się jako

2

żużel miedziowy. Znane są sposoby ściągania żużła w taki sposób, że w stopionym ołowiu pozostają tylko bardzo niewielkie pozostałości miedzi. Podczas usuwania z powierzchni stopionego ołowiu żużla miedziowego, wraz z tlenkiem miedzi usuwa się pewną ilość ołowiu oczyszczonego z miedzi i pewną ilość tlenku ołowiu. Żużel miedziowy może zawierać zaledwie 10% wagowych miedzi i ponad 80% wagowych ołowiu, jednak postępując ostrożnie można otrzymać żużel zawierający około 35% wagowych miedzi i tylko 55% wagowych ołowiu.

Znane są sposoby przerobu żużla miedziowego. Na przykład żużel stapia się z żelazem i siarką w postaci pirytu, tworząc stop zawierający trochę miedzi i kamień żelazno-miedziowy, zawierający nieco ołowiu. Kamień ten poddaje się konwersji, z miedzi konwertorowej odlewa się anody i rafinuje się je elektrolitycznie jak w konwencjonalnych procesach rafinacji miedzi. Jednakże budowa instalacji wykorzystującej ten proces przy wielkim piecu do wytopu cynku i ołowiu nie jest ekonomicznie opłacalna, ponieważ ilość miedzi, otrzymywanej w takim procesie, jest stosunkowo niewielka.

Miedź w żużlu miedzianym występuje w postaci elementarnej lub związanej, na przykład w postaci siarczków lub arsenków, osadzonych w osnowie metalicznego ołowiu pozbawionego miedzi. Poprzednio sądzono, że trudno byłoby ekstrahować tę

miedź przy użyciu znanych środków ekstrahujących.

W brytyjskim opisie patentowym nr 1 303 070 opisano sposób w którym żużel miedziany ługuje się kwasem siarkowym rozcieńczonym wodą, w obecności gazu zawierającego wolny tlen, aby wytworzyć rozpuszczalne sole miedzi.

Przedmiotem wynalazku jest sposób ługowania z żużla miedzianego, otrzymywanego z pirometalurgicznego stopu ołowiu, wartościowej miedzi, polegający na stykaniu subtelnie rozdrobionych cząstek żużla miedzianego z wolnym amoniakalnym roztworem w celu rozpuszczania miedzi z żużla. Ługowanie korzystnie prowadzi się w obecności gazu utleniającego, na przykład powietrza lub tlenu. Alternatywnie, roztwór po ługowaniu poddaje się następnie, w celu utlenienia jonów miedzianych do jonów miedziowych, obróbce gazem utleniającym. Gdy w opisanym poprzednio sposobie stosuje się do ługowania żużla miedzianego roztwór amoniakalny, wówczas do roztworu wzbogaconego w miedź przechodzi mniej zanieczyszczeń niż przy użyciu kwaśnego roztworu ługującego. Alkaliczny roztwór ługuje zwłaszcza mniej żelaza, arsenu i antymonu niż przy ługowaniu kwasem.

W wyniku tego łatwiej jest oczyszczać roztwór otrzymany jako wynik ługowania alkalicznego, gdyż znane są rozpuszczalniki organiczne, które selektywnie ekstrahują miedź z roztworów amoniakalnych przed innymi pierwiastkami, takimi jak żelazo, cynk i arsen.

Korzystnym amoniakalnym roztworem ługującym jest wodny roztwór węglanu amonu i wodorotlenku amonowego. Roztwór ługujący można wytwarzać, wysycając roztwór amoniakalny dwutlenkiem węgla, pochodzącym na przykład z pieca do wytapiania. Szczególnie korzystnie roztwór ługujący zawiera oprócz jonów węglanowych także jony siarczanowe.

Stosunek molowy węglanu do siarczanu w roztworze ługującym może wynosić 1:3. Uważa się, że obecność w roztworze ługującym jonów siarczanowych daje następujące korzyści: (a) zmniejszenie w ługu macierzystym stosunku pierwiastków stanowiących zanieczyszczenia, zwłaszcza ołowiu i cynku, do miedzi; (b) zmniejszenie strat miedzi w placku po odsączeniu pozostałości i (c) niższe ciśnienie cząstkowe amoniaku nad roztworem ługującym. Ług macierzysty z procesu ługowania po przesączeniu, w celu przeprowadzenia miedzi do fazy organicznej, styka się z rozpuszczalnikiem organicznym, stanowiącym właściwy środek ekstrahujący miedź, i z którego miedź można ponownie ekstrahować do roztworu wodnego przez zetknięcie z wodnym roztworem kwasu nieorganicznego, na przykład z rozcieńczonym kwasem siarkowym lub solnym.

Odpowiednimi organicznymi środkami ekstrahującymi są środki sprzedawane przez firmę General Mills Inc. o nazwie handlowej „Lix 64 N” oraz wytwarzane przez firmę Shell i opisane przez Van der Zeeuw'a w holenderskim zgłoszeniu patentowym nr 71-06860, opublikowanym 21.11.71.

Rozpuszczalniki te można ogólnie zaklasyfikować jako hydroksyoksymy.

Wodny roztwór siarczanu miedzi, otrzymany przez zetknięcie rozpuszczalnika organicznego z rozcieńczonym kwasem siarkowym można wykorzystywać, albo do wytwarzania kryształków siarczanu miedzi podczas odparowania i krystalizacji, albo jako elektrolit do wytwarzania miedzi katodowej w procesie elektrolitycznym.

Na ogół siarczan miedzi otrzymany w ten sposób ma czystość porównywalną z siarczanem miedzi pochodzącym z innych źródeł. Ług macierzysty alternatywnie można albo gotować wytrącając zasadowy węglan lub siarczan miedzi lub zadawać środkiem redukującym, otrzymując miedź metaliczną, na przykład w postaci proszku. Amoniakalny roztwór ługujący odpowiednio utrzymuje się w temperaturze 20–100°C. Korzystnie wartość pH tego roztworu wynosi co najmniej 9, i szczególnie korzystnie 9,5–10,5.

Podczas ługowania korzystne jest intensywne mieszanie żużla miedzianego, zwłaszcza w zetknięciu z gazem zawierającym tlen. Aby utrzymać żużel w postaci zawiesiny, roztwór ługujący poddaje się cyrkulacji.

Przed ługowaniem wymiary cząstek żużla korzystnie wynoszą 3,17 mm.

Roztwór ługujący może odpowiednio zawierać co najmniej 15 g NH_3 (litr amoniaku. Korzystnie zawiera on także co najmniej 5 g Cu^{++}) litr, ponieważ stwierdzono, że reakcja przebiega znacznie szybciej w obecności jonów miedziowych.

Proces można prowadzić w różnych warunkach. Podczas procesu istotne jest, aby w celu uzyskania jak największej szybkości rozpuszczania miedzi w roztworze ługującym, zapewnić dobre zetknięcie cieczy z ciałem stałym gdy zachodzi rozpuszczanie miedzi zawartej w żużlu, oraz dobre zetknięcie gazu zawierającego tlen z cieczą. Osiąga się to w znany sposób, taki jak wydaje mieszanie w zbiorniku przy użyciu turbiny o dużej prędkości, bębnowania w obracającym się naczyniu, fluidyzacji lub cyrkulacji szlamu, prowadzonej okresowo lub ciągle.

Alternatywnie, można stosować ługowanie perkolacyjne, w którym ciecz przepływa przez stos lub złożę granulowanego żużla. W tym przypadku szczególnie korzystne jest aby ciecz w celu rozpuszczenia metalicznej miedzi, zawierała nieco tabletek amoniaku miedziowego, ponieważ możliwe jest pewne utlenienie w złożu, oraz aby oddzielnie utleniać powstały związek miedziowy, częściowo do zawarcia obiegu, a częściowo do klarowania i ekstrakcji.

Stężenia amoniaku, węglanu i siarczanu nie są krytyczne. Przy niższych stężeniach ograniczenie stanowią przede wszystkim względy ekonomiczne, ponieważ nadmierne rozcieńczone roztwory wymagają zbiorników o odpowiednio wielkiej pojemności i znacznych ilości energii na przepompowywanie. Przy wyższych stężeniach ograniczenie stanowią znane względy rozpuszczalności i stabilności.

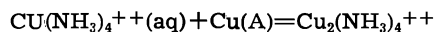
Nie są też krytyczne stosunki ilości amoniaku do ilości soli amonowej. Ilość aktualnie rozpusz-

czonej miedzi jest często w nadmiarze stechiometrycznym do ilości kompleksowego węglanu $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$, na przykład od 1,3 gramoatomów Cu na 1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2 mole NH_3 , i jest raczej ograniczona sumaryczną ilością amoniaku i jonów amonowych niż ilością kationu.

Przy mniejszej ilości amoniaku istnieje tendencja do wytrącania się zasadowego węglanu, podczas gdy przy większych jego ilościach otrzymuje się roztwory o nieuzasadnionej wysokiej prężności cząstkowej amoniaku, co prowadzi do kłopotliwych strat amoniaku, powodowanych porywaniem go przez zużyty gaz utleniający. Wyższe ilości amoniaku obciążają również roztwór do ekstrakcji, zmniejszając przechodzenie miedzi, przeszkadzając w jego oczyszczaniu i łatwym rozdzielaniu.

Korzystny stosunek molowy amoniaku do soli amonowej wynosi 0,5—4,0 mola NH_3 do 1,0 mola $(\text{NH}_4)_2\text{X}$, przy czym X oznacza jon węglowy lub siarczanowy, stosuje się jednak stosunki 0,1 do 10:1. Całkowita ilość wolnego i związanego amoniaku powinna wynosić 3,0—4,0 moli na 1 gramoatom rozpuszczonej miedzi z uwzględnieniem odpowiedniego nadmiaru na odparowanie i straty. Korzystne stężenie miedzi w ługu macierzystym, przy odpowiedniej ilości amoniaku i soli amonowej wynosi 20—100 g/litr, można jednak prowadzić proces z dobrą wydajnością przy stężeniu miedzi 1—200 g/litr.

Początkowo roztwór ługujący nie musi zawierać miedzi pod warunkiem, że zawiera wystarczającą ilość tlenu, pozwalającą na pożądane rozpuszczenie miedzi. Korzystnie jednak aby roztwór ługujący zawierał pokaźną ilość amoniaku miedziowego, dzięki czemu może szybko rozpuszczać metaliczną miedź według równania:



z późniejszym lub jednoczesnym utlenianiem. Rafinat po ekstrakcji rozpuszczalnikami Lix 64 N praktycznie nigdy nie jest całkowicie pozbawiony miedzi, co osiąga się w procesie cyklicznym. Należy zauważyć, że jeden gramoatom jonów miedziowych w postaci kompleksu amoniowego daje po reakcji dwa gramoatomy jonów miedziowych w postaci kompleksu amoniowego bez konieczności utleniania w reaktorze do ługowania. Dlatego jest pożądane, aby do reaktora w którym prowadzi się ługowanie wprowadza się roztwór rafinatu, zawierający 50% żadanego stężenia miedzi, co daje ług macierzysty zawierający odpowiednie stężenie amoniaku miedziowego, wystarczającą ilość miedzi i zapewnia odpowiednie warunki w reaktorze.

Roztwór ten można utleniać oddzielnie, pozostawiając w ten sposób dowolność projektowania, konstrukcji i sposobu pracy instalacji. Reakcję wygodnie prowadzi się w temperaturze 20°C, może ona jednak przebiegać w temperaturze 0—100°C, odpowiednio do konstrukcji i sposobu prowadzenia procesu w instalacji. Korzystny zakres temperatury wynosi 20—50°C.

Odzyskiwanie miedzi korzystnie prowadzi się w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikami, zwłaszcza przez zetknięcie z roztworem naftowym hydroksy-

które są odpowiednimi substancjami wytwarzanymi i sprzedawanymi przez General Mills Inc., lub z roztworami do ekstrakcji opisanymi przez Van der Zeeuw'a w holenderskim zgłoszeniu patentowym nr 71—06860. Roztwór do ekstrakcji rozcieńcza się obojętnym rozpuszczalnikiem organicznym w zasadzie nierozpuszczalnym w wodzie, na przykład naftą o wysokiej temperaturze wrzenia, i stosuje się w ilości 1—40% objętościowych.

Ekstrakcję prowadzi się w znany sposób i w znanych urządzeniach, stykając w przeciwnym kierunku dwie fazy ciekłe. Jej celem jest niemal całkowite rozpuszczenie miedzi w fazie organicznej w postaci kompleksu ze środkiem ekstrahującym z następnym szybkim i dokładnym rozdzielaniem obu faz do dalszego przerobu. Najprzydatniejszym urządzeniem jest mieszalnik-odstojnik, może jednak stosować także różne inne urządzenia, takie jak kolumny zraszane, kolumny z wypełnieniem, kolumny z płytami pulsującymi, ekstraktory z wirującym talerzem i wirowe aparaty ekstrakcyjne.

Wymagana ilość stopni ekstrakcji nie jest krytyczna. W procesie okresowym może być pożądane, w celu przyspieszenia rozpuszczania miedzi, pozostawienie w rafinacie pewnej ilości miedzi, na przykład 5—10 g/litr. W tym przypadku ekstrakcji nie prowadzi się do końca i na ogół potrzeba mniej stopni niż wówczas, gdy pożądana jest całkowita ekstrakcja. Często wystarcza ekstrakcja jedno lub

dwustopniowa. W celu usunięcia amoniaku i cynku przed właściwą operacją usuwania miedzi z rozpuszczalnika, obciążoną fazą organiczną zawierającą miedź i pierwiastki śladowe przemycia się słabym kwasem, na przykład wodnym roztworem kwasu siarkowego o pH 2—5. Usuwanie miedzi z rozpuszczalnika prowadzi się w podobnym urządzeniu jak i ekstrakcję, obrabiając obciążony roztwór organiczny wodnym roztworem silnego kwasu, zwłaszcza kwasu siarkowego o stężeniu 150—200 g/litr wodnego kwasu. Także ilość wymaganych stopni tej operacji nie jest krytyczna i zależy od warunków w jakich się ją prowadzi. W celu otrzymania maksymalnej zdolności wymiany miedzi przez fazę organiczną, najważniejszym wymaganiem jest zmniejszenie zawartości miedzi w usuwanym rozpuszczalniku organicznym do niskiego poziomu, na przykład 0,5 g/litr.

W przypadku Lix 64 N, w jednym litrze naftowego roztworu zawierającym 10 ml środka ekstrahującego rozpuszcza się 0,4 g miedzi. Ilość ta wzrasta proporcjonalnie ze wzrostem stężenia Lix 64 N. Maksymalne stężenie Lix 64 N wynosi zazwyczaj 40% wagowych, co odpowiada 16 g/litr miedzi. Gdy w wyekstrahowanym rozpuszczalniku organicznym pozostaje 0,5 g/litr miedzi, przejście 15,5 g/litr miedzi określa się jako zdolność wymiany. Wzajemne szybkości przepływu i wymiany miedzi w układach ług macierzysty/rafinat, roztwór obciążony/wyekstrahowany rozpuszczalnik organiczny i wyekstrahowany rozpuszczalnik/ciecz zawracana do obiegu muszą odnosić się do masy miedzi wymienianej w jednostce czasu.

Gdy prowadzi się ługowanie żużla miedziowego otrzymywanego ze stopu ołowiu pochodzącego z

wielkiego pieca, związki miedzi wymagają na ogół silniejszych warunków utleniających do rozpuszczenia wartościowej miedzi niż w przypadku stosowania żużla cynkowo-ołowiowego z wielkiego pieca. W celu uzyskania wystarczającej szybkości rozpuszczania, w instalacji produkcyjnej wymagane jest zwłaszcza ciśnienie tlenu wyższe od ciśnienia atmosferycznego i podwyższona temperatura. Przy przerobie takiego materiału stosuje się na przykład ciśnienie cząstkowe tlenu 1–5 atmosfer i temperaturę 30–100°C.

Sposób według wynalazku jest przedstawiony na rysunku, stanowiącym schemat przebiegu procesu ekstrakcji miedzi z żużla miedzianego, otrzymywanego z pirometalurgicznego stopu ołowiu. Jak pokazano na rysunku, do zbiornika do ługowania 1 wprowadza się wraz z wodnym roztworem amoniaku i węglanu amonowego cząstki żużla miedzianego o rozmiarach poniżej 3,17 mm oraz powietrze. Ług macierzysty zawierający rozpuszczoną wartościową miedź po przesączeniu na filtrze 1a wprowadza się do ekstraktora 2. Oddzielony w ekstraktorze 2 od fazy organicznej rafinat zawraca się do stopnia ługowania z upuszczaniem odcieku do aparatu destylacyjnego 3, co pozwala usuwać

z obiegu ługowania zanieczyszczenia, takie jak cynk, nikiel i arsen. Szlam z aparatu destylacyjnego sący się na filtrze 5, otrzymując nierozpuszczalne sole nieorganiczne, takie jak wodorotlenki i węglany cynku i niklu oraz arsenian wapnia.

Obciążoną fazę organiczną z ekstraktora 2 wprowadza się do urządzenia ekstrahującego 4, w którym wodnym roztworem kwasu siarkowego ekstrahuje się z niej wartościową miedź, a następnie zawraca się ją do ekstraktora 2. Otrzymany roztwór miedzi w kwasie siarkowym wprowadza się do obudowanej wanny elektrolitycznej 6, w której przez rozkład elektrolityczny odzyskuje się miedź w postaci miedzi katodowej. Zużyty elektrolit, wzmocniony uzupełnieniem kwasu siarkowego, zawraca się do urządzenia ekstrahującego 4. Przesącz z filtra 5 odprowadza się do ścieków, ponieważ jest on odciekiem zużytego elektrolitu, koniecznym do regulacji poziomu zanieczyszczenia.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. Ekstrakcja wartościowych metali z żużla miedzianego i tworzenie z ługu zasadowego węglanu miedzi. Suchy żużel miedziany (118,8 g, 29,3 g Cu—10 B.S.S.) suspenduje się w wodnym

Tablica 1

Czas—godziny	1	2	3	4	5
Stężenie miedzi g/litr	16	35	42	46	50
Średnia wydajność tlenu, %	12	13	10	9	7
Ilość uwolnionego amoniaku*, %	3,9	7,9	10,8	13,8	15,2
Przybliżona* ekstrakcja miedzi, %	25	56	68	73	80

* W przeliczeniu na całkowity wsad amoniaku i jonów amonowych oraz miedzi.

Tablica 2

	Miedź		Ołów		Cynk		Żelazo		Antymon		Arsen		Srebro	
% zawartości w żużlu miedzianym	24,67		57,9		3,66		3,54		1,11		1,74		0,146	
Stężenie w ekstrakcie (g/litr)	49,1		0,795		3,975		0,1136		0,318		2,27		0,0068	
Woda z przemycia ekstraktu	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%
	23,3	79,5	0,39	0,57	1,94	44,6	0,06	1,43	0,16	12,12	1,11	53,6	0,003	1,73
Pozostałość żużla po przemyciu i osuszeniu	6,0	20,5	68,4	99,43	2,41	55,4	4,15	98,57	1,16	87,78	0,06	46,4	0,17	98,27
R a z e m	29,3	100	68,79	100	4,35	100	4,21	100	1,32	100	2,07	100	0,173	100
Osad zasadowego węglanu	20,9	—	00,35	—	1,75	—	0,05	—	0,14	—	1,0	—	0,003	—

roztworze (500 ml) 4 M NH_4OH i 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, do którego przez krążek spiekany ze szkła, zanurzany w cieczy, wprowadza się powietrze w ilości 1 litr/minutę.

W ciągu 2–2,5 godzin temperatura wzrasta z 19°C – 33°C , a następnie po 5 godzinach spada do 21°C . Zużyte powietrze wymywa się kwasem. Okresowa analiza ługu macierzystego i amoniaku unoszonego w użytym powietrzu daje wyniki, zestawione w tablicy 1:

Po przesączeniu mieszaniny otrzymuje się osad w ilości 96,3 g, po przemyciu i wysuszeniu w temperaturze 100°C i ciemno-niebieski roztwór kompleksowego związku (440 ml), który po destylacji z parą wodną tworzy ciemnozielony, zanieczyszczony węglan miedzi (39,9 g, 52,5% Cu, po przemyciu i wysuszeniu). Bilans masowy ważniejszych pierwiastków podano w tablicy 2.

Przykład II. Wpływ stężenia miedzi na szybkość ekstrakcji żużla miedzianego. W temperaturze pokojowej ekstrahuje się w zwykły sposób próbki żużla o rozmiarach cząstek 3,17 mm (20 g, 26,8% Cu) używając powietrze (1 litr/minutę) i roztwór amoniakalny węglanu. Roztwory te, zawierające różne stężenia miedzi, przygotowywane, mieszając roztwór amoniaku węglanowego z przesączem, otrzymanym z przereagowania miedzi z podobnym roztworem amoniaku węglanowego.

Dzięki temu stężenie wolnego amoniaku we wszystkich ekstrakcjach jest prawie jednakowe, a zmienne jest tylko stężenie miedzi. Otrzymane

wyniki, zestawione w tablicy 3, wskazują, że miedź pozostała w rafinacie zawracanym do ponownego użycia ma znaczny wpływ na szybkość rozpuszczania miedzi zawartej w żużlu.

5 Jak widać z powyższych wyników, zawartość co najmniej 5 g/litr miedzi w roztworze ługującym znacznie zwiększa szybkość ługowania.

Przykład III. Całkowite ługowanie, ekstrakcja organicznym rozpuszczalnikiem, usuwanie z rozpuszczalnika i elektroiza. Proces prowadzi się w pięciu następujących operacjach:

10 Ługowanie. Żużel (3,17 mm, 26,8% Cu, 20 g) poddaje się w ciągu 80–120 minut ługowaniu zawracanym do obiegu roztworem amoniakalnym węglanu (100 ml) przy napowietrzaniu w tempie 1 litr/minutę. W miarę potrzeby uzupełnia się amoniak i dwutlenek węgla. W pozostałości pozostaje około 10% miedzi, około 80–84% przechodzi do klarownego filtratu a około 9% osadza się w pozostałości żużlowej i do usunięcia wymaga przemycia. W celu usunięcia porwanego roztworu Lix 64 N, który powoduje powstawanie piany podczas ługowania, rafinat w ostatnim cyklu należy przemyć naftą.

25 Ekstrakcja do fazy organicznej. Przesącz z każdego cyklu ekstrahuje się 30% objętościowymi Lix 64 N (nazwa handlowa firmy General Mills) (6×80 ml), co powoduje przejście całej miedzi do fazy organicznej. Sześć roztworów Lix przechowuje się w osobnych rozdzielaczach, ponumerowanych 1–6.

Tablica 3

Czas (minut)	0	5	15	30	90	Zawartość miedzi w roztworze wyjściowym (g/litr)
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	14,5	16,1	17,6	19,7	19,4	
Zawartość miedzi w roztworze (g/litr)	0	1,21	4,52	8,55	10,70	0
Wzrost zawartości miedzi (g/litr)	0	1,21	4,52	8,55	10,70	
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	18,8	20,5	22,8	22,3	19,8	
Zawartość miedzi w roztworze (g/litr)	6,57	9,66	13,60	16,40	17,15	6,57
Wzrost zawartości miedzi (g/litr)	0	3,09	7,03	9,83	10,55	
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	18,8	20,5	22,8	22,3	19,8	
Zawartość miedzi w roztworze (g/litr)	9,24	13,06	17,08	18,77	20,08	9,24
Wzrost zawartości miedzi (g/litr)	0	3,82	7,84	9,53	10,84	
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	21,6	23,7	23,7	21,8	20,3	
Zawartość miedzi w roztworze (g/litr)	12,52	16,86	20,7	22,10	23,26	12,52
Wzrost zawartości miedzi (g/litr)	0	4,34	8,19	9,58	10,74	

W celu usunięcia amoniaku porwanego przez roztwór Lix, w drugim i następnych cyklach roztwory Lix przemywa się sukcesywnie wodą (6×80 ml), przechodząc od rozdzielacza nr 6 do rozdzielacza nr 1.

Ekstrakcja z rozpuszczalnika do fazy wodnej. Prowadzi się ją stosując zużyty elektrolit (30 g/litr Cu, 180 g/litr H_2SO_4), wytrąsając porcje organicznego roztworu (6×80 ml) z roztworem Lix, przechodząc od rozdzielacza 6 do rozdzielacza 1. W następnych cyklach używa się elektrolitu ze stopnia elektrolizy. Macierzysty elektrolit, w celu oddzielenia śladów porwanego roztworu Lix, przeszkadzających elektrolitycznemu osadzaniu miedzi, przed elektrolizą spienia się za pomocą powietrza lub przemywa naftą.

Elektrolityczne osadzanie miedzi. Elektrolizę prowadzi się w zwykłym urządzeniu do analizy miedzi metodą osadzania przy użyciu platynowych elektrod, otrzymując z elektrolitu macierzystego, który był poddany spienieniu jasny, czysty i gładki osad miedzi, zaś z elektrolitu przemytego tylko naftą grudkowaty i nierówny osad. Miedź usuwa się z elektrod do analizy przy użyciu kwasu azotowego.

Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Roztwór	Cykl nr	Wynik analizy g/litr							Objętość roztworu ml
		Cu	As	Pb	Zn	Fe	Sb	Ni	
Rafinat zawierający amoniakat	2		2,4		6,1	0,023	1,3	0,02	78
	5		2,6		7,5	0,023	1,3	0,02	78,5
Zużyty elektrolit	1	29,6	0,03	0,01	0,02	0,023	0,08		450
	3	28,1	0,05	0,01	0,11	0,039	0,04		466
	5	30,0	0,03	0,01	0,16	0,047	0,04		459
Miedź katodowa*)	1	41,9	<0,01	<0,01	<0,01	<0,007	0,03		100
	3	40,4	<0,01	<0,01	<0,01	<0,007	0,04		100
	5	30,8	<0,01	0,01	0,01	<0,007	<0,03		100

*) Po rozpuszczeniu w kwasie azotowym.

Pierwiastki stanowiące zanieczyszczenia zachowują się następująco:

Ołów: Głównie pozostaje w postaci metalicznej i w postaci węglanu, lecz przechodzi z miedzią do roztworu środka ekstrahującego.

Arsen: Narasta w rafinacji do ilości 2,5—3 g/litr, pozostaje tam po wyekstrahowaniu miedzi, a pozostała jego ilość odsącza się z pozostałością żużlową.

Nikiel: Narasta w rafinacji, prawdopodobnie towarzyszy miedzi podczas przerobu.

Cynk: Narasta do ilości 7—10 g/litr w rafinacji, pozostała ilość odrzuca się z pozostałością żużlową, lecz pewna jego ilość towarzyszy miedzi w całym procesie.

Żelazo: Śladowe ilości przechodzą do procesu, większość odrzuca się w pozostałości żużlowej.

Antymon: Głównie odrzuca się z pozostałością żużlową, lecz pewne jego ilości towarzyszą miedzi w czasie procesu.

Przykład IV. Wpływ siarczanów na proces ługowania. W szklanej kolbie kulistej, wyposażonej w mieszadło łopatkowe, wlot powietrza poprzez krążek ze spekanego szkła, termometr i wylot gazu przez chłodnicę zwrotną chłodzoną wodą do skrubera zraszanego roztworem kwasu siarkowego, prowadzi się następujące próby ługowania. Żużel miedziany zawierający 29,3% miedzi przesiewa się do rozmiarów cząstek o wymiarach około 3 mm. Sporządza się następujące roztwory, zawierające mieszaninę amoniaku oraz węglanu i/lub siarczanu amonowego: 2 molowy roztwór wodorotlenku amonowego z dodatkiem (a) 1 M $(NH_4)_2CO_3$; (b) 0,75 M $(NH_4)_2CO_3$ i 0,25 M $(NH_4)_2SO_4$; (c) 0,5 M $(NH_4)_2CO_3$ i 0,5 M $(NH_4)_2SO_4$; (d) 0,25 M $(NH_4)_2CO_3$ i 0,75 M $(NH_4)_2SO_4$; (e) 1 M $(NH_4)_2SO_4$. W kolbie umieszcza się odpowiedni roztwór (1 litr) o temperaturze 20°C.

Następnie, intensywnie mieszając, wprowadza się do kolby żużel miedziany (200 g), kolbę uszczelnia się i przez ciecz przepuszcza się pęcherzykami powietrza (1/l/minutę). Bardzo szybko zaczyna się rozpuszczanie miedzi. Reakcję prowadzi się w ciągu 2 godzin z tymi wyjątkami, gdzie podano inny czas. Temperatura zawartości kolby wzrasta sa-

morzućnie do 40°C z wyjątkiem, gdy stosuje się roztwór nie zawierający węglanu, kiedy rozpuszczanie miedzi przebiega tak wolno, że powstaje znacznie mniej ciepła.

Każdy szlam, utworzony z pozostałości żużla i ługu macierzystego sący się w standardowych warunkach a klarowny ług ekstrahuje się przez wytrąsanie z roztworem Lix 64 N (nazwa handlowa, produkt firmy General Mills) w nafcie (25% objętościowych), dopóki cała miedź nie przejdzie do fazy organicznej. Obciążoną fazę organiczną przemywa się wodą, a następnie usuwa się z niej miedź za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego (180 g/litr), otrzymując kwaśny roztwór siarczanu miedzi i wyekstrahowaną fazę organiczną, nadającą się do zwracania do obiegu. Ciecz zawierającą amoniak, w postaci rafinatu, pozbawioną miedzi nadaje się, po uzupełnieniu strat, do obróbki świeżych ilości żużla.

Wyniki otrzymane w poszczególnych próbach podano w tablicach 5 i 6.

Tablica 5

Ługowanie i skład ługu macierzystego
 Ług macierzysty — 2 M NH_4OH , 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{CO}_3$ i/lub SO_4)

	pH		% Cu ⁽¹⁾	Wyniki analizy g/litr							Wilgotność plačka osadu ⁽⁴⁾ %	Porwany ⁽⁵⁾ NH ₃ %
	początkowe	końcowe		Cu	Pb	Zn	Fe	Ni	Sb	As		
a	10,15	11,25	85	50,6	0,27	3,9	<0,01	0,07	0,4	1,6	7,1	7,8
b	10,15	10,80	81	47,9	0,23	4,4	0,039	0,07	0,6	1,2	4,3	6,5
c	10,15	10,50	78 ⁽²⁾	46,1	0,13	4,4	0,078	0,07	0,6	0,8	2,8	5,4
d	10,10	10,10	81	47,8	0,05	4,0	0,023	0,07	0,5	0,4	1,9	5,7
e	10,05	9,75	26 ⁽³⁾	15,5	0,15	4,4	<0,01	0,02	<0,1	<0,01	3,3	5,3

(1) Zawartość Cu w ługu macierzystym i w cieczy pochodzącej z przemywania plačka osadu, wyrażona jako % Cu zawarty w użytym żużlu.

(2) Czas przebiegu reakcji — 100 minut.

(3) Czas przebiegu reakcji — 6 godzin.

(4) Objętość zatrzymanej cieczy jako procent całkowitej objętości ługu.

(5) Amoniak porwany przez zużyte powietrze w przeliczeniu na ogólną ilość amoniaku i jego wodnego roztworu.

Tablica 6

Ilość pierwiastków stanowiących zanieczyszczenia wyekstrahowanych z ługu macierzystego zawierającego amoniak, w przeliczeniu na jednostkę ciężaru miedzi

Seria 1	Cu	Pb	Zn	Fe	Ni	Sb	As
a	1,0	0,0022	0,0091	<0,0002	0,001	0,0011	0,002
b	1,0	0,0033	0,030	0,0008	0,0014	0,0023	~0
c	1,0	0,0028	0,019	0,0017	0,0012	0,0035	~0
d	1,0	0,0010	0,0176	0,0005	0,0014	0,0033	0,002
e	1,0	0,0097	0,098	<0,0006	√0,001	<0,006	~0

Jak widać, pewne korzyści osiąga się, stosując do ługowania żużla miedzianego mieszaninę anionów węglanowych i siarczanowych, natomiast użycie tylko anionu siarczanu powoduje powstanie pewnych trudności.

Wspomniano już o dużej szybkości reakcji układu zawierającego tylko anion węglanowy, a co najmniej 75% molowych siarczanu i 25% molowych węglanu. Gdy układ zawiera tylko anion siarczanu, reakcja przebiega bardzo wolno. Ponadto, ze wzrostem zawartości siarczanów w roztworze ługującym, rozpuszcza się w nim odpowiednio mniej arsenu, antymonu i ołowiu w odniesieniu do ilości rozpuszczanej miedzi, natomiast gdy roztwór ługujący zawiera tylko siarczany, rozpuszcza on bardzo znaczne ilości ołowiu.

Pozostałość żużlowa, która w przybliżeniu w połowie w przypadku stosowania tylko węglanu stanowi bardzo drobny, wolno osadzający się i sączący materiał ze wzrostem zawartości siarczanów w roztworze ługującym staje się stopniowo gruboziarnista, łatwiejsza do sączenia i zatrzymuje w osadzie mniej cieczy. Ze wzrostem zawartości siarczanów zmniejszają się stopniowo straty amoniaku porwanego w użytym powietrzu.

Gdy prowadzi się ekstrakcję specyficznymi środkami ekstrahującymi miedź, ze wzrostem zawartości siarczanów w cieczy ługującej obniża się

stopniowo ilość przenoszonego ołowiu w stosunku do ilości miedzi, gwałtownie jednak wzrasta przy zastosowaniu roztworu zawierającego 100% siarczanu. Jest to szczególnie ważne, gdyż ołów przeniesiony do takiego środka ekstrahującego jest usuwany z niego w etapie obróbki kwasem.

Gdy stosuje się kwas siarkowy, znaczna ilość siarczanu ołowiu tworzy osad, gromadzący się na powierzchni granicznej pomiędzy roztworem środka ekstrahującego i kwasu, wzmagając tworzenie się zawiesiny i utrudniając czyste rozdzielanie oraz całkowite odzyskanie drógiego środka ekstrahującego. Pozostała część rozpuszcza się w roztworze kwasu siarkowego wymagając zapobieżenia zanieczyszczeniu miedzi katodowej lub soli miedzi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania miedzi z żużla otrzymanego z pirometalurgicznego stopu ołowiu, zawierającego miedź i związki miedzi polegający na ługowaniu drobno zmielonego żużla, w którym składnikiem podstawowym jest ołów wodnym roztworem węglanu i wodorotlenku amonowego, **znamienny tym**, że do ługowania stosuje się roztwór zawierający jony siarczanowe.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

ługowanie prowadzi się w obecności gazu utleniającego.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że roztwór z ługowania poddaje się działaniu gazu utleniającego, przy czym jony miedziawe ulegają utlenieniu do jonów miedziowych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do ługowania stosuje się roztwór zawierający węglan i siarczan w stosunku molowym co najmniej 1:3.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że do ługowania stosuje się roztwór o temperaturze 20–100°C.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że do ługowania stosuje się roztwór o wartości pH co najmniej 9,0, a korzystnie 9,5–10,5.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że do ługowania stosuje się roztwór zawierający co najmniej 19 g NH_3/l .

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że roztwór z ługowania kontaktuje się z roztworem organicznym, przy czym otrzymuje się miedź w fazie organicznej.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że roztwór organiczny kontaktuje się z wodnym roz-

tworem kwasu mineralnego, przy czym miedź zostaje wyekstrahowana ponownie do roztworu wodnego.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że roztwór wodny odparowuje się doprowadzając do krystalizacji soli miedzi.

11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że roztwór wodny poddaje się elektrolizie i uzyskuje się na katodzie miedź metaliczną.

12. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako wodny roztwór kwasu mineralnego stosuje się rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego, który odparowuje się doprowadzając do krystalizacji siarczynu miedzi.

13. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako wodny roztwór kwasu mineralnego stosuje się rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego, który po ługowaniu poddaje się elektrolizie i uzyskuje się na katodzie osadzoną miedź.

14. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że z roztworu po ługowaniu odpędza się amoniak, przy czym otrzymuje się osad soli miedzi.

15. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że z roztworu po ługowaniu odzyskuje się miedź metaliczną, korzystnie w postaci proszku przez działanie środkiem redukującym.

