

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 130 801

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 04 03 /P. 230 526/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 10 11

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Pol. 81. 04. 03. 11. 1981

Int. Cl.³ C22B 15/00

Twórcy wynalazku: Henryk Strzelecki, Michał Pilarczyk,
Wacław Grzybowski, Zbigniew Kajtoch

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk /Polska/

SPOSÓB ODZYSKIWANIA MIEDZI I SREBRA Z SUROWCÓW POCHODZENIA MINERALNEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania miedzi i srebra z surowców pochodzenia mineralnego na drodze ich ługowania.

Dotychczas znane są, między innymi z książki F. Lętowskiego "Podstawy hydrometalurgii" WNT Warszawa 1975 r., sposoby odzyskiwania miedzi i metali towarzyszących z surowców pochodzenia mineralnego. Polegają one na przeprowadzeniu trudnorozpuszczalnych soli tych metali do roztworu przy pomocy układu ługującego. Uzyskane roztwory poddaje się dalszej obróbce aż do uzyskania metali. Jako stosowane układy ługujące przeważają kwasy nieorganiczne oraz wodne roztwory ulegających hydrolizie soli mocnych kwasów. Stosuje się również powszechnie roztwory wodorotlenków oraz substancji o charakterze kompleksowym.

W przypadku ługowania kwasem nieorganicznym następuje reakcja kwasu ze skałą, której głównym składnikiem są węglany. W wyniku tej reakcji następują znaczne i nieodwracalne straty czynnika ługującego, a do roztworu potrawianego przechodzą sole wapnia i magnezu.

Przykładem zastosowania substancji o charakterze kompleksotwórczym jest ługowanie miedzi z rud węglanowo-krzemianowych roztworem wersenianu sodowego, gdzie miedź przechodzi do roztworu w postaci trwałych kompleksów chelatowych. Niedogodnością powyższych sposobów jest konieczność prowadzenia obróbki wstępnej oraz prowadzenie ługowania w wysokich temperaturach.

Z polskiego opisu patentowego nr 117 268 znany jest sposób odzyskiwania miedzi i metali jej towarzyszących z surowców pochodzenia mineralnego oraz odpadów produkcyjnych, polegających na ługowaniu rozdrobnionych surowców mieszaniną rozpuszczalników organicznych, którą stanowi pirydyna i jej metylowe pochodne z chloropochodnymi metanu.

Istotą wynalazku jest sposób odzyskiwania miedzi i srebra z surowców pochodzenia mineralnego polegający na ługowaniu rozdrobnionych surowców mieszaniną ługującą. Po wylugowaniu oddziela się roztwór od zawiesiny i z fazy organicznej wyodrębnia się związki metali, z których znanymi sposobami wydziela się miedź i srebro. Mieszaniną ługującą stanowi pirydyna

z 1,5-krotnym nadmiarem chlorowodoru pirydyny w stosunku do zawartości miedzi i srebra w surowcu. Ługowanie prowadzi się w temperaturze pokojowej, korzystnie podwyższonej, oraz korzystne jest prowadzenie procesu w środowisku utleniającym. Jako mieszaninę ługującą stosuje się też mieszaninę pirydyny z odczynnikami powodującym w reakcji z pirydyną powstawanie chlorowodoru pirydyny. Tym odczynnikami może być kwas solny lub gazowy chlorowódor.

Jako surowce pochodzenia mineralnego mogą być stosowane siarczkowe rudy miedzi o różnych litologiach /piaskowcowe, dolomitowe, łupkowe/ oraz ich koncentraty, a także odpady z przerobu siarczkowych rud miedzi w procesie pirometalurgicznym. Zastosowanie do ługowania oddzielnie każdego ze składników mieszaniny nie daje efektu osiągniętego w wyniku wynalazku. Stosowanie kwasu solnego powoduje reakcję ze skałą płonną, natomiast sama pirydyna jako czynnik ługujący daje minimalny odzysk metali, rzędu kilku procent.

Główną zaletą stosowania mieszaniny ługującej według wynalazku jest uzyskiwanie większych wydajności procesu ługowania w krótszym czasie. Ponadto mieszaniny te w sposób wybiórczy ługuje miedź i srebro nie naruszając skały płonnej.

Sposób odzyskiwania miedzi i srebra z surowców pochodzenia mineralnego według wynalazku ilustrują podane niżej przykłady.

P r z y k ł a d I. 1 kg siarczkowego koncentratu miedzi zawierającego 26,8% wagowych miedzi oraz 0,126% wagowych srebra zalewa się 10 dm³ pirydyny i wprowadza się 1 dm³ stężonego /38%/ kwasu solnego. Zawiesinę miesza się w czasie 9 godzin w temperaturze 20°C. Powstałe kompleksy chlorkowo-pirydynowe miedzi i srebra po przejściu do roztworu oddziela się od stałych zanieczyszczeń poprzez sążenie. Oddzieloną stałą pozostałość z ługowania przemycza się wodą w ilości 5 dm³ i łączy się ją następnie z roztworem potrawiennym. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się 10 dm³ chloroformu w wyniku czego następuje rozdzielanie roztworu na fazę chloroformowo-pirydynową oraz fazę wodną. W wyniku ekstrakcji do fazy wodnej przechodzą kompleksy miedzi, a w fazie chloroformowo-pirydynowej pozostają kompleksy chlorkowe srebra. Po rozdzielaniu faz proces ekstrakcji powtarza się dwukrotnie, zużywając za każdym razem 5 dm³ wody. Otrzymane fazy wodne łączy się razem, a zawartą w nich pirydynę usuwa się na drodze dwustopniowej reekstrakcji czystym chloroformem, zużywając po 5 dm³ na każdy stopień. Fazę wodną zakwasza się stężonym kwasem siarkowym o gęstości 1,84 w ilości 5 dm³ i poddaje się elektrolizie przy napięciu 2,35 V, z użyciem nierozpuszczalnych anod wykonanych ze stopu ołów-antymon. Katody wykonane są w postaci blach z miedzi elektrolitycznej. Proces prowadzi się przy katodowej gęstości prądu rzędu 160 A/m² i temperaturze elektrolitu 40°C. W wyniku elektrolizy otrzymuje się 0,254 g miedzi, co stanowi 94,8% wagowych zawartości miedzi w koncentracie. Fazę organiczną zawierającą kompleksy chlorkowe srebra poddaje się destylacji w celu regeneracji rozpuszczalników. Pozostałość po destylacji w postaci osadu miesza się z wodą i po zakwaszeniu kwasem siarkowym, do odczynu słabo kwaśnego, dodaje się cynku w ilości 0,5 g. Wskutek procesu cementacji strąca się osad srebra w ilości 1,03 g, co stanowi 81,7% zawartości srebra w koncentracie.

P r z y k ł a d II. 1 kg siarczkowego koncentratu miedzi o składzie jak w przykładzie 1 poddaje się ługowaniu pirydyną i kwasem solnym w ilościach podanych w przykładzie 1. Zawiesinę miesza się w temperaturze 20°C w czasie 4 godzin i przepuszcza się strumień powietrza z wydajnością 0,5 m³/godz. Po zakończeniu ługowania i oddzieleniu stałej pozostałości roztwór poddaje się przeróbce jak w przykładzie 1. Uzyskuje się 0,260 g miedzi co stanowi 97% zawartości miedzi w koncentracie.

P r z y k ł a d III. 10 kg rudy siarczkowej zawierającej 2,53% wagowych miedzi oraz 0,028% wagowych srebra rozdrabnia się do wielkości ziaren poniżej 0,15 mm i zalewa się 25 dm³ pirydyny, wprowadzając 1,4 kg chlorowodoru pirydyny. Zawiesinę miesza się w temperaturze 20°C w czasie 6 godzin. Ługi potrawienne otrzymane po oddzieleniu fazy stałej poddaje się obróbce jak w przykładzie 1 i otrzymuje się 0,245 kg miedzi, co stanowi 96,8% odzysku, oraz 1,35 g srebra, co stanowi 83,9% odzysku.

P r z y k ł a d IV. 10 kg rudy siarczkowej miedzi, o składzie i rozdrobnieniu jak w przykładzie 3, poddaje się ługowaniu pirydyną i chlorowodorkiem pirydyny, w ilości jak w przykładzie 3. Zawiesinę miesza się w temperaturze 50°C w czasie 1,5 godziny, następnie całość chłodzi się i oddziela od stałych zanieczyszczeń przez sączenie, a uzyskany roztwór poddaje się obróbce tak jak w przykładzie 1. Uzyskuje się 0,248 kg miedzi, co stanowi 98,2% zawartości miedzi w rudzie, oraz 2,22 g srebra, co stanowi 79,3% odzysku.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób odzyskiwania miedzi i srebra z surowców pochodzenia mineralnego polegający na ługowaniu rozdrobnionych surowców mieszaniną ługującą, a następnie oddzielaniu roztworu od zawiesiny i wyodrębnianiu z fazy organicznej związków metali, z których znanymi sposobami wydziela się miedź i srebro, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę ługującą stanowi pirydyna z 1,5 krotnym nadmiarem chlorowodorku pirydyny, w stosunku do zawartości miedzi i srebra w surowcu, przy czym ługowanie prowadzi się w temperaturze pokojowej, korzystnie podwyższonej, oraz korzystnie w środowisku utleniającym.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako mieszaninę ługującą stosuje się pirydynę ze związkiem dającym z nią chlorowoderek pirydyny, jak kwas solny, gazowy chlorowodór.