



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 03.VIII.1963 (P 102 293)

Pierwszeństwo: 03.VIII.1962 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 22.VIII.1966

Kl. 40 a, 15/12

MKP C 22 b

15/12

UKD 669.334.9

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Estanislao J. Chupunoco, Joaquin, A. Quintos, Willam S. Godlinez
Właściciel patentu: Ansor Corporation, Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania metalicznej miedzi

1

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu zamiany jonów miedzi na miedź metaliczną.

Znane są liczne sposoby ekstrahowania miedzi z rud. Najbardziej powszechny z nich stanowi stapianie rud siarczkowych w celu bezpośredniego uzyskiwania surowej zanieczyszczonej miedzi metalicznej. Taka miedź metaliczna jest następnie rafinowana elektrolitycznie w celu uzyskania czystej miedzi. Sposób ten wymaga bardzo dużych kapitałów inwestycyjnych na wyposażenie, konieczne do przeprowadzenia stapiania, a koszt stosowania tego sposobu jest również zwiększony wskutek dużych ilości energii elektrycznej, potrzebnej do przeprowadzania rafinowania.

Istnieje również kilka sposobów mokrego ekstrahowania miedzi z jej rud. Na przykład rudy miedzi mogą być traktowane czynnikami ługującymi, takimi jak kwas siarkowy, siarczan żelazowy i tym podobnymi, a to w celu rozpuszczenia miedzi zawartej w rudach. Utworzony w ten sposób siarczan miedziowy jest następnie traktowany elektrolitycznie w celu wydzielania miedzi. Sposoby te są również kosztowne wskutek dużych ilości energii elektrycznej, potrzebnej do zredukowania jonów miedzi i utworzenia miedzi metalicznej.

W związku z tym pierwszym celem wynalazku jest sposób zamienienia jonów miedziowych na metaliczną miedź, która jest chemicznie czysta. Sposób ten nie wymaga ani wydatkowania znacz-

2

nych kapitałów, ani dużych kosztów eksploatacyjnych.

Następnym celem wynalazku jest odzyskiwanie metalicznej miedzi z siarczanu miedziowego.

5 Jeszcze innym celem tego wynalazku jest przekształcenie siarczanu miedziowego na metaliczną miedź podczas wytwarzania siarczanu amonowego jako produktu ubocznego.

10 Najkorzystniejsze wykonanie sposobu według tego wynalazku obejmuje: rozpoczynanie procesu od wodnego roztworu siarczanu miedziowego, traktowanie tego roztworu amoniakiem, w celu uzyskania kompleksu siarczanu miedziowo amonowego, traktowanie tego kompleksu dwutlenkiem siarki, w celu utworzenia nierozpuszczalnego krystalicznego ciała stałego, i traktowanie tego krystalicznego ciała stałego kwasem siarkowym, w celu uzyskania metalicznej miedzi.

20 W odmianie wykonania tego sposobu, powietrze lub tlen zastępuje kwas siarkowy w celu wytworzenia metalicznej miedzi z tego krystalicznego ciała stałego.

25 Wynalazek będzie lepiej zrozumiały, gdy zostanie omówiony z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1 przedstawia schemat technologiczny, ilustrujący etapy najkorzystniejszego wykonania sposobu według wynalazku, a fig. 2 — wykres obrazujący zależność funkcyjną pomiędzy odzyskiwaniem miedzi i pH roztworu, podczas etapu dodawania dwutlenku siarki.

Materiałem wyjściowym dla sposobu według wynalazku jest wodny roztwór siarczynu miedziowego (CuSO_4). Tego rodzaju roztwór uzyskuje się za pomocą pewnej liczby różnych sposobów włącznie z ługowaniem rud miedzi lub prażeniem siarczynowych rud miedzi, po którym następuje ługowanie.

Stężenie wyjściowego roztworu siarczynu miedziowego nie jest krytyczne. Może ono być tak duże jak granica rozpuszczalności siarczynu miedziowego w wodzie lub wodzie amoniakalnej, lub też może wynosić 1% albo i mniej. W istocie jest to jedną z zalet niniejszego wynalazku, że sposób ten może być stosowany do odzyskiwania dużych ilości miedzi ze stężonych roztworów siarczynu miedziowego, jak i ewentualnie usuwania małych ilości lub nawet śladów miedzi z wodnych roztworów, w których miedź jest w rzeczywistości tylko zanieczyszczeniem.

Pierwszy etap w tym sposobie obejmuje dodawanie amoniaku, w celu utworzenia kompleksu siarczynu amonowo miedziowego ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$). Jak to jest dobrze wiadome, kompleks ten zawiera cztery mole amoniaku na każdy mol miedzi. W ten sposób stechiometryczna ilość amoniaku byłaby równa czterokrotnej zawartości miedzi w roztworze wodnym.

Korzystne jest dodawanie amoniaku w nieznacznym nadmiarze, rzędu 1%, a to w celu zapewnienia, żeby wszystkie jony miedziowe istniały w postaci kompleksu amonowego. Dla celów praktycznych nadmiar amoniaku może być mniej więcej rzędu od 1 do 10%. Zbyt duży nadmiar jest niepożądany, prowadzi to bowiem do nieoczekiwanej reakcji ubocznej w następnym etapie. Jednakże nadmiar amoniaku nie będzie działał szkodliwie na przebieg sposobu z punktu widzenia usuwania miedzi, natomiast niedomiar taki będzie prowadził do strat miedzi. Zgodnie z tym, jeżeli ważną sprawą jest usunięcie całej miedzi, to wówczas należy stosować nadmiar. Należy zwrócić jeszcze uwagę, że jedynym działaniem jakie daje niedomiar amoniaku w tym procesie jako całości jest to, że pewna ilość miedzi nie zostanie zredukowana w następnych z kolei etapach i będzie usunięta wraz ze strumieniem produktu ubocznego.

Należy zwrócić też uwagę, że dokładna ilość amoniaku zawarta w roztworze może być określana za pomocą miareczkowania tego roztworu. Zbyt duży nadmiar amoniaku może być bądź usuwany za pomocą przedmuchiwania powietrza przez ten roztwór, bądź też może być równoważony przez dodawanie siarczynu miedziowego.

Istnieje proces, w którym rudy miedzi są ługowane za pomocą roztworu amoniakalnego. Zgodnie z tym, roztwór wodny, pochodzący z tego procesu ługowania, nadaje się do celów niniejszego wynalazku w założeniu, że stosunek miedzi do amoniaku może być zmieniany, a to w celu zapewnienia, żeby wszystkie jony miedziowe istniały w postaci kompleksu siarczynu miedziowo amonowego.

Etap dodawania amoniaku jest najkorzystniej przeprowadzany bez konieczności stosowania naczyń ciśnieniowych. Ponieważ reakcja powstawania tego kompleksu jest egzotermiczna i odbywa się szybko przy temperaturze otoczenia, więc nie ma też po-

trzeby ogrzewania roztworu. Amoniak może być dodawany zarówno w postaci gazu jak i w postaci roztworu wodnego.

Jak to jest widoczne z fig. 1, roztwór siarczynu miedziowego i amoniak reagują ze sobą w celu utworzenia kompleksu siarczynu miedziowo amonowego. W tym miejscu procesu jest przeprowadzany etap filtrowania lub dekantacji, a to w celu usunięcia całego materiału, który może być stracony za pomocą dodania amoniaku.

Następnym etapem tego sposobu jest dodanie dwutlenku siarki (SO_2) do kompleksu siarczynu miedziowo amonowego. Dodanie dwutlenku siarki powoduje strącenie osadu. Strącony materiał jest krystaliczny i zawiera zasadniczo całą miedź, która istniała poprzednio w postaci kompleksu miedziowego. Kryształy w ten sposób utworzone mają kształt sześciokątów. Ten krystaliczny materiał zawiera jednakowe ilości moli miedzi, azotu i siarki.

Pozostała po usunięciu nierozpuszczalnego osadu ciecz zawiera siarczan amonowy. Siarczan amonowy może być ekstrahowany z cieczy dowolnym dogodnym sposobem i ma wystarczającą czystość, aby być zastosowanym jako nawóz lub chemiczny materiał pośredni, wówczas gdy absolutna czystość nie ma zasadniczego znaczenia.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że dodanie poważnego nadmiaru amoniaku w poprzednim etapie prowadziłoby do utworzenia się siarczynu amonowego ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$). Ponieważ materiał ten usiłowałby zmniejszyć czystość siarczynu amonowego, odzyskiwanego z cieczy, więc obecność zbyt dużego nadmiaru amoniaku jest oczywiście niepożądana.

W celu reagowania z całą ilością kompleksu miedziowego powinna być dodawana dostateczna ilość dwutlenku siarki. Nadmiaru dwutlenku siarki należy unikać, ponieważ krystaliczne ciało stałe ma skłonność rozpuszczać się w roztworach kwaśnych. Można z tego wywnioskować, że dodanie mniejszej niż teoretyczna ilość dwutlenku siarki będzie prowadziło do strat miedzi, ponieważ część kompleksu miedziowego pozostanie niezmienną, a dodanie większej niż teoretyczna ilość dwutlenku siarki będzie również prowadziło do strat miedzi, ponieważ część osadu krystalicznego zostanie rozpuszczona. Tego rodzaju sytuacja jest zilustrowana na wykresie pokazanym na fig. 2.

Fig. 2 jest wykresem ilustrującym sprawność odzyskiwania miedzi w funkcji pH roztworu, podczas etapu dodawania dwutlenku siarki. Odzyskiwanie miedzi zasadza się na ubytkach miedzi z roztworu, z którego odprowadza się wytrącone krystaliczne ciało stałe. A zatem wówczas, gdy jest dodawany dwutlenek siarki, to wartość pH maleje. Rozpoczynając na wykresie od pH, równego mniej więcej 5, 6, straty wynoszą 4%. W miarę jak zostaje dodawany dwutlenek siarki, to pH maleje i straty miedzi dopóty maleją, dopóki nie zostanie osiągnięte optimum przy pH równym mniej więcej 3,5. To jest ten punkt, przy którym cały kompleks miedziowy został zamieniony na nierozpuszczalny materiał krystaliczny. Dalsze dodawanie dwutlenku siarki zmniejsza pH, a jak to jest widoczne na fig. 2, zmniejszenie pH prowadzi do wzrostu strat miedzi.

Optimum pH zależy od wielkości nadmiaru amoniaku w roztworze przed dodaniem dwutlenku siarki. Optimum pH zostaje obniżane przez zwiększenie nadmiaru amoniaku. Jednakże to zmienianie jest minimalne i wykres przedstawiony na fig. 2, a wskazujący tę zależność dla 7% nadmiaru amoniaku, może być uznany za reprezentatywny. Zostało stwierdzone, że istnieje wizualne określanie optymalnego dodatku dwutlenku siarki dla dowolnego nadmiaru amoniaku.

Przed dodaniem dwutlenku siarki, roztwór ma głęboko niebieskie zabarwienie, wywołane obecnością kompleksu miedziowego. Gdy do roztworu tego zostanie wprowadzony dwutlenek siarki, to barwa jego z niebieskiej zmienia się na niebiesko zieloną, aż do brązowej i do różowej, a następnie roztwór staje się bezbarwnym. Dalsze dodawanie dwutlenku siarki powoduje zielone zabarwienie poprzednio bezbarwnego roztworu. Zostało stwierdzone, że zanikanie zabarwienia roztworu jest bardzo dokładnym wskaźnikiem obecności teoretycznie wymaganej ilości dwutlenku siarki. Innymi słowy optymalny punkt, taki jak pokazany na fig. 2 przy wartości pH równej 3,5, jest wskazywany za pomocą braku zabarwienia roztworu.

W ten sposób, w celu doprowadzenia do minimum strat miedzi, dwutlenek siarki jest dopóty dodawany do roztworu, dopóki nie straci on swego różowego zabarwienia. Wielkość pH, w końcowym punkcie uzyskiwania stanu bezbarwnego, wynosi mniej więcej w granicach od 3,0 do 5,0, zależnie od wielkości istniejącego nadmiaru amoniaku. Końcowy punkt uzyskania stanu bezbarwności jest bardzo wyraźny w takim roztworze, w którym początkowy nadmiar amoniaku wynosił mniej więcej 1%. Gdy nadmiar amoniaku spada poniżej 1%, to bezbarwność w punkcie końcowym jest trudniej dostrzegalna. Jeżeli początkowo był niedomiar amoniaku, to stan bezbarwności nie może być osiągnięty, roztwór w optymalnym punkcie pH jest zielonkawym i minimalne osiągalne straty miedzi będą wyższe niż wówczas, gdy początkowo był przewidywany nadmiar amoniaku.

Należy zaznaczyć, że ten etap, podobny do etapu dodawania amoniaku, jest egzotermiczny i może być przeprowadzany przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze otoczenia.

W tym punkcie, krystaliczne ciało stałe jest odzyskiwane jako szlam przy dekantacji cieczy. Dowolny inny, nadający się do tego celu sposób stężania tego ciała stałego jest odpowiedni. Ciecz zawiera siarczan amonowy, który jest odzyskiwany jako wartościowy produkt uboczny.

Należy zwrócić uwagę, że nierozpuszczalny materiał krystaliczny może być również tworzony przez dodawanie dwutlenku siarki do siarczanu miedziowego, po czym dopiero następuje dodawanie amoniaku, albo też można go uzyskiwać za pomocą jednoczesnego dodawania tych dwóch materiałów, przy ścisłym ich kontrolowaniu.

Ostatni etap tego sposobu obejmuje traktowanie strąconego materiału krystalicznego kwasem siarkowym (H_2SO_4). Takie traktowanie prowadzi do tworzenia się cząstek metalicznej miedzi o dużej czystości. W tej reakcji tworzy się również siarczan

miedziowy, siarczan amonowy i dwutlenek siarki. Jak to zostanie podane w przytoczonych dalej przykładach, analiza chemiczna cząstek miedzi wykazuje czystość większą niż 99%.

Kwas siarkowy, który jest dodawany w ostatnim etapie, jest najkorzystniej kwasem stężonym, gdyż wówczas zapobiega się usuwaniu wody w ostatnich etapach. Jednakże faktyczne stężenie kwasu siarkowego nie jest warunkiem niezbędnym. A zatem na przykład kwas siarkowy o stężeniu rzędu 1% wagowo jest odpowiedni do zastosowania. Również nie istnieje stężenie maksymalne, do którego ograniczałoby się stosowanie sposobu według wynalazku. Jeżeli stosowany jest kwas siarkowy o dużym stężeniu, to musi być dodawana wystarczająca ilość wody dla zapewnienia, aby nie wykryształizowały się sole siarczanowe, tworzące się w tej reakcji.

Jak to zostało podane wyżej, dwutlenek siarki jest jednym z produktów tego ostatniego etapu. Wydzielanie się dwutlenku siarki jest wygodnym wskaźnikiem określania kiedy omawiana reakcja jest ukończona. Zgodnie z tym, dodawanie kwasu siarkowego jest dopóty kontynuowane, dopóki z tej mieszaniny nie zaprzestanie wydzielać się dwutlenek siarki.

Dodawanie kwasu siarkowego może być przeprowadzane przy ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze otoczenia. Reakcja ta jest wysoce egzotermiczna.

Cząstki miedzi są odzyskiwane za pomocą filtrowania lub dekantacji cieczy. Cząstki te są następnie przemywane wodą, a to w celu usunięcia wszelkich śladów siarczanu.

Ciecz zawiera siarczan miedziowy i siarczan amonowy, a w ciągłym procesie ciecz ta jest z powrotem wprowadzana do obiegu i dodawana do świeżego siarczanu miedziowego z pierwszego etapu.

Onisany wyżej sposób może być modyfikowany przez podstawienie tlenu na miejsce kwasu siarkowego, stosowanego do wydzielania cząstek miedzi. Tlen może być dodawany za pomocą przedmuchiwania powietrza, tlenu lub dowolnego bogatego w tlen gazu przez szlam nierozpuszczalnego krystalicznego ciała stałego. W tym celu może być doprowadzana do szlamu dodatkowa ciecz w postaci wody, ażeby ułatwić proces przedmuchiwania.

Zostało stwierdzone, że ogrzewanie reagentów do poziomu, który jest do przyjęcia ze względów praktycznych, przyspiesza przebieg reakcji podczas dodawania tlenu.

Produktami tej odmiany sposobu według wynalazku są: cząstki miedzi metalicznej, cząstki tlenku miedziowego, siarczan amonowy i dwutlenek siarki. Miedź jest mniej więcej jednakowo podzielona na postać metaliczną i tlenek.

Z kolei do mieszaniny tej jest dodawany kwas siarkowy. Kwas ten nie powinien atakować metalicznej miedzi, ale powinien reagować z tlenkiem miedziowym w celu utworzenia siarczanu miedziowego, który rozpuszcza się, pozostawiając miedź metaliczną w fazie stałej. Jedną korzyścią tej odmiany jest to, że potrzebna dla całego procesu ilość kwasu siarkowego jest mniejsza mniej więcej o połowę.

Należy podkreślić, że sposób według niniejszego

wynalazku może być stosowany do wytwarzania siarczanu amonowego za pomocą pobierania nierozpuszczalnego materiału krystalicznego, wytwarzanego podczas etapu dodawania dwutlenku siarki, rozpuszczania go w roztworze wodnym amoniaku, przedmuchiwanie powietrza przez ten roztwór w celu utworzenia siarczanu amonowego, a następnie dodawania dwutlenku siarki. Po dodaniu dwutlenku siarki, ciecz jak zwykle zawiera siarczan amonowy i jest odprowadzana jako produkt. W tej alternatywnej odmianie miedź nie jest odprowadzana z tego procesu, ale ciągle wraca z powrotem do obiegu.

W dalszym ciągu tego opisu zostanie podane kilka przykładów wykonywania niniejszego wynalazku.

Przykład I. Siarczanowa sól miedziowo amonowa została przygotowana w laboratorium, a jej skład chemiczny w procentach wagowych był następujący: 27,0% miedzi, 21,5% azotu i 12,8% siarki, wykazując przy tym niedobór amoniaku w stosunku do wzoru $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$.

Ilość 100 G tej soli została rozpuszczona w 121,0 cm^3 wody. Ilość 15,3 cm^3 roztworu wodnego amoniaku (28% wagowych NH_3 , ciężar właściwy 0,890) została dodana do tego roztworu w celu poprawienia niedoboru amoniaku.

Gazowy dwutlenek siarki był następnie przedmuchiwany przez ten wynikowy roztwór. Dwutlenek siarki był w postaci mieszaniny powietrza i dwutlenku siarki, przy czym stosunek ich nie był określony. Przedmuchiwanie było kontynuowane aż do rozpoczęcia zmienienia zabarwienia z niebieskiego na zielony, następnie na brązowy, aby następnie przejść w stan pozbawiony zabarwienia.

Podczas przedmuchiwania dwutlenku siarki utworzył się osad. Roztwór został następnie pozostawiony w spokoju, tak, że osad zebrał się na dnie naczynia. Przezroczysty roztwór został zlany pozostawiając szlam. Szlam ten został następnie przefiltrowany, a filtrat został połączony z przezroczystym roztworem uprzednio zlanym. Cały zebrany przezroczysty roztwór ważył 185,7 G i miał następujący skład chemiczny w procentach wagowych: 0,319% miedzi, 8,1% azotu i 9,55% siarki. Mokry placek filtracyjny ważył 87,9 G i miał następujący skład chemiczny w procentach wagowych: 20,4% miedzi, 8,22% azotu i 9,81% siarki.

20 gramów mokrego placka filtracyjnego przeniesiono do zlewki i dodano 20 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (65,5% wagowych H_2SO_4 , ciężar właściwy 1,534). To doprowadziło do rozkładu krystalicznego ciała stałego zawartego w placku filtracyjnym, z towarzyszeniem wydzielania się gazowego dwutlenku siarkowego oraz osadzania się cząstek metalicznej miedzi. Ciecz została zlana, a cząstki miedzi były dopóty przemywane wodą, dopóki dał się wykrywać siarczan w wodzie przemywającej za pomocą prób chlorku barowego. Uzyskano 2,32 G metalicznej miedzi. Wskazywało to, że 37,8% miedzi początkowo dostarczonej w siarczanie miedziowo amonowym zostało zamienione na cząstki miedzi metalicznej.

Wytworzone w opisany wyżej sposób cząstki miedzi zostały następnie zbadane za pomocą analizy

spektrograficznej i zostało stwierdzone, że nie zawierają żadnych wyczuwalnych zanieczyszczeń. Inna wytworzona w podobny sposób próbka była analizowana w standartowy sposób i wykazała 99,6 i 99,7% Cu w dwóch równoległych analizach.

Przykład II. Pięćdziesiąt (50,0) gramów siarczanu miedziowo amonowego, z tej samej partii, jaka była przygotowana do badania omówionego w przykładzie I, zostało rozpuszczone w 70 cm^3 wody i 7,9 cm^3 roztworu wodnego amoniaku (28% NH_3) zostało dodane w celu skorygowania niedoboru tego amoniaku.

Gazowy dwutlenek siarki był następnie przedmuchiwany przez ten roztwór. Dwutlenek siarki stanowił mieszaninę z powietrzem, przy stężeniu od 8,0 do 8,5% SO_2 objętościowo. Przedmuchiwanie było kontynuowane dopóty, dopóki pH nie osiągnęło wartości 5,6. W tym punkcie roztwór miał barwę jasno zieloną.

Podczas przedmuchiwania gazowego dwutlenku siarki utworzył się osad. Roztwór został pozostawiony w spokoju, a jego przezroczysta część została zlana przy pozostawieniu szlamu. Następnie szlam został przefiltrowany, a filtrat został połączony z czystym roztworem poprzednio zlanym.

Cały czysty roztwór ważył 179,9 G i roztwór ten zawierał 0,0342% miedzi wagowo. Z całej dostarczonej ilości miedzi, zawartej w siarczanie miedziowo amonowym i wynoszącej do 13,50 G, pozostało w roztworze zatem 0,0615 G. Wskazuje to, że sprawność usuwania miedzi wynosiła 99,54%.

Mokry placek filtracyjny został zebrany (stwierdzono, że ważył 40,51 G) i został przeniesiony do zlewki. Mała ilość wody została następnie dodana, a to w celu utworzenia szlamu.

Do tak sporządzonego szlamu dodano rozcieńczonego kwasu siarkowego o nieokreślonym stężeniu. Doprowadziło to do rozłożenia ciała stałego i wydzielania gazowego dwutlenku siarki. Dodawanie kwasu siarkowego było dopóty kontynuowane przy mieszaniu tego szlamu, dopóki nie ustało wydzielanie się gazu. Gdy ta reakcja została ukończona, wydzielone zostały cząstki miedzi metalicznej.

Ciecz została zlana, a cząstki miedzi były następnie dopóty przemywane wodą dopóki w ostatniej wodzie przemywającej nie można już było wykryć siarczanów za pomocą próby chlorkiem barowym. Cała przemywająca woda została połączona razem z początkowo zlaną cieczą.

Następnie zostały przeprowadzone standartowe oznaczenia na cząstkach miedzi metalicznej i cieczy. Stwierdzono, że było 6,48 G cząstek metalicznej miedzi i 6,94 G miedzi w cieczy. Wskazywało to, że 48% miedzi, dostarczonej początkowo w siarczanie miedziowo amonowym, zostało zamienione na cząstki miedzi metalicznej.

Przykład III. Procedura opisana w poprzednich przykładach została przeprowadzona do końca wraz z filtrowaniem ciał stałych, utworzonych podczas dodawania dwutlenku siarki. Placek filtracyjny został przemyty wodą w celu usunięcia rozpuszczalnych siarczanów.

Z kolei placek filtracyjny został rozcieńczony wodą, a to w celu utworzenia szlamu, i następnie przez

szlam ten był przedmuchiwany tlen, przy jednoczesnym ogrzewaniu szlamu.

Dwutlenek siarki wydzielał się podczas przepuszczania tlenu i był zmuszony do przepływania przez znaną ilość roztworu jodu. Barwa szlamu zmieniła się z początkowej jasno mlecznej na czerwono-brązową.

Przedmuchiwanie tlenu i doprowadzanie ciepła było dopóty kontynuowane, dopóki nie przestał wydzieląć się dwutlenek siarki. Zostało zaobserwowane, że w wyniku doprowadzania tlenu i ciepła początkowo krystaliczna sól rozłożyła się. Stwierdzono, że cząstki ciała stałego w czerwono-brązowym szlamie zawierają miedź metaliczną i tlenek miedziowy.

Czysta ciecz została zlaną, a cząstki ciała stałego zostały przeemyte wodą. Przemyciwająca woda została połączona ze zlaną uprzednio cieczą.

Za pomocą odmiareczkowania nadmiaru jodu zostało określone, że ilość wydzielonego dwutlenku siarki wynosiła 4,56 G. Mieszanina cieczy i wody przemyciwającej zawierała 0,217 G miedzi, 2,20 G azotu i 2,45 G całkowitej siarki podzielonej na 2,35 G siarki w postaci siarczanu i 0,10 G siarki w postaci siarczynu.

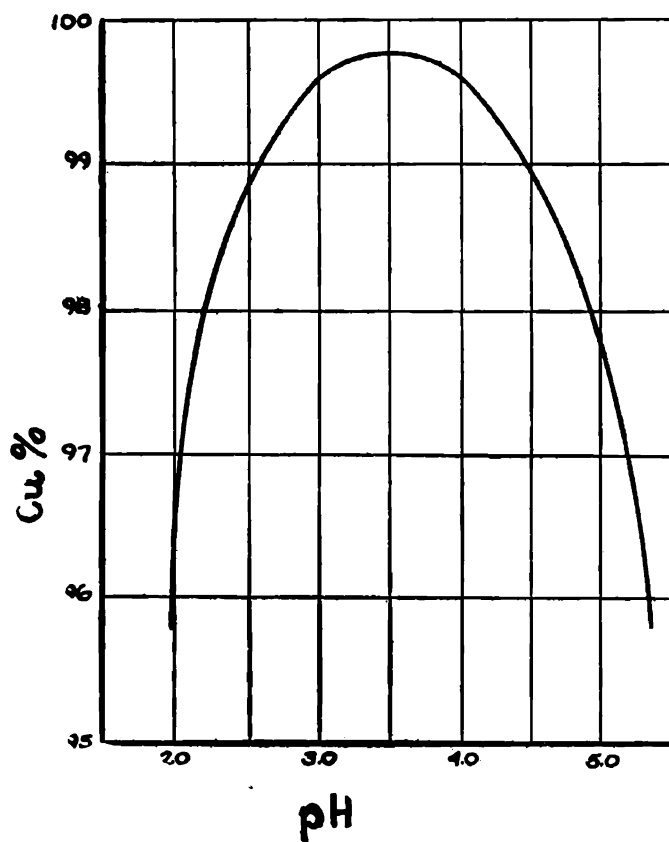
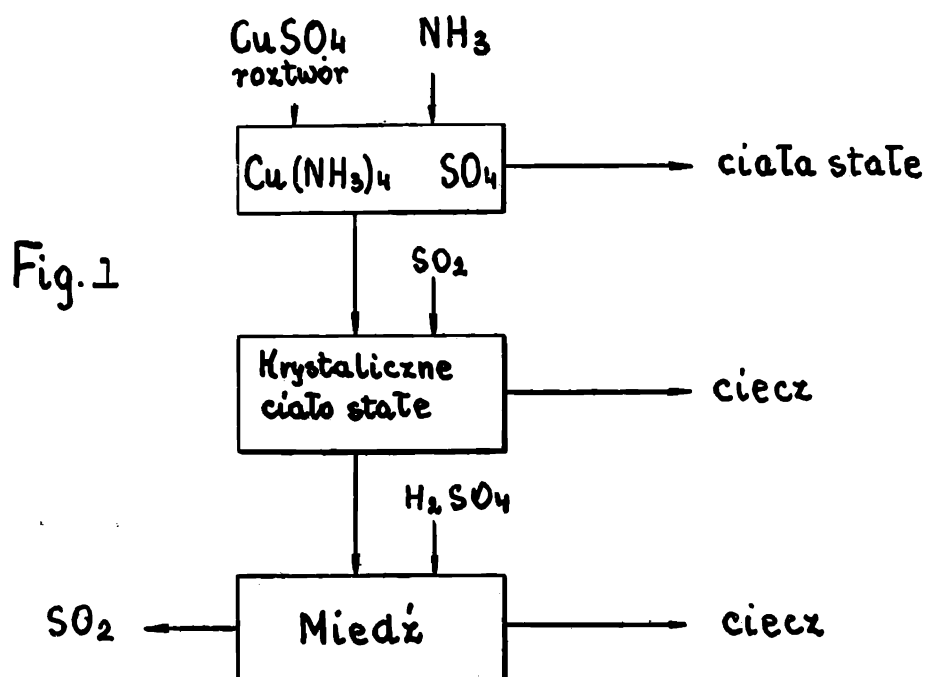
Następnie do cząstek ciała stałego został dodany rozcieńczony kwas siarkowy w nadmiarze potrzebnym do rozpuszczenia tlenku miedzi. Przez to dodanie kwasu siarkowego cząstki miedzi metalicznej nie zostały naruszone. W wyniku tej reakcji faza ciepla zmieniła barwę na niebieską.

Niebieska ciecz i cząstki miedzi metalicznej zostały następnie rozdzielone za pomocą dekantacji. Cząstki miedzi metalicznej zostały przeemyte wodą, i woda przemyciwająca została połączona ze zlaną uprzednio błękitną cieczą.

Za pomocą standartowej procedury laboratoryjnej stwierdzono, że było 4,89 G miedzi w postaci metalu i 5,27 G miedzi rozpuszczonej w błękitnej cieczy.

Przytoczony wyżej opis dotyczy sposobu zamieniania jonów miedziowych na miedź metaliczną. W opisanym sposobie mogą być czynione zmiany przez specjalistów w tej branży, bez wykraczania jednakże poza istotę i poza ramy niniejszego wynalazku.

1. Sposób wytwarzania metalicznej miedzi, **znamienny tym**, że siarczan miedzi rozpuszczony w wodzie, przeprowadza się co najmniej w części w kompleks siarczanu miedziowo amonowego, następnie w ten sposób uzyskany kompleks traktuje się dwutlenkiem siarki, w celu uzyskania krystalicznego ciała stałego, i wreszcie to ciało stałe traktuje się przez dodanie do niego kwasu siarkowego, w celu utworzenia metalicznej miedzi, lub alternatywnie to krystaliczne ciało stałe traktuje się tlenem stosując ogrzewanie, w celu wytworzenia metalicznej miedzi.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodny roztwór siarczanu miedzi traktuje się amoniakiem w celu wytworzenia kompleksu siarczanu miedziowo amonowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że wodny roztwór siarczanu miedzi traktuje się bądź bezwodnym amoniakiem, bądź też roztworem wodnym amoniaku.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że wodny roztwór siarczanu miedzi traktuje się taką ilością amoniaku, żeby roztwór ten po potraktowaniu zawierał 1% amoniaku ponad ilość stechiometryczną, potrzebną do wytworzenia kompleksu siarczanu miedziowo amonowego.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór siarczanu miedzi przed potraktowaniem amoniakiem o stężeniu siarczanu miedzi co najmniej 1% wagowo.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że wodny roztwór zawierający kompleks siarczanu miedziowo amonowego traktuje się dwutlenkiem siarki aż do odbarwienia tego roztworu.
7. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że kompleks siarczanu miedziowo amonowego traktuje się dwutlenkiem siarki, w celu uzyskania pH tego roztworu mniej więcej w granicach od 3,0 do 5,0.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór kwasu siarkowego o stężeniu co najmniej 1% wagowo.
9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że krystaliczne ciało stałe traktuje się tlenem, dopóki nie zaprzestanie się wydzieląć gaz.



BIBLIOTEKA
Urząd Patentowy
Instytut Chemii [illegible]