



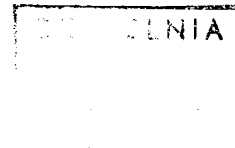
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.07.78 (P. 208 670)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1983



Int. Cl.³ C22B 15/10

Twórcy wynalazku: Włodzimierz Libuś, Marek Kluczkowski, Michał
Pilarczyk, Henryk Strzelecki, Roman Pastewski,
Wacław Grzybowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

**Sposób odzyskiwania miedzi i metali jej towarzyszących
z rud siarczkowych, osadów poflotacyjnych
oraz z odpadów produkcyjnych w hutniczym przerobie
rud miedzi**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania miedzi i metali jej towarzyszących z rud siarczkowych, osadów poflotacyjnych oraz z odpadów produkcyjnych w hutniczym przerobie rud miedzi.

Dotychczas znane, między innymi z F. Łętowskiego „Podstawy hydrometalurgii”, WNT Warszawa 1975, sposoby odzyskiwania miedzi i metali jej towarzyszących z rud siarczkowych i odpadów poflotacyjnych polegają na przeprowadzaniu trudno rozpuszczalnych soli tych metali do roztworu przy pomocy układów ługujących. Uzyskane roztwory poddaje się dalszej obróbce wydzielania metali, polegającej zazwyczaj na elektrolizie, cementacji, bądź redukcji wodorem.

Dotychczas znane są różne typy układów ługujących. Mogą to być substancje o charakterze kwaśnym, jak roztwory kwasu siarkowego, azotowego i fluorowodorowego oraz wodne roztwory ulegających hydrolizie soli mocnych kwasów, substancje o charakterze alkalicznym, jak roztwory wodorotlenków, węglanów lub amoniaku, substancje o charakterze kompleksowym, spośród których między innymi stosuje się cyjanki — F. Łętowski, J. Mager, „Zastosowanie cyjanków w hydrometalurgii miedzi” Prace Nauk. Inst. Chemii Nieorg. i Met. Pierwiastków Rzadkich Pol. Wrocławskiej 17, K2, 197 (1973)-, amoniak — patent polski nr 51 794 i sole amonowe, węglany oraz wiele związków organicznych — najczęściej w postaci roztworów wodnych takich, jak np. kwas wersenowy — pa-

2

tent polski nr 79 872, aminy alifatyczne, alkohole alifatyczne, kwasy karboksylowe oraz ich nitryle.

Sposoby te często wymagają obróbki wstępnej, polegającej na przeprowadzeniu materiału rudnego w formę rozpuszczalną w roztworze związku kompleksotwórczego. I tak przykładem wykorzystania związków o charakterze kompleksotwórczym jest metoda otrzymywania miedzi z rud węglanowo-krzemianowych, polegająca na ługowaniu rud roztworem wersenianu sodowego. Miedź przechodzi do roztworu w postaci trwałych kompleksów chelatowych. Po wydzieleniu miedzi na drodze elektrolizy roztwór czynnika kompleksotwórczego może być wykorzystany ponownie do ługowania dalszych porcji rudy.

Związki kompleksotwórcze są bardzo często wykorzystywane do ekstrakcji miedzi z roztworów wodnych, otrzymanych w wyniku ługowania kwaśnego albo amoniakalnego. Metody te określone są jako „ekstrakcja solwentowa”, w której stosuje się odczynniki w postaci roztworów w nafcie znane z pracy. „Pierwiastki rzadkie” PWN Warszawa — Wrocław 1976, autorzy B. Jeżowska-Trzebiatowska, S. Kopacz, T. Mikulski.

Innym przykładem jest otrzymywanie ołowiu przy użyciu etylenodwuaminy, które polega na ługowaniu rud siarczkowych wodnym roztworem etylenodwuaminy, przy czym ruda lub jej koncentrat muszą być uprzednio poddane utlenieniu do tlenku lub siarczemu ołowiu, które to związki

są rozpuszczalne w wodnym roztworze etylenodwuminy.

Następne etapy procesu, to wytrącenie ołowiu w postaci węglanu i redukcja tego związku do metalicznego ołowiu.

Niedogodnością opisanych sposobów odzyskiwania miedzi i metali jej towarzyszących przy zastosowaniu podanych wyżej układów ługujących jest konieczność prowadzenia obróbki wstępnej i ługowaniu w wysokich temperaturach, co wpływa na wysoką energochłonność procesów technologicznych.

Nieodwracalne przemiany wielu ze stosowanych czynników ługujących powodują duże ich zużycie, jak również konieczność kosztownej utylizacji odpadów.

Ponadto, różnorodność minerałów występujących w złożu, o różnej charakterystyce fizykochemicznej, jak rozpuszczalność, własności elektrochemiczne i powierzchniowe, stwarza duże trudności w doborze czynnika ługującego, zapewniającego maksymalny odzysk metalu.

Większość stosowanych układów ługujących, to substancje silnie agresywne pod względem korozyjnym, co stwarza poważne problemy konstrukcyjno-technologiczne.

Ługowaniu związków metali przy użyciu kwasów towarzyszy emisja gazów toksycznych, szczególnie dwutlenku siarki i tlenków azotu, co komplikuje procesy technologiczne w związku z koniecznością utylizacji tych gazów i nie eliminuje szkodliwego ich działania na środowisko naturalne. Procesom tym towarzyszy znaczne zużycie odczynników na reakcje uboczne. Tak np. przy ługowaniu soli metali ze skał zawierających węglany wapnia i magnezu większość kwasu zużywa się na rozkład skały płonej.

Straty o podobnym charakterze mają miejsce w przypadku wydobywania związków metali z rud zawierających głównie krzemiany, gdy odczynnikiem ługującym jest roztwór alkaliczny, który posiada zdolność rozpuszczania krzemionki.

Często stosowane w hydrometalurgii, a zwłaszcza przy ługowaniu związków miedzi cyjankowe stwarzają duże zagrożenie biologiczne i wymagają skomplikowanych technologii, związanych z zamkniętym obiegiem cyjanowodoru.

Sposób odzyskiwania miedzi i metali jej towarzyszących z rud siarczkowych lub ich koncentratów, osadów poflotacyjnych oraz z odpadów produkcyjnych w hutniczym przerobie miedzi, polegający na przeprowadzeniu trudno rozpuszczalnych minerałów tych metali przy użyciu układu ługującego do roztworu, według wynalazku polega na tym, że rozdrobnione, korzystnie do wielkości ziaren poniżej 0,1 mm rudy siarczkowe lub ich koncentraty, osady poflotacyjne, względnie odpady produkcyjne w hutniczym przerobie miedzi ługuje się mieszaniną rozpuszczalników organicznych, zawierającą pirydynę lub jej jedno metylowe pochodne i chloropochodne metanu, korzystnie o charakterze protycznym jak chloroform, a następnie oddziela się roztwór od zawiesiny i z fazy organicz-

nej wyodrębnia związki metali, z których wydziela się poszczególne metale znanymi sposobami np. elektrolitycznie, przy czym ługowanie korzystnie prowadzi się w temperaturze wrzenia rozpuszczalników, które ewentualnie zwraca się do procesu, korzystnie po uprzednim oczyszczeniu znanymi sposobami. Stosuje się osady poflotacyjne w postaci szlamów piaszczystych oraz szlamów ilastych.

Jako odpady produkcyjne w hutniczym przerobie miedzi stosuje się pyły szybkie z elektrofiltrów. Mieszanina ługująca zawiera od 5 do 90% chloropochodnej metanu.

Jako jedno metylowe pochodne pirydyny stosuje się α , β , γ — pikolinę.

Z fazy organicznej wyodrębnia się związki metali na drodze ekstrakcji wodą i/lub oddestylowania rozpuszczalnika.

Jak wykazały przeprowadzone przez nas badania, układ ługujący w postaci mieszaniny rozpuszczalników organicznych zawierającej pirydynę i jej jedno metylowe pochodne i chloropochodne metanu o charakterze protycznym wykazuje bardzo silne własności ługujące, które są następstwem oddziaływań o naturze wiązania wodorowego między drobiną koordynacyjnie związanej aminy a protonem cząstki rozpuszczalnika protycznego.

Oddzielanie to wzmacnia własności kompleksotwórcze pirydyny i jej jedno metylowych pochodnych w stosunku do jonów metali przejściowych dzięki zwiększeniu donacji wstecznej elektronów do jonu centralnego w kompleksie przechodzącym do fazy ciekłej. Jest to efekt nieoczekiwany, którego nie można było przewidzieć z góry, gdyż zjawisko powyższe nie było dotychczas znane, każdy zaś z rozpuszczalników układu ługującego z osobna nie posiada zdolności ługujących.

Dopiero zastosowanie pirydyny lub jej jedno metylowych pochodnych z chloropochodną metanu pozwoliło uzyskać efekt dobrego ługowania.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na możliwości wyeliminowania procesu wzbogacania rud lub innych surowców poddawanych ługowaniu, przeprowadzania już w temperaturze pokojowej do roztworu w fazie organicznej praktycznie nierozpuszczalnych minerałów metali bez obróbki wstępnej fazy stałej, jak prażenie, czy też działanie kwasami oraz innymi rozpuszczalnikami w warunkach podwyższonej temperatury i zwiększonego ciśnienia oraz uzysku cennych metali na każdym etapie prowadzonych dotychczas hutniczych procesów technologicznych.

Ponadto, ze względu na charakter chemiczny układu ługującego i środowisko niejonowe nie występuje zagrożenie korozyjne aparatury, zaś łatwość regeneracji rozpuszczalników umożliwia stosowanie proponowanego rozwiązania w obiegach zamkniętych. Zapewnia to efektywność ekonomiczną procesu ługowania.

Sposób odzyskiwania miedzi i metali jej towarzyszących według wynalazku ilustracją podane przykłady.

Przykład I. 5 kg rudy siarczkowej miedzi, zawierającej 2,28% wagowych miedzi, 1,34% wa-

gowych żelaza, 1,1% wagowych siarki, 0,026% wagowych srebra, 0,017% wagowych kobaltu, 0,012% wagowych niklu, 0,0044% wagowych molibdenu oraz 0,019% wagowych wanadu, rozdrobnia się do wielkości ziaren rzędu 0,08 mm oraz zalewa 25m³ mieszaniny pirydyny i chloroformu w stosunku objętościowym 50:50. Zawiesinę miesza się 6 godzin w temperaturze 20°C.

Powstałe kompleksy chlorkowo-pirydynowe miedzi i metali jej towarzyszących po przejściu do roztworu oddziela się od stałych zanieczyszczeń przez sączenie. Oddzieloną stałą pozostałość z ługowania przemywa się 5 dm³ wody, którą zużywa się do ekstrakcji soli miedzi zawartych w fazie organicznej.

Ekstrakcję prowadzi się sposobem trzystopniowym, zużywając łącznie 15 dm³ wody. Faza wodna oprócz soli metali zawiera również pewną ilość pirydyny, którą usuwa się na drodze dwustopniowej reekstrakcji przy użyciu chloroformu w ilości 5 dm³ na każdy stopień.

Fazę wodną po zakwaszeniu 0,1 dm³ stężonego kwasu siarkowego o gęstości 1,84 poddaje się elektrolizie przy napięciu 2,35 V, z użyciem nierozpuszczalnych anod wykonanych ze stopu ołowiu-antymonu. Katody wykonane są w postaci blach z miedzi elektrolizycznej. Proces prowadzi się przy katodowej gęstości prądu rzędu 160 A/m² i temperaturze elektrolitu 32°C. W wyniku elektrolizy otrzymuje się 86 g miedzi, co stanowi 95,5% wagowej zawartości miedzi w rudzie.

Przykład II. 10 kg rozdrobnionych szlamów piaszczystych o zawartości 0,2% wag. miedzi i zawartości wody nie większej niż 50% wag. zalewa się 50 dm³ mieszaniny pirydyny i chloroformu w stosunku objętościowym 20:80. Całość podgrzewa się do temperatury wrzenia około 72°C, utrzymując ją przez 60 minut, a następnie chłodzi i oddziela od stałych zanieczyszczeń przez sączenie. Oddzieloną stałą pozostałość z ługowania przemywa się wodą w ilości 10 dm³, którą zużywa się do ekstrakcji soli miedzi, zawartych w fazie organicznej.

Ekstrakcję prowadzi się sposobem trzystopniowym, zużywając łącznie 15 dm³ wody.

Następnie z fazy wodnej dwustopniowo ekstrahuje się pirydynę chloroformem w ilości łącznej 10 dm³, pozostałość zakwasza się 0,1 m³ stężonego kwasu siarkowego o gęstości 1,84 i poddaje elektrolizie, analogicznie jak w przykładzie I. Uzyskuje się 18,4 g miedzi, co stanowi 92% wagowej zawartości miedzi w szlamie. Fazę organiczną, pozostałą po ekstrakcji i reekstrakcji, po rozdestylowaniu zwraca się do procesu.

Przykład III. 500 g rudy siarczkowej, zawierającej między innymi 1,82% wagowych miedzi, po uprzednim rozdrobnieniu do wielkości ziaren rzędu 0,1 mm ługuje się przy użyciu 2,5 dm³ mieszaniny γ -pikoliny z chloroformem w stosunku objętościowym 40:60.

Proces prowadzi się przez 6 godzin w temperaturze 20°C, zużywając łącznie 1,5 dm³ wody a następnie odsąca się stałą pozostałość, którą przemywa się 0,5 dm³ wody zużywając ją do ekstrakcji otrzymanego roztworu. Po dwukrotnej ekstrakcji

γ -pikoliny chloroformem w ilości łącznej 0,5 dm³ roztwór zakwasza się kwasem siarkowym o gęstości 1,84 oraz poddaje elektrolizie w warunkach jak w przykładzie I. Uzyskuje się 8,05 g metalicznej miedzi, co stanowi 88,5% miedzi zawartej w rudzie.

Przykład IV. 50 g rudy siarczkowej zawierającej 1,80% miedzi poddaje się ługowaniu w sposób opisany w przykładzie I używając jako czynnika ługującego 0,3 dm³ mieszaniny α -pikoliny i chloroformu w stosunku objętościowym 50:50. Po zakończeniu procesu, przeprowadzonego tak jak w przykładzie I, wydzielono 0,740 g miedzi, co stanowi 82,2% miedzi zawartej w rudzie.

Przykład V. Proces taki jak opisano w przykładach I i IV przeprowadzono przy użyciu mieszaniny pirydyny i czterochloru węgla w stosunku objętościowym 50:50. Z 50 g rudy wydzielono 0,851 g miedzi, co oznacza stopień odzysku 94,6%.

Przykład VI. 100 g rudy siarczkowej miedzi, takiej jak w przykładzie I, poddaje się ługowaniu w sposób opisany jak w przykładzie I przy użyciu mieszaniny ługującej 0,5 dm³ roztworu β -pikoliny i chloroformu w stosunku objętościowym 50:50. Z uzyskanego roztworu po przeprowadzeniu ekstrakcji wodą w proporcjach jak w przykładzie I, oraz przeprowadzeniu elektrolizy otrzymano 0,37 g metalicznej miedzi, co odpowiada stopniowi odzysku 20,6%.

Przykład VII. 100 g rudy siarczkowej zawierającej m.in. 3,24% miedzi, po uprzednim rozdrobnieniu do ziaren mniejszych niż 0,1 mm ługuje się przy użyciu 0,5 dm³ mieszaniny pirydyny i chlorku metylenu w stosunku objętościowym 50:50 w sposób opisany w przykładzie I. W wyniku elektrolizy otrzymano 0,91 g miedzi metalicznej, co stanowi 28,1% miedzi zawartej w rudzie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania miedzi i metali jej towarzyszących z rud siarczkowych lub ich koncentratów, osadów poflotacyjnych oraz z odpadów produkcyjnych w hutniczym przerobie rud miedzi, polegający na przeprowadzeniu do fazy ciekłej trudnorozpuszczalnych minerałów tych metali przy pomocy układu ługującego, **znamienny tym**, że rozdrobnione korzystnie do wielkości ziaren poniżej 0,1 mm rudy siarczkowe lub ich koncentraty, osady poflotacyjne względnie odpady produkcyjne w hutniczym przerobie miedzi ługuje się mieszaniną rozpuszczalników organicznych zawierającą pirydynę lub jej jedno metylowe pochodne i chloropochodne metanu, korzystnie o charakterze protocznym jak chloroform a następnie oddziela się roztwór od zawiesiny i z fazy organicznej wyodrębnia związki metali, z których wydziela się poszczególne metale znanymi sposobami, korzystnie elektrolitycznie, przy czym ługowanie korzystnie prowadzi się w temperaturze wrzenia rozpuszczalników, które ewentualnie zwraca się do procesu, korzystnie po uprzednim oczyszczeniu znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się osady poflotacyjne w postaci szlamów piaszczystych oraz szlamów ilastych.

7

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako odpady produkcyjne w hutniczym przerobie miedzi stosuje się pyły szybowe z elektrofiltrów.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanina ługująca zawiera od 5 do 90% objętościowych chloropochodnej metanu.

8

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako jedno metylowe pochodne pirydyny stosuje się α , β , γ -pikolinę.

5 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z fazy organicznej wyodrębnia się związki metali na drodze ekstrakcji i/lub destylacji.