

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

92562

Opis patentowy  
przedrukowano ze względu  
na zauważone błędy

MKP C22b 15/08

Int. Cl.<sup>2</sup> C22B 15/08

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 30.08.74 (P. 173780)

Pierwszeństwo: 30.08.73 dla zastrz. nr 2, 3, 5, 8  
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Noranda Mines Limited, Toronto (Kanada)

## Sposób odzysku miedzi z koncentratów miedziowych na drodze hydrometalurgicznej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku miedzi na drodze hydrometalurgicznej z koncentratów miedziowych. Wynalazek dotyczy zwłaszcza sposobu odzysku miedzi przez ługowanie koncentratów miedziowych wodnym roztworem trawiącym w zwiększonej temperaturze i przy zwiększonym ciśnieniu tlenu.

Znane hydrometalurgiczne sposoby obróbki koncentratów miedziowych polegają na ługowaniu koncentratów wodnymi roztworami kwasu siarkowego w zwiększonej temperaturze i przy normalnym ciśnieniu tlenu. Następuje wtedy rozpuszczenie cennych związków miedzi w roztworze ługującym. Związki te następnie ekstrahuje się z roztworu na drodze elektrolitycznej lub innymi sposobami.

Jeden ze znanych sposobów omówiony jest w kanadyjskim opisie patentowym nr 712 989. Sposób ten polega na ługowaniu nieorganicznych siarczków roztworem zawierającym kwas siarkowy w ilości co najmniej niezbędnej dla wytworzenia siarczanów w połączeniu z miedzią zawartą w tych siarczkach. Uzyskaną zawiesinę poddaje się reakcji w obecności gazu dostarczającego wolnego tlenu, w temperaturze powyżej 80°C.

Inny znany sposób omówiony jest w kanadyjskim opisie patentowym nr 808 108. Polega on na ługowaniu nieorganicznych siarczków o średnicy przynajmniej 90% cząstek poniżej 44 μm, za pomocą wodnego roztworu kwasu siarkowego, w określonych warunkach dobranych tak, aby ilość kwasu

2

wystarczała dla stechiometrycznego połączenia z miedzią zawartą w siarczkach, z wytworzeniem siarczanów. Stosunek moliowy kwasu do miedzi w uzyskanej mieszaninie musi zawierać się w granicach 0,55:1 do 1:1. Reakcję prowadzi się w temperaturze 99—121°C pod ciśnieniem cząstkowym tlenu 7,031 atm.

Poważną wadę znanych sposobów stanowi potrzeba silnego rozdrabniania koncentratu, znaczna masa krążącego w obiegu niecałkowicie wylugowanego koncentratu, który musi być odzyskiwany z zawiesiny ługującej drogą flotacji oraz długotrwałość etapu ekstrakcji miedzi, ze względu na potrzebę powtórnego wytrącania wszelkich rozpuszczonych śladów żelaza w roztworze ługującym. W konsekwencji tych wad żaden z omówionych wyżej znanych sposobów nie znalazł dotychczas szerokiego zastosowania przemysłowego, pomimo zalet hydrometalurgicznej obróbki koncentratów miedzi, wynikających z faktu wyeliminowania emisji szkodliwych gazów jakie powstają przy prowadzeniu znanych procesów wytopiania miedzi z rudy oraz procesów konwersji.

Głównym celem wynalazku jest opracowanie nowego i skutecznego sposobu hydrometalurgicznej obróbki koncentratów miedzi pozbawionego wad i niedogodności znanych sposobów wytrawiania za pomocą kwasów.

Dalszym celem wynalazku jest opracowanie sposobu hydrometalurgicznej obróbki umożliwiającej

uzyskiwanie doskonałych wyników przy zastosowaniu do ługowania miedzi wodnego roztworu trawiącego zawierającego jony chlorowe lub bromkowe i zapewniającego to, że cenne związki miedzi są ekstrahowane przede wszystkim z trawionej pozostałości, a nie z roztworu ługującego.

Jeszcze innym celem wynalazku jest uzyskanie sposobu bezpośredniej hydrometalurgicznej obróbki koncentratów miedzi w stanie surowym, bez potrzeby dodatkowego rozdrabniania. Inne cele i zalety sposobu według wynalazku wynikają z następującego dokładniejszego opisu.

Wyszczególnione powyżej cele osiągnięto przez opracowanie sposobu odzysku miedzi z koncentratów miedziowych na drodze hydrometalurgicznej polegającego według wynalazku na tym, że wytwarza się wodny roztwór ługujący o określonym stężeniu jonów chlorkowych lub bromkowych, sporządza zawieszinę koncentratów miedziowych w tym roztworze ługującym, a następnie prowadzi proces ługowania tej zawiesziny w podwyższonej temperaturze, pod zwiększonym ciśnieniem tlenu i przy takim stężeniu jonów chlorkowych lub bromkowych, jakie niezbędne jest dla przeprowadzenia przeważającej części miedzi zawartej w koncentraty w stały zasadowy siarczan miedzi, oddziela powstającą pozostałość po ługowaniu zawierającą zasadowy siarczan miedzi od roztworu oraz odzyskuje miedź z pozostałości po ługowaniu.

Zródłem jonów chlorkowych lub bromkowych w wodnym roztworze ługującym mogą być substancje o charakterze kwaśnym lub niekwasowe. W tym celu stosuje się np. HCl lub HBr. Jednakowoż stwierdzono, że w pełni przydatne są również chlorki lub bromki, takie jak chlorek sodu, chlorek wapnia, chlorek amonu, bromek sodu, bromek potasu i inne związki podobnego rodzaju.

Dla wytworzenia wodnego roztworu ługującego rozpuszcza się w wodzie chlorki lub bromki, bądź też kwas solny lub bromo-wodorowy, w odpowiednim stężeniu. Dokładna wartość stężenia może zależeć od wielu czynników, takich jak rodzaj użytego specyficznego źródła jonów chlorkowych lub bromkowych, temperatura w czasie procesu ługowania oraz ciśnienie tlenu, stopień rozdrobnienia koncentratu, jeżeli stosuje się rozdrabnianie, czas ługowania itp. Jednakowoż we wszystkich przypadkach stężenie winno być takie, jakie konieczne jest w warunkach panujących w czasie procesu, dla przetworzenia przeważającej części miedzi zawartej w koncentraty w nierozpuszczalny zasadowy siarczan miedzi, z utrzymaniem zadowalających ogólnych warunków konwersji Cu.

Termin „stały zasadowy siarczan miedzi” oznacza w tym kontekście to, że zasadowy siarczan miedzi stanowi w roztworze ługującym stosowanym do ługowania substancję stałą i nie rozpuszcza się w roztworze w większych ilościach.

Dla uzyskania tych wyników stosunek molowy  $\frac{Cl'}{Cu}$  lub  $\frac{Br'}{Cu}$  może osiągać wartość zaledwie 0,08/l zwłaszcza w przypadku gdy w charakterze źródła jonów chlorkowych lub bromkowych stosowany jest HCl lub HBr. Wyższe proporcje również są przydatne, lecz efektywne stężenie  $Cl'$  lub  $Br'$  osią-

ga wartość maksymalną, po przekroczeniu której dalszy wzrost stężenia wywiera co najwyżej bardzo mały wpływ dodatkowy.

Oprócz źródła jonów chlorkowych lub bromkowych można wprowadzić do roztworu ługującego dodatkowo źródło jonów siarczanowych, takie jak kwas siarkowy, siarczan sodu lub inne substancje podobnego rodzaju. Jednakowoż wprowadzenie jonów  $SO_4^{2-}$  do roztworu ługującego nie odgrywa istotnej roli, ponieważ proces zachodzi również w przypadku gdy te jony nie są dodane na początku. Uważa się jednak, że w czasie procesu ługowania w warunkach zwiększonej temperatury i ciśnienia tlenu jony  $SO_4^{2-}$  wytwarzane są in situ i uczestniczą następnie w przetwarzaniu siarczków miedzi w zasadowy siarczan.

W najkorzystniejszej drodze sposobu według wynalazku roztwór ługujący jest wytwarzany z mieszaniny kwasu solnego i siarkowego. W przypadku stosowania takiej mieszaniny kwasowej korzystnie jest, aby całkowita ilość kwasu w powstającej zawieszinie była taka, aby wartość stosunku molowego  $\frac{H^+}{Cu}$  zawierała się w granicach między około 0,15/l i 0,65/l, a wartość stosunku molowego  $\frac{Cl'}{Cu}$  w zawieszinie przekraczała wartość około 0,08/l. Mieszanina taka zawiera zazwyczaj 25% wagowych kwasu solnego.

Ogólnie biorąc, niezależnie od tego czy kwasowy roztwór ługujący używany jest w początkowym etapie, czy też nie, wartość pH zawiesziny ługującej ustala się zazwyczaj po upływie pewnego czasu reakcji i utrzymuje między 2,5 i 4,5, aż do zakończenia reakcji.

Temperatura oraz ciśnienie tlenu w czasie procesu ługowania zależą od wielu czynników, takich jak omówione powyżej. Jednakowoż dowolną ich kombinację, prowadzącą do osiągnięcia pożądanego wyniku przetwarzania większej części miedzi w koncentracie w stały zasadowy siarczan miedzi i zapewniającą żadaną wysoką wydajność całkowitej konwersji Cu, należy uznać za zadowalającą. Stwierdzono, że bardzo korzystne wyniki uzyskuje się stosując temperaturę 125–160°C, a zwłaszcza 140–150°C. Korzystnie proces ługowania sposobem według wynalazku prowadzi się pod ciśnieniem cząstkowym tlenu powyżej 12,7 atm, a zwłaszcza 14,1–21,1 atm.

Proces ługowania prowadzi się w autoklawie mieszając mieszaninę z odpowiednią prędkością, np. 600 obrotów/minutę, a czas reakcji winien być dostateczny dla zepewnienia osiągnięcia zadowalającego wysokiego całkowitego stopnia konwersji miedzi w koncentracie. Całkowity stopień konwersji winien wynosić przynajmniej 90%, korzystnie przeszło 97%. Termin „całkowity stopień konwersji” oznacza całkowity odsetek miedzi zawartej w koncentracie, który ulega przemianie na nierozpuszczalny siarczan zasadowy pozostający w pozostałości po ługowaniu oraz na rozpuszczalny siarczan miedzi przechodzący do roztworu. Zazwyczaj dla zapewnienia maksymalnej konwersji całkowitej wystarcza około 2½ godzin.

Koncentraty miedzi, które można poddawać prze-

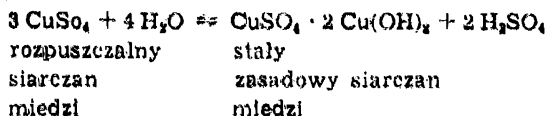
robotowi sposobem według wynalazku stanowią zwykle koncentraty zawierające siarczki nieorganiczne, takie jak chalkopiryt, bornit i inne związki tego rodzaju lub ich mieszaniny. Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do hydrometalurgicznej obróbki koncentratów chalkopiryty, które są najczęściej stosowanym w przemyśle rodzajem rud miedzi.

Zaletę sposobu według wynalazku stanowi to, że taki koncentrat może być traktowany w stanie dostarczonym, to znaczy bez dodatkowego rozdrabniania.

Jednakowoż, w przypadku gdy to jest pożądane można również rozdrabniać koncentraty w ciągu około  $\frac{1}{2}$  godziny przed wytwarzaniem zawiesiny w autoklawie i ługowaniem. Nie należy jednak dopuścić do nadmiernego rozdrobnienia koncentratów, ponieważ % rozpuszczającej się Cu jest znacznie wyższy w przypadku rozdrobnionych koncentratów niż nierozdrobnionych i należy mieć na uwadze to, że w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku stopień rozpuszczania nie powinien przekraczać 50%, korzystnie nie więcej niż 40% od ogólnej ilości przetworzonej miedzi, ze względu na to, że przeważająca część Cu winna ulegać przetworzeniu w nierozpuszczalny zasadowy siarczan miedzi, stanowiący część pozostałości po ługowaniu. Tak więc, w przypadku rozdrabniania należy odpowiednio dobierać inne warunki reakcji, np. obniżać temperaturę, dla zapobiegania nadmiernemu rozpuszczaniu się Cu.

Podobne rozważania należy przeprowadzić przy korygowaniu zawartości substancji stałych w zawiesinie. Zazwyczaj dobre rezultaty osiąga się utrzymując zawartość stałych substancji około 20 i 30% wagowych. Są to wartości stosowane zwykle w procesach prowadzonych znanymi sposobami. Niższe procentowe zawartości dają również zadowalające wyniki, lecz nie należy zapominać o dokonaniu koniecznych korekt stosunków  $H^+/Cu$  i  $\frac{Cl}{Cu}$  lub  $Br/Cu$  omówionych powyżej, jak również warunków temperatury i ciśnienia tlenu, aby uniknąć nadmiernego rozpuszczania Cu w roztworze ługującym.

Jak już wspomniano wyżej, w miarę postępu reakcji wartość pH zawiesiny ustala się na około 2,5 i 4,5. Przyjmuje się, że jest to wynikiem ustalania się stanu równowagi między reakcjami powstawania rozpuszczalnego siarczanu miedzi i stałego zasadowego siarczanu, zgodnie z poniższym równaniem reakcji:



Jest jednak oczywiste, że powyższe ujęcie stanowi uproszczone założenie naukowe i nie wpływa ani nie ogranicza w jakikolwiek stopniu zakresu wynalazku. Dokładna wartość pH, która jest utrzymywana może być do pewnego stopnia zależna od wartości innych parametrów zmiennych, takich jak temperatura, skład roztworu ługującego, rodzaj koncentratu, stosowana pro-

centowa zawartość stałych substancji i inne. Warunki reakcji można łatwo sprawdzać i regulować środkami ogólnie znanymi w dziedzinie metalurgii mokrej.

Po zakończeniu procesu ługowania stałą pozostałość oddziela się od roztworu ługującego np. przez odsączenie i przemywa dla usunięcia pozostałych śladów jonów chlorkowych lub bromkowych. Pozostałość ta zawiera głównie żelazo, siarkę i zasadowy siarczan miedzi. Obecność zasadowego siarczanu miedzi w pozostałości potwierdza się drogą analizy rentgenowskiej. Typowy skład chemiczny może wyrażać się następującymi wartościami: 20% S, 35%  $Fe_2O_3$ , 36%  $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$  i 9% innych składników, łącznie z metalami szlachetnymi.

Znanych jest wiele sposobów odzysku miedzi z takiej pozostałości. Może to być np. dokonywane drogą selektywnego rozpuszczania miedzi w amoniakalnym roztworze siarczanu amonu i następującej po tym ekstrakcji rozpuszczalnikami z roztworu amoniakalnego, odpędzaniu z kwasem siarkowym i elektrolitycznym odzysku z roztworu w kwasie siarkowym. Można również dokonywać tego przez wytrawianie pozostałości w rozcieńczonym kwasie siarkowym i następnie oczyszczanie roztworu oraz elektrolizę powstającego oczyszczonego roztworu.

Sposoby te są ogólnie znane i nie ma potrzeby bardziej szczegółowego ich opisywania, jako, że same w sobie nie stanowią części sposobu według wynalazku.

Przesącz uzyskany w wyniku takiego procesu rozdzielania zawiera w zasadzie wszystkie jony chlorkowe lub bromkowe, nieco miedzi rozpuszczonej w postaci  $CuSO_4$  i nie zawiera żelaza. Dzięki temu przesącz ten może po odpowiednim skorygowaniu stężeń składników być ponownie używany w dalszych procesach ługowania. Sposób według wynalazku nadaje się więc do stosowania w procesie prowadzonym periodycznie lub systemem ciągłym w cyklu zamkniętym.

Prowadzenie procesu systemem ciągłym jest szczególnie korzystne, ze względu na możliwość wielokrotnego używania roztworu ługującego. Ze względu na to, że pewna ilość Cu jest rozpuszczona w tym roztworze, stężenie rozpuszczonej miedzi utrzymuje się na ogół na stałym poziomie przy zwracaniu roztworu do obiegu. Dzięki temu sposób według wynalazku umożliwia równomierny i ciągły odzysk Cu. Należy również podkreślić, że znacznie łatwiej jest zwracać do obiegu roztwór w postaci cieczy niż stałe, nieprzereagowane koncentraty, jak to ma miejsce w niektórych znanych procesach metalurgii mokrej.

Przedmiot wynalazku jest wyjaśniony przykładowo na rysunkach na których fig. 1 przedstawia schemat procesu według korzystnej drogi sposobu według wynalazku, fig. 2 — wykres przykładowych wartości stosunków molowych  $\frac{H^+}{Cu}$  w kwasowym roztworze ługującym, które można stosować do przeprowadzania sposobu według wynalazku, fig. 3 — wykres ujmujący przykładowe wartości korzystnych stosunków molowych  $Cl/Cu$

w roztworze ługującym, które można stosować przy realizacji sposobu według wynalazku, a fig. 4 — wykres ujmujący przykładowe wartości korzystnych proporcji HCl w roztworze ługującym HCl i  $H_2SO_4$ , które można stosować przy realizacji sposobu według wynalazku.

Prostota sposobu według wynalazku wynika ze schematu zilustrowanego na fig. 1. Zgodnie z tym schematem odpowiedni roztwór trawiący zawierający jony chlorkowe lub bromkowe wprowadza się do zbiornika lub autoklawu 1, w którym wchodzi on w reakcję z koncentratami miedzi w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia tlenu. Następnie w urządzeniu 2 prowadzi się rozdział substancji stałych od cieczy i stałe substancje przemywa wodą płuczną dla usunięcia pozostałych śladów chlorków lub bromków. Roztwór ługujący można natomiast zawrócić do zbiornika 1 lub wykorzystać ponownie w następnym procesie ługowania.

Miedź odzyskuje się z pozostałości znanymi, omówionymi wyżej sposobami.

Dla przypadku przygotowywania kwasowego roztworu ługującego fig. 2 ilustruje wpływ stężenia kwasu na stopień konwersji i rozdzielania miedzi. W tym szczególnym przypadku stosowany jest roztwór ługujący złożony z HCl i  $H_2SO_4$  zawierający 51,5% wagowych HCl. Temperatura robocza wynosi 145°C. Ciśnienie tlenu wynosi 14,1 kg/cm<sup>2</sup>. Zawieszina zawiera 25% stałej substancji. Czas reakcji wynosi 2½ godz. Wykres ilustruje wyraźnie, że jeżeli dąży się do osiągnięcia stosunkowo wysokiego całkowitego stopnia konwersji przy równoczesnym nie przekraczaniu stopnia rozpuszczania Cu w roztworze ługującym równego około 30% lub mniej, to należy utrzymywać wartość stosunku molowego  $H^+/Cu$  w zakresie 0,15/l — 0,65/l.

Z fig. 3 wynika, że dla osiągnięcia wysokiego całkowitego stopnia konwersji Cu przy około 30% stopniu rozpuszczenia Cu w obecności jonów chlor-

kowych wartość stosunku molowego  $Cl^-/Cu$  winna przekraczać 0,08/l. Jednakowoż przy stosunku równym 0,1/l następuje stabilizacja parametrów i dalszy wzrost stosunku  $Cl^-/Cu$  nie prowadzi do lepszych wyników, jakkolwiek nie wpływa to szkodliwie na tok procesu. Nieoczekiwanie stwierdzono, że w nieobecności jonów chlorkowych całkowity procentowy stopień konwersji Cu nie przekracza 40%, gdy w obecności zaledwie 0,08 mola  $Cl^-$  na mol Cu wzrasta on do około 97%. Warunki robocze w tym przypadku są takie same jak dla przypadku zilustrowanego na fig. 2, przy czym stosunek molowy  $\frac{H^+}{Cu}$  wynosi 0,20/l.

Z fig. 4 wynika, że w przypadku stosowania HCl —  $H_2SO_4$  potrzeba jest przynajmniej 25% wagowych HCl dla zapewnieniażądanego wysokiego całkowitego stopnia konwersji Cu i niskiego stopnia rozpuszczania. Również w tym przypadku w pewnym punkcie następuje stabilizacja warunków procesu i dalszy wzrost zawartości HCl nie prowadzi do specjalnie lepszych wyników. Warunki robocze są takie same jak dla przypadku zilustrowanego na fig. 3.

Poniższe przykłady ilustrują przedmiot wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykłady I—XX. Dla sprawdzenia przydatności różnych źródeł jonów chlorkowych oraz ich kombinacji, bądź też kombinacji ze źródłami jonów siarczanowych wykonuje się szereg prób w autoklawie przy zastosowaniu zawiesziny koncentratu miedziowego Gaspe bez obróbki — w stanie otrzymanym, zawierającej 25% substancji stałych. Temperatura w czasie procesu wynosi 145°C, ciśnienie tlenu 14,1 atm, czas reakcji 2½ godzin, prędkość mieszania 600 obrotów/minutę, średnica ziaren 72% wag. surowego koncentratu miedzi jest mniejsza niż 44 µm. Koncentrat składa się z chalkopirytu z niewielkimi domieszkami bornitu. Wyniki doświadczeń przeprowadzonych tym sposobem zestawione są w tablicy I.

Tablica I

| Przykład nr | Skład chemiczny roztworu ługującego, g/l |      |                   |                    |                                |                                 | Wydaźność $S^\circ$ % | Całkowity stopień konwersji miedzi % | % podział Cu rozpuszczalnej w kwasach |                |
|-------------|------------------------------------------|------|-------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------|
|             | NaCl                                     | HCl  | CaCl <sub>2</sub> | NH <sub>4</sub> Cl | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                       |                                      | Cu w pozostałości                     | Cu w roztworze |
| 1           | 2                                        | 3    | 4                 | 5                  | 6                              | 7                               | 8                     | 9                                    | 10                                    | 11             |
| I           | 27,2                                     | —    | —                 | —                  | —                              | —                               | —                     | 96,6                                 | 97,6                                  | 2,4            |
| II          | 5,5                                      | —    | —                 | —                  | —                              | —                               | —                     | 96,0                                 | 37,6                                  | 62,4           |
| III         | 2,8                                      | —    | —                 | —                  | —                              | —                               | —                     | 97,4                                 | 41,0                                  | 59,0           |
| IV          | 13,6                                     | 8,5  | —                 | —                  | —                              | —                               | —                     | 98,7                                 | 62,2                                  | 37,8           |
| V           | —                                        | —    | 34,3              | —                  | —                              | —                               | 75,0                  | 94,3                                 | 87,8                                  | 12,2           |
| VI          | —                                        | —    | —                 | 24,9               | —                              | —                               | 67,0                  | 97,4                                 | 95,0                                  | 5,0            |
| VII         | —                                        | 17,0 | —                 | —                  | —                              | 23,2                            | —                     | 97,6                                 | 63,5                                  | 36,5           |
| VIII        | —                                        | 17,0 | —                 | —                  | —                              | 46,4                            | —                     | 97,5                                 | 79,8                                  | 21,2           |
| IX          | —                                        | 17,0 | —                 | —                  | 16,0                           | —                               | 82,0                  | 99,3                                 | 75,0                                  | 25,0           |
| X           | —                                        | 14,5 | —                 | —                  | —                              | —                               | 78,0                  | 97,0                                 | 73,4                                  | 26,6           |

| 1       | 2    | 3     | 4 | 5 | 6     | 7 | 8    | 9     | 10   | 11    |
|---------|------|-------|---|---|-------|---|------|-------|------|-------|
| XI      | —    | 16,1  | — | — | —     | — | 66,9 | 99,2  | 68,8 | 31,2  |
| XII     | —    | —     | — | — | 19,45 | — | 9,8  | 39,20 | 24,3 | 75,7  |
| XIII    | —    | 10,45 | — | — | 5,45  | — | 79,8 | 96,75 | 71,2 | 28,8  |
| XIV     | 27,2 | —     | — | — | 16,0  | — | —    | 98,7  | 59,2 | 40,8  |
| XV      | —    | 34,0  | — | — | 32,0  | — | 85,3 | 99,1  | 25,6 | 74,4  |
| XVI     | —    | 68,0  | — | — | 64,0  | — | —    | 95,4  | 0,0  | 100,0 |
| XVII ** | —    | 27,5  | — | — | 25,8  | — | 73,3 | 98,9  | 57,2 | 42,8  |
| XVIII   | —    | 13,5  | — | — | 1,33  | — | 85,4 | 96,20 | 66,5 | 33,5  |
| XIX *   | —    | 0,5   | — | — | 1,00  | — | 26,1 | 63,9  | 4,2  | 95,8  |
| XX *    | —    | 0,5   | — | — | 5,00  | — | 38,5 | 69,4  | 7,0  | 93,0  |

\* Próby przeprowadza się w temperaturze 175°C, a nie 145°C jak we wszystkich pozostałych przypadkach.

\*\* Próby przeprowadza się przy zastosowaniu zawiesiny zawierającej 35% stałych substancji, a nie 25% jak we wszystkich pozostałych przypadkach.

Z danych zamieszczonych w tablicy I wyraźnie wynika, że do przeprowadzania sposobu według wynalazku można stosować różne źródła jonów chlorkowych Cl<sup>-</sup>, zarówno niezależnie jak i w kombinacjach ze sobą, bądź też razem ze źródłami SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, takimi jak kwas siarkowy lub siarczan sodu. Jednakowoż w przypadku stosowania niedostatecznego stężenia jonu chlorkowego, takiego jak w przykładach II — III — IX i XX nie osiąga się zadawalających wyników, gdyż do roztworu przechodzi nadmierna ilość Cu. Również w przypadku niestosowania jonów chlorkowych, analogicznie jak w przykładzie XII, osiąga się całkowity stopień konwersji zaledwie 39,20%.

Ponadto w przypadku stosowania nadmiernej ilości kwasu, jak to ma miejsce w przykładach XV i XVI następuje rozpuszczanie nadmiernej ilości Cu i proces prowadzony sposobem według wynalazku jest mało wydajny. Najlepsze wyniki osiąga się stosując warunki określone w przykładach IX i XI. Całkowity stopień konwersji osiąga tutaj przeszło 99% przy równoczesnym możliwym do przyjęcia podziale miedzi między pozostałość i roz-

Przykłady XXI—XXV. Przykłady te obejmują cykliczne próby z HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pięciocyklową serię prób wytrawiania pod ciśnieniem prowadzi się przy użyciu nieobrobionego koncentratu miedziowego Gaspego zawierającego 24,4% Cu, 30,6% Fe, 32,5% S. Stosuje się następujące warunki robocze: temperatura 145°C, ciśnienie tlenu 14,1 atm, początkowy skład chemiczny roztworu 17,0 g/l HCl i 16,0 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (stosunek molowy H<sup>+</sup>/Cu = 0,63). Roztwór ługujący z każdego poprzedzającego cyklu wykorzystuje się w następującym po nim cyklu wytrawiania. Początkowy poziom zawartości kwasu solnego koryguje się przez dodatek kwasu solnego, w czasie doświadczeń cyklicznych nie dodaje się kwasu siarkowego. Wartość pH w czasie każdego etapu ługowania pod ciśnieniem utrzymuje się w granicach 2,8—3,2. Wyniki prób przeprowadzonych tym sposobem zestawione są w następującej tablicy 2.

Dane zamieszczone w tablicy 2 wykazują, że nie obserwuje się nagromadzenia miedzi lub siarczanu w roztworze przy zwracaniu do obiegu używanego roztworu ługującego. Miedź i siarka wpro-

Tablica 2

| Przykład nr | Pozostałość po ługowaniu |      |      |                | Roztwór ługujący |                     |        | % konwersji Cu | % wydajności S° |
|-------------|--------------------------|------|------|----------------|------------------|---------------------|--------|----------------|-----------------|
|             | % wag. od surowca        | Cu % | Fe % | Sumaryczna S % | Cu g/l           | SO <sub>4</sub> g/l | Fe g/l |                |                 |
| XXI         | 118                      | 24,9 | 26,3 | 26,4           | 18,2             | 12,3                | 0      | 98,0           | 78              |
| XXII        | 135                      | 20,0 | 22,7 | 23,9           | 11,5             | 7,0                 | 0      | 98,3           | 80              |
| XXIII       | 128                      | 18,6 | 24,0 | 24,1           | 12,8             | 7,9                 | 0      | 98,9           | 79              |
| XXIV        | 131                      | 19,6 | 23,4 | 23,4           | 10,6             | 7,1                 | 0      | 97,4           | 77              |
| XXV         | 130                      | 18,8 | 23,6 | 24,4           | 12,1             | 9,0                 | 0      | 98,1           | 74              |

twór. Inne zadawalające wyniki uzyskane są w przykładach I, IV, V, VI, VIII, X, XIII i XVIII. Mniej lub więcej zadawalające wyniki otrzymuje się zgodnie z przykładami VII i XIV.

wadzone do układu po pierwszym cyklu odnajdują się ilościowo w pozostałości po ługowaniu. Siarka zawarta jest w pozostałości w postaci zasadowego siarczanu i siarki elementarnej. Średnia wy-

dajność siarki elementarnej wynosi 78%. Średni stopień konwersji Cu wynosi 98,2%. Wyniki wyraźnie świadczą o tym, że ługowanie może być prowadzone w cyklu zamkniętym bez żadnych szkodliwych wpływów na stopień konwersji miedzi lub podział miedzi.

W uzupełnieniu do powyższych przykładów przeprowadzono badania wpływu następujących parametrów:

**Wpływ temperatury:** wpływ temperatury w zakresie 115–175°C bada się przy użyciu koncentratu miedziowego Gaspé'go w stanie nieobrobionym (ziarnistość: 72% cząstek ma średnicę poniżej 44  $\mu\text{m}$ ) i w stanie rozdrobnionym (średnica 99% cząstek poniżej 44  $\mu\text{m}$ ). W czasie prób zachowuje się następujące warunki: ciśnienie tlenu 14,1 atm., zawartość substancji stałych w zawiesinie 25%, prędkość mieszania 600 obr/min; czas wytrawiania 2,5 godzin, skład chemiczny roztworu ługującego: 17 g/l HCl + 16,0 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Wyniki wskazują na to, że stopień konwersji Cu dla koncentratu w stanie obrobionym jest w zasadzie niezależny od temperatury w zakresie około 145–175°C, lecz maleje nieznacznie przy ługowaniu w temperaturze 135°C lub niższej. Procentowy stopień rozpuszczalności miedzi wzrasta wraz z temperaturą w całym badanym zakresie. Najkorzystniejszy zakres temperatury obejmuje prawdopodobnie 125–160°C. Dla rozdrobnionego koncentratu można prowadzić proces ługowania również w niższej temperaturze.

**Wpływ ciśnienia.** Wpływ ciśnienia cząstkowego tlenu na proces ługowania bada się dla tego samego materiału i w takich samych warunkach jak podano powyżej dla badania wpływu temperatury. Wyniki świadczą, że korzystny zakres ciśnienia tlenu obejmuje 14,1–21,2 atm. chociaż można stosować nieco niższe lub wyższe ciśnienia cząstkowe. Stwierdzono np. że w pewnych przypadkach zadawalające wyniki osiąga się pod ciśnieniem tlenu zaledwie 7,1 atm.

**Wpływ czasu.** Badania obejmują również zależność stopnia konwersji oraz podziału miedzi od czasu, przy ciśnieniowym ługowaniu miedziowego koncentratu Gaspé'go w stanie surowym (72% cząstek posiada średnicę poniżej 44  $\mu\text{m}$ ). Warunki w

czasie procesu są takie same, jak określono powyżej dla badań wpływu temperatury i ciśnienia. Wyniki badań świadczą o tym, że stopień konwersji miedzi wzrasta gwałtownie z czasem do około 1,5 godzin, a reakcja przebiega praktycznie ilościowo w ciągu 2,5 godzin. Około 30–40% miedzi uplega rozpuszczeniu, co stanowi wartość możliwą do przyjęcia.

**Wpływ procentowej zawartości substancji stałych** w zawieszynie bada się przy zastosowaniu miedziowego koncentratu Gaspé'go w stanie nieobrobionym. Wyniki tych badań świadczą o tym, że zadawalającą efektywność konwersji osiąga się przy zawartości stałej substancji w zawieszynie w zakresie 15–35%, pod warunkiem właściwego doboru stosunku molowego H<sup>+</sup>/Cu w przypadku niskich zawartości stałej substancji. Stopień konwersji miedzi wynosi 98%, a stopień rozpuszczania — 43%. Korzystny zakres wartości obejmuje około 20–30% stałej substancji w zawieszynie.

**Wpływ rozdrabniania.** Przykłady XXVI–XXXIII. Przykłady te ilustrują wydajność sposobu według wynalazku. Dla rozstrzygnięcia kwestii, czy istnieje możliwość zwiększenia stopnia konwersji miedzi wykonuje się serię doświadczeń przy użyciu koncentratu miedziowego Gaspé'go mielonego w ciągu 1/2 godziny. Wyniki doświadczeń przeprowadzonych tym sposobem zestawione są w tablicy 3.

Dane zawarte w powyższej tablicy wykazują, że ługowanie rozdrobnionego koncentratu roztworem 27,2 g/l NaCl w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 130°C w obecności tlenu o ciśnieniu 14,1 atm. prowadzi do stopnia konwersji miedzi powyżej 99,5% (patrz przykłady XXVI, XXVII). Skrócenie czasu ługowania z 2,5 godzin do 1,5 godzin w temperaturze 130°C prowadzi do obniżenia stopnia konwersji miedzi do 98,5%. Obniżenie ciśnienia tlenu z 14,1 do 7 atm. przy ługowaniu roztworem 27,2 g/l NaCl w temperaturze 145°C nie wpływa na stopień konwersji miedzi. Stopnie konwersji osiągnięte przy ługowaniu roztworem 8,5 g/l HCl + 8,0 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> są identyczne do uzyskiwanych przy użyciu roztworu 27,2 g/l NaCl, przy zachowaniu innych warunków procesu.

Tablica 3

| Przykład nr | Skład chemiczny roztworu ługującego g/l |     |                                | Warunki ługowania |          |                     | Wydajność S° % | Całkowity % konwersji Cu | Podział % Cu rozpuszczalnej w kwasie |         |
|-------------|-----------------------------------------|-----|--------------------------------|-------------------|----------|---------------------|----------------|--------------------------|--------------------------------------|---------|
|             | NaCl                                    | HCl | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Czas h            | Temp. °C | O <sub>2</sub> atm. |                |                          | Pozostałość                          | Roztwór |
| XXVI        | 27,2                                    | —   | —                              | 2,5               | 145      | 14,1                | 64             | 99,9                     | 86                                   | 14      |
| XXVII       | 27,2                                    | —   | —                              | 2,5               | 130      | 14,1                | 62             | 99,6                     | 96                                   | 3       |
| XXVIII      | —                                       | 8,5 | 8,0                            | 2,5               | 130      | 14,1                | 69             | 99,6                     | 57                                   | 43      |
| XXIX        | 27,2                                    | —   | —                              | 2,5               | 145      | 14,1                | 63             | 99,9                     | 73                                   | 27      |
| XXX         | —                                       | 8,5 | 8,0                            | 2,5               | 130      | 14,1                | 64             | 99,8                     | 51                                   | 49      |
| XXXI        | 13,6                                    | —   | —                              | 2,5               | 130      | 14,1                | 70             | 99,6                     | 90                                   | 10      |
| XXXII       | 27,2                                    | —   | —                              | 1,5               | 130      | 14,1                | 68             | 98,5                     | 99                                   | 1       |
| XXXIII      | 27,2                                    | —   | —                              | 2,5               | 115      | 14,1                | 64             | 96,8                     | 96                                   | 4       |

Podział miedzi między roztwór i pozostałość po ługowaniu dla rozdrobnionego materiału ługowanego chlorkiem sodu, pod ciśnieniem tlenu 14,1 atm. jest zbliżony do wartości uzyskiwanych dla koncentratu miedzi w stanie dostarczonym. Obniżanie ciśnienia tlenu do 7 atm. zwiększa gwałtownie stopień rozpuszczania miedzi. Przy wytrawianiu za pomocą roztworu  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$  ilość rozpuszczanej miedzi jest większa niż w przypadku ługowania chlorkiem sodu, ze względu na silniejsze właściwości kwasowe układu.

Przykład XXXIV. Dla zbadania efektywności oddziaływania jonów bromkowych w analogicznych warunkach przeprowadza się proces ługowania w autoklawie mieszaniną  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{KBr}$  miedziowego koncentratu Brenda w stanie dostarczonym i zawierającym 28,4%  $\text{Cu}$ , 26,1%  $\text{Fe}$  oraz 30,8%  $\text{S}$ . Stosuje się przy tym następujące warunki robocze: zawartość substancji stałej w zawieszynie 25%; roztwór ługujący zawiera 16 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 57 g/l  $\text{KBr}$ ; temperatura 145°C; ciśnienie tlenu 14,1 atm. reakcję prowadzi się mieszając zawieszinę z prędkością 630 obrotów/minutę; szybkość przepuszczania tlenu 3 l/min.

Wyniki prób wykonanych tym sposobem zestawione są w tablicy 4.

Tablica 4

| Czas ługowania min | %konwersji miedzi | Analiza roztworu ługującego |                           |     |
|--------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------------|-----|
|                    |                   | $\text{Cu}$ , g/l           | $\text{Fe}$ całkowite g/l | pH  |
| 5                  | 23,6              | 4,0                         | Nil                       | 3,3 |
| 10                 | 53,0              | 2,9                         | "                         | 4,3 |
| 15                 | 63,6              | 1,8                         | "                         | 4,7 |
| 30                 | 86,7              | 0,8                         | "                         | 5,0 |
| 60                 | 96,3              | 2,0                         | "                         | 3,8 |
| 90                 | 99,1              | 3,0                         | "                         | 3,3 |
| 150                | 99,2              | 2,9                         | "                         | 3,6 |

Wyniki zamieszczone w tablicy 4 wykazują, że jony bromkowe reagują w taki sam sposób jak chlorki i że ich obecność w układzie reakcyjnym prowadzi do bardzo wysokich stopni konwersji już po zaledwie 60 minutowym procesie ługowania, podobnie jak w przypadku zastosowania jonów chlorkowych.

Przykład XXXV. Próbę omówioną w przykładzie XXXIV powtarza się, z tą różnicą, że w charakterze początkowego roztworu ługującego stosuje się końcowy przesącz z próby przeprowadzonej według przykładu XXXIV. Przed zawróceniem do autoklawu stężenie  $\text{KBr}$  w przesączu koryguje się do 57 g/l, lecz nie uzupełnia kwasu siarkowego.

Wyniki próby przeprowadzonej omówionym tu sposobem zestawione są w tablicy 5.

Wyniki te wykazują raz jeszcze, że ponowne wykorzystanie roztworu ługującego po odpowiednim skorygowaniu stężenia jonów bromkowych prowadzi do uzyskiwania zadowalających wyników,

Tablica 5

| Czas wytrawiania min | %konwersji miedzi | Analiza roztworu ługującego |                           |     |
|----------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------------|-----|
|                      |                   | $\text{Cu}$ , g/l           | $\text{Fe}$ całkowite g/l | pH  |
| 5                    | 6,9               | 7,1                         | 2,7                       | 2,2 |
| 10                   | 9,1               | 6,8                         | 2,8                       | 1,8 |
| 15                   | 26,3              | 6,1                         | —                         | 3,3 |
| 30                   | 71,9              | 5,6                         | —                         | 3,9 |
| 60                   | 95,1              | 2,3                         | —                         | 5,0 |
| 90                   | 98,9              | 4,4                         | —                         | 3,0 |
| 150                  | 99,1              | 4,1                         | —                         | —   |

podobnych do uzyskiwanych przy stosowaniu jonów chlorkowych. Jony chlorkowe i bromkowe reagują więc w zasadniczo ten sam sposób.

Przeprowadzone były również próby zastosowania pozostałych dwóch rodzajów jonów halogenkowych w procesie wykonywanym sposobem według wynalazku.

Przeprowadzono próbę zastosowania roztworu ługującego zawierającego jony jodkowe. Nie dały one pożądaných wyników. Pozostałość po ługowaniu pod ciśnieniem za pomocą tego roztworu zawiera wielką ilość nieprzereagowanego koncentratu i charakteryzuje się bardzo złą przesączalnością. Niekorzystne właściwości tego roztworu nie są nieoczekiwane, ponieważ wiadomo jest, że roztwór siarczanu miedziowego reaguje z jonami jodkowymi z wytrąceniem jodku miedziowego i wydzielaniem wolnego jodu.

Roztwór ługujący oparty na zastosowaniu jonów fluorkowych nie byłby przydatny do celów praktycznych, ponieważ roztwory takie uszkadzają ludzką skórę, atakują aparaturę szklaną i reagowałyby z minerałami krzemowymi w koncentracie miedziowym. Dlatego nie uwzględniono jonów fluorkowych przy rozważaniach nad doбором odczynników odpowiednich w aspekcie przedłożonego wynalazku.

Jedynie jony chlorkowe i bromkowe lub ich mieszaniny nadają się więc do celów hydrometalurgicznej obróbki koncentratów miedziowych sposobem według wynalazku.

Powyższe przykłady i wyniki, nie wyczerpujące wszystkich możliwości wynalazku, świadczą jednoznacznie o wielkiej prostocie, efektywności i zaletach sposobu według wynalazku, stanowiącego znaczny postęp w technice odzysku miedzi na drodze metalurgii mokrej z koncentratów miedziowych.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania miedzi z koncentratów miedziowych na drodze hydrometalurgicznej, **znamienny tym**, że wytwarza się wodny roztwór ługujący zawierający jony chlorkowe lub bromkowe o określonym stężeniu, dysperguje w tym roztworze koncentrat miedziowy i ługuje go w pod-

wyższej temperaturze i pod ciśnieniem tlenu wyższym od ciśnienia atmosferycznego, stosując roztwór ługujący o takim stężeniu jonów chlorkowych lub bromkowych, jakie jest niezbędne dla przeprowadzenia przeważającej części związków miedzi zawartych w koncentracie w stały, zasadowy siarczan miedzi, z którego po oddzieleniu od roztworu ługującego otrzymuje się miedź.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wodny roztwór ługujący zawierający jony chlorkowe wytwarza się przy użyciu kwasu solnego.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wodny roztwór ługujący zawierający jony chlorkowe wytwarza się przy użyciu NaCl, CaCl<sub>2</sub> lub NH<sub>4</sub>Cl.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wodny roztwór ługujący zawierający jony bromkowe wytwarza się przy użyciu HBr, NaBr lub KBr.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wodny roztwór ługujący zawierający jony chlorkowe wytwarza się przy użyciu mieszaniny kwasu solnego i siarkowego zawierającej nie mniej niż 25% wagowych kwasu solnego.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że stosuje się wodny roztwór ługujący zawierający również substancję stanowiącą źródło jonów siarczanowych.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że wytwarza się zawiesinę w której stosunek molowy Cl<sup>-</sup>/Cu lub Br<sup>-</sup>/Cu jest wyższy niż około 0,08/l.

8. Sposób według zastrz. 2 albo 5, znamienny tym, że wytwarza się zawiesinę, której całkowita zawartość kwasu jest taka, że stosunek molowy H<sup>+</sup>/Cu wynosi około 0,15/l—0,65/l.

9. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że wartość pH zawiesiny utrzymuje się w czasie reakcji ługowania w granicach około 2,5—4,5.

10. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że proces ługowania prowadzi się w temperaturze około 125—160°C.

11. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że proces ługowania prowadzi się przy cząstkowym ciśnieniu tlenu około 14,1—21,1 atm.

12. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że proces ługowania prowadzi się w ciągu okresu czasu dostatecznego dla osiągnięcia przynajmniej 97% całkowitego stopnia konwersji Cu.

13. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że jako koncentrat miedziowy stosuje się koncentrat chalkopirytowy.

14. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że koncentrat miedziowy dysperguje się w roztworze ługującym bez uprzedniego rozdrabniania.

15. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że przed zmieszaniem z roztworem ługującym koncentrat miedziowy poddaje się mieleniu w ciągu pół godziny.

16. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że po oddzieleniu stałej pozostałości po ługowaniu pozostałość tę przemycza się w celu usunięcia pozostających śladów jonów chlorkowych lub bromkowych.

17. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że po oddzieleniu stałej pozostałości po ługowaniu roztwór ługujący zawraca się do obiegu i stosuje ponownie dla wytworzenia wodnego roztworu ługującego, nadającego się do obróbki świeżych koncentratów miedziowych systemem ciągłym, w obiegu zamkniętym.

18. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że proces ługowania reguluje się tak, aby nie więcej niż około 40% przetworzonej miedzi przechodziło do roztworu, natomiast pozostała część wytrącała się jako stały zasadowy siarczan miedzi.

19. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że miedź odzyskuje się ze stałej pozostałości drogą selektywnego rozpuszczania miedzi w amoniakalnym roztworze siarczanu amonu i następnie ekstrakcji rozpuszczalnikami z amoniakalnego roztworu, odpędzaniu z kwasem siarkowym lub na drodze elektrolitycznej z roztworu w kwasie siarkowym.

20. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4, znamienny tym, że miedź odzyskuje się ze stałej pozostałości przez ługowanie rozcieńczonym kwasem siarkowym i następnie oczyszczanie roztworu i poddawaniu go elektrolizie.

21. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wytwarza się wodny roztwór ługujący zawierający jony chlorkowe lub bromkowe o określonym stężeniu, dysperguje w tym roztworze koncentrat miedziowy w roztworze ługującym dla wytworzenia zawiesiny, koryguje całkowitą zawartość kwasu w zawiesinie tak, aby stosunek molowy H<sup>+</sup>/Cu wynosił około 0,15/l—0,65/l, koryguje ilość jonów chlorkowych w zawiesinie tak, aby stosunek molowy Cl<sup>-</sup>/Cu lub Br<sup>-</sup>/Cu był wyższy od około 0,08/l, prowadzi ługowanie w temperaturze około 125—160°C pod cząstkowym ciśnieniem tlenu powyżej 12,7 atm, mieszając zawiesinę, po czym od roztworu ługującego oddziela się stałą pozostałość, zawierającą miedź zasadniczo w postaci zasadowego siarczanu miedzi i z pozostałości tej odzyskuje miedź.



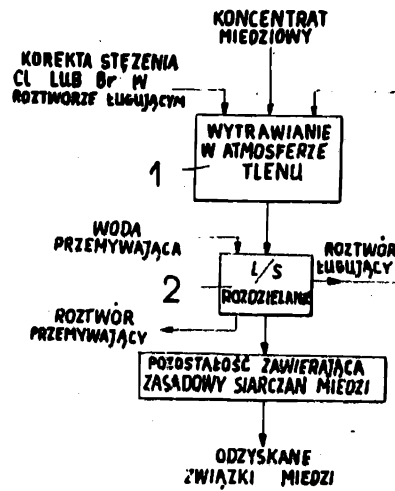


FIG. 1

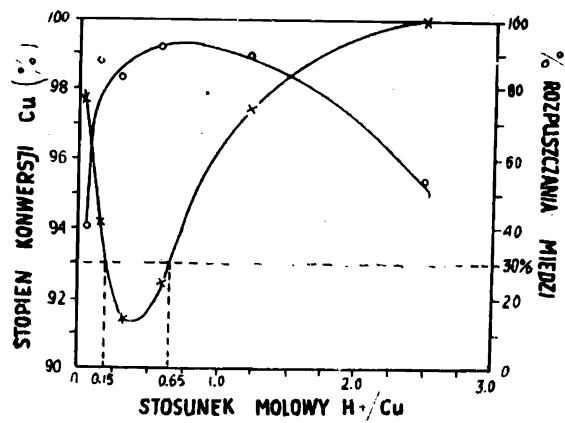


FIG. 2

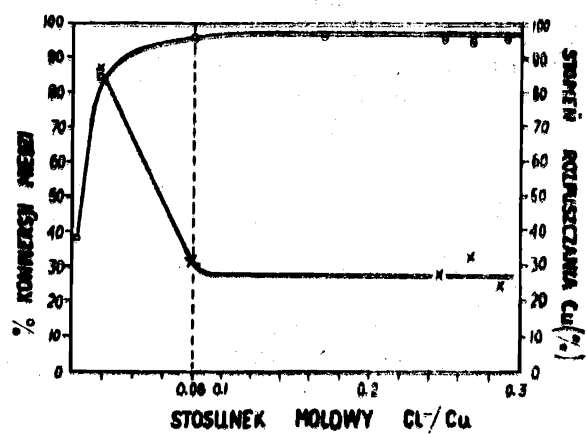


FIG 3

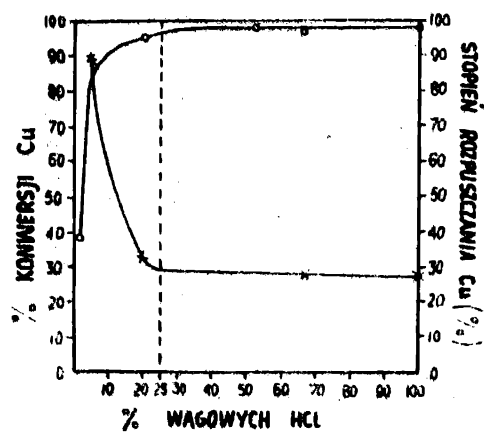


FIG. 4