

Artur JAKUBIAK*, Jan SZYMANOWSKI*

ROZWÓJ METOD EKSTRAKCJI MIEDZI Z ROZTWORÓW CHLORKOWYCH

Omówiono rozwój hydrometalurgicznych metod otrzymywania miedzi ze szczególnym uwzględnieniem ługowania chlorkowego rud siarczkowych tego metalu oraz dalszego przerobu uzyskanych roztworów. Miedź najlepszej jakości otrzymuje się w wyniku stosowania po etapie ługowania selektywnej ekstrakcji tego metalu. Wykazano przewagę ekstrakcji z roztworów chlorkowych nad ekstrakcją z roztworów siarczanowych oraz omówiono stosowane ekstrahenty. Szczegółowo opisano proces CUPREX opracowany i wdrożony przez brytyjską firmę ICI.

1. WSTĘP

Obecnie działa w świecie około 30 instalacji o zdolności produkcyjnej miedzi katodowej od 5 do 100 tys. ton/rok, w których przepływy fazy wodnej dochodzą do 3000 m³/h, a powierzchnia zajmowana do 50 tys. m² (Szymanowski 1990, 1993). Ocenia się, że metodami hydrometalurgicznymi produkuje się na świecie około 10% miedzi (w USA 25%) (Dutrizac 1992).

Jedną z najbardziej dotychczas rozpowszechnionych, a zarazem najlepiej opanowanych, metod hydrometalurgicznych stosowanych do produkcji miedzi jest ekstrakcja hydroksyoksymami. Zdolności produkcyjne instalacji działających w USA i Meksyku wynoszą ok. 300 tys. t/rok miedzi, a największa instalacja na świecie Nchanga Consolidated Mines w Zambii, po ostatniej modernizacji, produkuje 100 tys. t/rok miedzi katodowej. W procesach tych są przetwarzane rudy tlenkowe wydobywane odkrywkowo (USA), zhałdowane odpady poflotacyjne (Zambia), a także wody kopalniane (Peru). Tylko w niewielkiej ilości przerabiane są rudy siarczkowe. Wynika to z ograniczenia ekstrakcji do kwaśnych roztworów siarczanowych (Szymanowski 1988, 1990).

Miedź występuje jednak głównie w formie rud siarczkowych, przerabianych metodami pirometalurgicznymi, które są wciąż jeszcze najlepsze i najbardziej ekonomiczne. Hydrometalurgiczny przerób tych kruszców jest możliwy przede wszystkim w układach chlorkowych. Ługowanie chlorkowe rud siarczkowych jest znane od około stu lat i uznawane za proces bardzo efektywny, dzięki któremu uzyskuje się stężone roztwory, dogodne do dalszego przerobu. Ograniczenie zastosowania, wynikające z silnych właściwości korozyjnych układów chlorkowych, na skutek możliwości stosowania

* Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska

szerokiej gamy wykładzin polimerycznych straciło obecnie znaczenie i od blisko 20 lat obserwuje się wciąż rosnące zainteresowanie hydrometalurgią chlorkową.

2. ŁUGOWANIE RUD SIARCZKOWYCH

Wśród procesów ługowania kruszców siarczkowych można zasadniczo wyróżnić, w zależności od stosowanego czynnika ługującego:

- procesy, w których stosuje się chlorek żelaza(III),
- procesy, w których stosuje się chlorek miedzi(II),
- procesy kombinowane.

Dwa pierwsze wzbudzają duże zainteresowanie jako odpowiednie do przerobu siarczkowych koncentratów miedzi, cynku i ołowiu.

Skład chemiczny ługowanych kruszców jest różny w zależności od rodzaju rudy i miejsca jej występowania. Z reguły są to rudy złożone o składzie zbliżonym do rudy Cayeli (tabela 1).

Tabela 1. Skład chemiczny i mineralogiczny rudy Cayeli (Guy i inni 1983)

Pierwiastek	%	Minerał	%
Miedź	14,40	galena, PbS	0,80
Żelazo	24,60	sfaleryt, ZnS	14,60
Cynk	9,80	chalkopiryt, CuFeS ₂	37,60
Ołów	0,70	bornit, Cu ₃ FeS ₄	2,20
Siarka	36,40	piryt	27,70
Arsen	0,28	Ogółem w powyższych minerałach zawartość siarki wynosi 33,4 % wagowych	
Antymon	0,05		
Selen	0,21		
Tellur	0,07		
Srebro	0,03		
Rtęć	0,007		
Złoto	0,0002		
Ogółem	86,40		

Do szczególnie istotnych zalet układów chlorkowych, stosowanych do ługowania kruszców siarczkowych i uzyskiwania metali, należą:

- bardzo wysokie współczynniki aktywności w roztworach stężonych,
- silne właściwości kompleksujące w stosunku do pewnych jonów metali w roztworach,

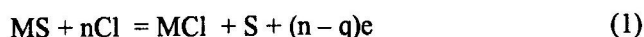
c) duża rozpuszczalność chlorków metali, w tym nawet ołowiu,
 d) duże szybkości reakcji ługowania w porównaniu z układami siarczanowymi, co zapobiega budowaniu kosztownych instalacji ługowania wysokociśnieniowego i wysokotemperaturowego,

e) potencjał utleniający chlorkowych układów ługujących powodujący powstawanie siarki elementarnej jako głównego produktu ubocznego. Jest to postać siarki o wiele mniej szkodliwa dla środowiska naturalnego niż SO_2 z procesów pirometalurgicznych lub siarczany z hydrometalurgii ciśnieniowej,

f) wysoka odwracalność reakcji elektrodowych.

Jonowe współczynniki aktywności przekraczają 1 w około 2N roztworze soli chlorkowej i zbliżają się do 50 w nasyconym HCl. W 10N HCl $\log \gamma_{\pm} = 10$, co termodynamicznie odpowiada pH 2 i aktywności Cl^- 100 M. Oczywiście sole, szczególnie CaCl_2 i MgCl_2 , wzmagają aktywność HCl, np. 2N HCl w obecności 4N CaCl_2 osiąga silnie ujemne wartości pH i wyższe współczynniki aktywności (Peters 1977). Stwarza to warunki do rozkładu minerałów siarczkowych, jak NiS, Ni_3S_2 , ZnS, FeS, PbS itd. z wydzieleniem H_2S .

Zdolność kompleksująca jonów chlorkowych uwidacznia się szczególnie w przypadku Cu(I), Ag(I), Au(I), Au(III) i Pb(II). Wpływa ona dodatnio na możliwość dekompozycji kruszców siarczkowych przez HCl, obniżając potencjał ich utleniania



$$E = E^0 - [2,3RT/(n - q)] - n \log a_{\text{Cl}^-} - \log a_{\text{MCl}_n^q} \quad (2)$$

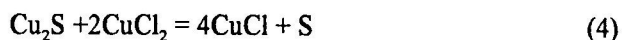
Przy stężeniu 10N Cl ($\gamma_{\pm} = 10$) wyrażenie zawierające a_{Cl^-} , w wzorze (2), obniża potencjał o 0,12 V, w stosunku do wartości standardowej, dla siarczku metalu jednowartościowego. W rezultacie ulega zwiększeniu termodynamiczna podatność na przejście Cu(II) i Fe(III) z kruszców siarczkowych do roztworu ługującego. Efekt ten jest tak duży, że przenoszone jest do silnych roztworów chlorkowych (jako AuCl_2^-) nawet złoto (Peters 1977).

Sole chlorkowe są bardziej rozpuszczalne niż ich siarczanowe odpowiedniki (np.: Fe(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II)). Umożliwia to uzyskiwanie roztworów o wyższym stężeniu metalu, jak i wyższych współczynników wymiany masy. Praktyczną tego konsekwencją jest możliwość budowania mniejszych instalacji niż w przypadku procesów siarczanowych.

W reakcjach elektrochemicznych roztwory chlorkowe powodują znacznie mniejszą polaryzację aktywacyjną niż roztwory siarczanowe. Uwidacznia się to szczególnie w przypadku anodowego wydzielania chloru w porównaniu z tlenem, lecz także dla reakcji katodowych, gdyż jony chlorkowe zdają się pośredniczyć w przestrzeni katodowej, obniżając potencjały aktywacji. Odwracalność reakcji elektrochemicznych umożliwia duże szybkości ługowania, gdyż jej mechanizm opiera się na tworzeniu lokalnych ogniw elektrochemicznych.

Ługowanie chlorkiem miedzi(II)

Jon miedzi(II) chętnie przyjmuje elektron, działając jako czynnik utleniający. Produkt reakcji – jon miedzi(I) – jest stabilizowany przez tworzące się chlorokompleksy do tego stopnia, że jest możliwe niemal całkowite przereagowanie jonów miedzi(II). Ługowanie rudy zachodzi we względnie łagodnych warunkach pod ciśnieniem atmosferycznym

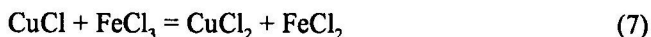


Dla powyższych reakcji występują czasami odstępstwa od stechiometrii, spowodowane tworzeniem się kompleksów chlorkowych oraz chemizmem powstawania siarki elementarnej. Podczas 4–6-godzinnego ługowania chalkopirytu 99% miedzi przechodzi do roztworu (Langer i inni 1977). Ługowanie prowadzi się roztworem chlorku miedzi(II) o stężeniu 77–115 g · dm⁻³ z dodatkiem 1 M HCl. Obecność w układzie kwasu solnego jest niezbędna do zapewnienia rozpuszczalności żelaza (Guy i inni 1983). W niektórych procesach ługowania złomu, jako czynnika solubilizującego dodaje się do układu wodorotlenku sodowego (Langer i inni 1977). Proces taki ma między innymi zastosowanie do odzyskiwania miedzi ze złomu, przede wszystkim z żółtego mosiądzu (Langer i inni 1976).

Możliwa jest bezpośrednia elektroliza roztworu chlorku miedzi(I), w wyniku której miedź osadza się na katodzie, roztwór ługujący zaś regeneruje się jednocześnie na anodzie (Mitter i inni 1961). Ponieważ reakcje elektrodowe powodują w tym przypadku przeniesienie tylko jednego elektronu, zużycie energii wynosi 0,5 kW · h/kg miedzi wobec 2 kW · h/kg miedzi w przypadku konwencjonalnej elektrolizy z roztworów siarczanowych (Guy i inni 1983).

Ługowanie chlorkiem żelaza(III)

Ługowanie rudy chlorkiem żelaza(III) prowadzi się zwykle w dwustopniowej baterii przeciwprądowej. Stosując roztwór chlorku żelaza o stężeniu 50–200 g · dm⁻³ możemy uzyskać 99% wyługowania miedzi. Tak wysoki stopień wyługowania uzyskuje się w temperaturze około 105 °C (w pobliżu temperatury wrzenia medium ługującego) w przeciągu 8 godzin (Dutrizac 1992). Reakcje zachodzące podczas tego procesu można przedstawić następującymi równaniami:



Przy nadmiarze chlorku żelaza(III) w układzie faworyzowane jest powstawanie CuCl₂ i FeCl₂, jakkolwiek oczywiście ustala się równowaga pomiędzy różnymi związkami (McDonald 1984). Energia aktywacji tego procesu wynosi 69 kJ/mol, a jego szybkość wzrasta znacząco, gdy stosuje się dodatek NaCl w zakresie od 0 do 2 M

(Majima i inni 1985). Zużyty roztwór ługujący po wydzieleniu z niego miedzi regeneruje się pod ciśnieniem w temperaturze 135–165 °C, a nadmiar żelaza strąca się w postaci Fe_2O_3 (Dutrizac 1992).

3. HYDROMETALURGICZNE PROCESY CHLORKOWE DO PRODUKCJI MIEDZI

Edmiston (1984) opisuje dwanaście procesów chlorkowych stosowanych do otrzymywania miedzi, które wyszły poza stadium badań laboratoryjnych. W dziewięciu z nich miedź uzyskuje się elektrolitycznie (tab. 2).

Tabela 2. Procesy hydrometalurgiczne proponowane do przerobu koncentratów kruszców siarczkowych po uprzednim ługowaniu chlorkowym
(Szymanowski 1988, 1990)

Proces	Zastosowanie ekstrakcji	Rodzaj roztworu do elektrolizy	Czystość miedzi
BHAS	tak	siarczanowy	dobra
Canmet	tak	siarczanowy	dobra
Minemet	tak	siarczanowy	dobra
Recherche	tak	siarczanowy	dobra
Phelps Dod	tak	siarczanowy	dobra
CLEAR	nie	chlorkowy	zła
Dextec	nie	chlorkowy	zła
USBM	nie	chlorkowy	zła
Elkem	nie	chlorkowy	zła
ICI-Elkem	tak	chlorkowy	dobra

We wszystkich wymienionych procesach w pierwszym etapie poddawano ługowaniu koncentrat miedziowy o składzie zbliżonym do podanego w tab. 3. Jako roztworów ługujących używano chlorku żelaza(III), chlorku miedzi(II) lub ich mieszaniny, z dodatkiem chlorku sodu lub chlorku potasu w celu poprawienia szybkości procesu.

Tabela 3. Skład mineralogiczny koncentratu miedziowego
(Szymanowski 1990)

Minerał	Wzór chemiczny	Zawartość, %
Chalkopiryt	CuFeS_2	24–28
Chalkozyn	Cu_2S	12–13
Piryt	FeS_2	54–56
Blenda cynkowa	ZnS	3
Galena	PbS	0,29
Argentyt	Ag_2S	0,005
Inne	–	3,0–3,3

W procesach, w których stosowano elektrolizę bez wcześniejszego etapu ekstrakcji, tak dobierano stężenia czynnika ługującego, aby wylugowana miedź była obecna w roztworze jako CuCl . Wydzielenie metalicznej miedzi polegało na krystalizacji i redukcji wodorem powstałego CuCl (procesy Cominco i Cymet) (Milner i inni 1974; Kreusi, Goens 1975) lub też jego elektrolizie (proces CLEAR) (Atwood, Curtis 1974). Miedź uzyskiwana w tego typu procesach miała jednak niską jakość ze względu na dużą zawartość srebra, co w poważnym stopniu obniżało jej własności fizyczne. Srebro przechodzi wraz z miedzią do roztworu na etapie ługowania i wszelkie próby jego selektywnego usunięcia nie dały oczekiwanych rezultatów. Dlatego też stało się konieczne prowadzenie rafinacji ogniowej lub elektorafinacji, co w oczywisty sposób podnosiło koszty procesu. W tej sytuacji tylko proces CLEAR, rozwinięty przez Duval Corporation, doczekał się realizacji przemysłowej. Instalacja produkująca 100 ton miedzi dziennie została uruchomiona w 1976 r. w Arizonie. Koszty procesu, 0,6 US \$/kg miedzi, stały się konkurencyjne w stosunku do kosztów metod ogniowych lokalnych producentów. Instalacja została zamknięta w 1982 r., głównie ze względu na znaczny spadek cen miedzi. W tym samym roku zamknięto też instalacje pilotową realizującą proces Cymet (Cyprus Metallurgical Corporation), przerabiającą 20 ton koncentratu chalkopirytu dziennie (Dutrizac 1992). Zasadniczy problem związany z niską jakością otrzymywanej miedzi został rozwiązany w procesach, w których jest stosowany po etapie ługowania proces selektywnej ekstrakcji miedzi. Do ługowania używano nadmiaru FeCl_3 , co powoduje, że w ługu obecna jest miedź głównie w formie Cu^{2+} . Ekstrakcję prowadzono hydroksyoksymami (np. LIX-65N), a reekstrakcję kwasem siarkowym, uzyskano roztwory CuSO_4 , które następnie poddawano elektrolizie. Zasadniczą wadą ekstrakcji przy użyciu hydroksyoksymów jest konieczność ścisłej kontroli pH i neutralizacji pomiędzy stopniami, a także stosowanie dużych przepływów fazy wodnej, ze względu na ograniczenie procesu do roztworów rozcieńczonych $1\text{--}7 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ miedzi. Uniknięcie tych problemów umożliwia ekstrakcja z roztworów chlorkowych ekstrahentami niechelującymi działającymi według mechanizmu solwatacyjnego. Ekstrahenty tego typu znalazły zastosowanie w opracowanym i wdrożonym do stadium instalacji pilotowej procesie CUPREX.

4. PROCES CUPREX

W procesie tym używa się ekstrahenta ACORGA CLX-50 brytyjskiej firmy ICI (znanego wcześniej jako DS 5443), w którym substancję czynną stanowi najprawdopodobniej ester izodecylowy kwasu 3,5-dikarboksypirydynowego (Soldenhoff 1987). Po zastosowaniu go można otrzymać czyste roztwory chlorku miedzi(II) z bardzo zanieczyszczonych, stężonych (ok. $45 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ miedzi) roztworów po ługowaniu chlorkowym. Te korzystne właściwości zostały potwierdzone w procesie ICI-Elkem (Danielsen i inni 1983).

Koncentrat ługowany jest chlorkiem żelaza(III) pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 95 °C. Stopień wylugowania miedzi wynosi 95%, a srebra 80%. Stała pozostałość zawiera skalę płonną, piryt i ok. 65% siarki, która może być odzyskiwana. Po usunięciu siarki można też odzyskiwać molibden i złoto. Roztwór po ługowaniu, zawierający miedź, żelazo oraz małe ilości innych metali, głównie cynku, ołowiu i srebra, kierowany jest do ekstrakcji. Kontaktuje się go w temperaturze otoczenia z roztworem ekstrahenta w nafcie. Miedź jest selektywnie przenoszona do fazy organicznej i po trzech stopniach ekstrakcji jej stężenie w fazie wodnej spada poniżej $0,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Obciążona faza organiczna jest przemywana zużytym anolitem w celu odmycia śladów zanieczyszczeń, a następnie reekstrahowana w temperaturze 65 °C wodą. W efekcie, po trzech stopniach reekstrakcji otrzymuje się wodny roztwór zawierający $90 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ miedzi. Zawartość jonów chlorkowych w reekstrakcie podnosi się przez dodatek chlorku sodu w celu polepszenia przewodnictwa oraz zapobieżenia wytrącaniu chlorku miedzi. Roztwór ten jest następnie kierowany do przestrzeni katodowej elektrolizera z przegrodą membranową METCLOR, gdzie w wyniku procesu elektrodowego otrzymuje się granulki metalicznej miedzi. Zużyty katolit zawierający jony miedzi(I) i miedzi(II) oraz chlorek sodu jest poddawany w procesie reformingu utlenianiu Cu(I) do Cu(II) za pomocą chloru powstającego w przestrzeni anodowej elektrolizera. Następnie roztwór ten kontaktuje się z fazą organiczną, idącą z segmentu reekstrakcji (stosunek fazy organicznej do wodnej 8:1), w wyniku czego stężenie miedzi w wyczerpanym katolicie spada do ok. $0,1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tak uzyskany roztwór stosuje się jako anolit w przestrzeni anodowej elektrolizera. Częściowo naładowana faza organiczna jest kierowana do etapu zasadniczej ekstrakcji. Nadmiar żelaza w rafinacji z głównej pętli ekstrakcyjnej jest usuwany jako geotyt w segmencie utleniania ciśnieniowego, co częściowo regeneruje roztwór ługujący



Pozostała część roztworu ługującego regenerowana jest przy użyciu chloru pochodzącego z etapu elektrolizy



Całe srebro zawarte w koncentracie poddawany ługowaniu znajduje się w rafinacji i może być następnie odzyskiwane przez cementację cynkiem (Dalton i inni 1987).

5. EKSTRAKCYJA MIEDZI Z ROZTWORÓW CHLORKOWYCH

Ekstrakcja miedzi z roztworów chlorkowych, powstających podczas hydrometalurgicznego przerobu rud siarczkowych miedzi, wykazuje wiele zalet w porównaniu z ekstrakcją tego metalu z roztworów siarczanowych. Roztwór chlorkowy po ługowaniu

zawiera 5–10 razy więcej miedzi w porównaniu do uzyskiwanego po ługowaniu rud tlenkowych kwasem siarkowym. Zmniejsza to odpowiednio przepływy fazy wodnej, a równocześnie koszty operacyjne procesu, powodując, że ekstrakcja z takich roztworów wydaje się bardziej atrakcyjna technologicznie od ekstrakcji z rozcieńczonych roztworów siarczanowych.

Ekstrakcja miedzi z roztworów chlorkowych hydroksyoksymami

Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami zachodzi z roztworów chlorkowych łatwiej, przy niższym pH i w większym stopniu, niż z roztworów siarczanowych (Eccles i inni 1976; Christie i inni 1976; Cognet i inni 1976).

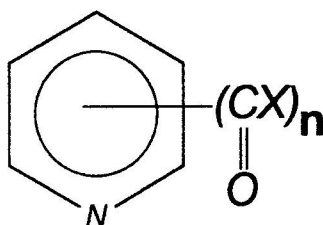
W układach chlorkowych izotermie ekstrakcji są bardziej strome w porównaniu do układów siarczanowych i już przy pH 1 można uzyskać względnie wysokie naładowanie fazy organicznej rzędu $5\text{--}6\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cu(II) w 20% obj. roztworze LIX 64N w nafcie. Porównywalne naładowanie fazy organicznej przy ekstrakcji z układów siarczanowych uzyskuje się przy pH ok. 2. W wyniku stromego przebiegu izoterm ekstrakcji w obszarze niskich stężeń miedzi, za pomocą ekstrakcji z roztworów chlorkowych można uzyskać pełniejsze wyekstrahowanie tego metalu niż w przypadku ekstrakcji z roztworów siarczanowych. Stężenie miedzi w rafinacie może być rzędu $0,02\text{--}0,15\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Analogiczna sytuacja występuje w przypadku ekstrakcji miedzi ekstrahentami Acorga P 5100, P 5300 i SME 529.

Ekstrakcja miedzi zależy jednak w sposób istotny od stężenia jonów chlorkowych i maleje w miarę wzrostu tego stężenia, co wynika z powstawania odpowiednich chlorokompleksów. Dlatego też przy wyższych stężeniach jonów chlorkowych w przypadku ekstrakcji hydroksyoksymami zanika przewaga tego układu nad układem siarczanowym. Z układów chlorkowych także łatwiej ekstrahowane jest żelazo. W efekcie pogarsza się selektywność ekstrakcji miedzi. Zależy ona od stężenia jonów chlorkowych oraz pH roztworu wodnego. Proces przy użyciu handlowych ekstrahentów przebiega szybko i po 1 minucie kontaktu faz uzyskuje się stan zbliżony do równowagi.

Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami z roztworów chlorkowych wykazuje więc wiele zalet w porównaniu z ekstrakcją z roztworów siarczanowych. Należą do nich korzystniejsze położenie stanu równowagi oraz większa szybkość procesu. Do wad natomiast zaliczyć należy obniżenie selektywności. Ekstrakcja z roztworów chlorkowych hydroksyoksymami nie rozwiązuje przy tym zasadniczego problemu wynikającego z odwracalności procesu spowodowanej wydzielaniem się kwasu w trakcie jego przebiegu. W trakcie ekstrakcji przy dużym stężeniu miedzi równym kilkadziesiąt $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, następuje tak silne zakwaszenie fazy wodnej, że konieczne jest jej neutralizowanie. Zmienia to ekonomikę procesu i utrudnia jego realizację.

Ekstrakcja miedzi z roztworów chlorkowych ekstrahentami solwatującymi

Firma ICI w swych patentach (Dalton i inni 1982; Duggan 1984; Anderson i inni 1985) proponuje do ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych hydrofobowe pochodne pirydyny o ogólnym wzorze :



gdzie:

$X = OR^1$ lub $X = NR^2R^3$,

$n = 1, 2, 3$.

R^1 jest grupą węglowodorową zawierającą 5–36 atomów węgla, natomiast R^2 i R^3 są atomami wodoru lub grupami węglowodorowymi o łącznej zawartości od 5 do 36 atomów węgla.

W patentach tych opisano: estry oraz amidy kwasu nikotynowego (3-karboksypirydynowego), izonikotynowego (4-karboksypirydynowego), pikolinowego (2-karboksypirydynowego), diestry i diamidy kwasu 2,4-dikarboksypirydynowego, 2,5-dikarboksypirydynowego, 3,5-dikarboksypirydynowego oraz triestry i triamidy kwasu 2,4,6-trikarboksypirydynowego.

Niezmiennie pożądaną właściwością tych ekstrahentów jest selektywność ekstrakcji miedzi, przede wszystkim wobec żelaza i srebra. Istotne jest także, aby nie zachodziło protonowanie odczynnika ekstrakcyjnego przez kwaśny roztwór ługujący. Protonowanie nie tylko przenosi HCl do fazy organicznej, powodując niepożądany wzrost stężenia jonów chlorkowych w reekstrakcie, lecz także powoduje obniżenie selektywności wobec srebra i śladowych ilości innych składników jak antymon i bizmut.

Proces ekstrakcji i reekstrakcji można opisać następującym uproszczonym równaniem



W podobnych warunkach mogą tworzyć się inne połączenia typu kompleksów oligomerycznych. Jest to zjawisko niepożądane, gdyż na skutek słabej rozpuszczalności tych kompleksów w fazie organicznej zmniejsza się wydajność ekstrakcji. Miedź może być reekstrahowana z fazy organicznej przez wodę lub roztwór o mniejszej zawartości jonów chlorkowych.

„Silne” ekstrahenty (np. nikotynian izooktadecylu) są zdolne do ekstrakcji dużych ilości miedzi z roztworów o względnie niskim stężeniu jonów chlorkowych (3,7 M), lecz mają tendencję do niepożądanego protonowania i przenoszenia kwasu dla wyższych zawartości jonów chlorkowych i kwasu. Z drugiej strony „słabe” ekstrahenty (np. ester dinonylowy kwasu 2,4-dikarboksypirydynowego) przenoszą tylko niewielkie ilości HCl, nawet z roztworów o dużym stężeniu jonów chlorkowych i kwasu (odpowiednio 10,7 i 1 M).

Uzyskane przez nas wyniki badań pozwoliły na opracowanie metodyki badania ekstrakcji z roztworów chlorkowych umożliwiającej fizykochemiczną interpretację

wyników eksperymentalnych, co w konsekwencji umożliwiło sformułowanie pełnego modelu chemicznego ekstrakcji oraz określenie wpływu struktury ekstrahentów pirydynowych na ich właściwości ekstrakcyjne w układach o stałej i zmiennej aktywności wody (Szymanowski 1993; Cote 1994).

LITERATURA

- ANDERSON E., BOE G.H. (1985), *Hydrometallurgical extraction of copper from sulphide-containing material*, U.S. Pat. 4 552 632.
- ATWOOD G.E., CURTIS C.H. (1974), *Hydrometallurgical process for the production of copper.*, US Pat. 3 785 944.
- CHRISTIE P.G., LAKSHMANAN V.I., LAWSON G.J. (1976), *The behaviour of LLX 63 in the extraction of Cu(II) and Fe(III) from chloride media*, Hydrometallurgy, 2, s. 105–15.
- COGNET M.C., VAISSIERE G.V., RENON H. (1976), *Copper extraction by LIX 64N: comparison of chloride and sulfate solutions according to pH and acid concentration*. Hydrometallurgy, 2, s. 265–74.
- COTE G., JAKUBIAK A., SZYMANOWSKI J., BAUER D., MOKILI B., POITRENAUD C. (1994), *Modelling of extraction equilibrium for copper(II) extraction by pyridinecarboxylic acid esters from concentrated chloride solutions at constant activity of water and constant total concentration of ionic or molecular species dissolved in aqueous solution*, Solvent Extr. Ion Exch., 12(1), s. 99–120.
- DALTON R.F., PRICE R., QUAN P.M., STEWARD D. (1982), *Extraction of metal values*. Eur. Pat. 57 797.
- DALTON R.F., PRICE R., HERMANA E., HOFFMANN B. (1987), *The CUPREX process – a new chloride-based hydrometallurgical process for the recovery of copper from sulphidic ores*, in: Separation process in hydrometallurgy, ed. Davies G.A., SCI/Ellis Horwood, Chichester, s. 466–476.
- DANIELSEN T., BOE G.H., FINNE P.M., TOWNSON B. (1983), *Extraction of cupric chloride from iron leach liquors*. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, s. 536.
- DUGGAN P.J. (1984), *Solvent extraction of copper(I) ions from aqueous solutions*, Brit. Pat. 2 122 592.
- DUGGAN P.J. (1984), *Solvent extraction of cuprous ions from aqueous solutions*, Brit. Pat. 2 122 593.
- DUTRIZAC J.E. (1992), *The leaching of sulphide minerals in chloride media*. Hydrometallurgy 29, 1–45.5.
- ECCLES H., LAWSON G.J., RAWLENCE D.J. (1976), *The extraction of copper(II) and iron(III) from chloride and sulphate solutions with LIX 64N in kerosene*. Hydrometallurgy, s. 349–359.
- EDMISTON K.J. (1984), Annual Meeting SME-AIME, Los Angeles, preprint, s. 84–114.
- GUY S., BROADBENT C.B., LAWSON G.J., JACSON J.D.J. (1983), *Cupric chloride leaching of a complex copper/zinc/lead ore*. Hydrometallurgy, 10, s. 243–255.
- KRUESI P.R., GOENS D.N. (1975), *Recovery of copper from its sulphide ores*. US Pat. 3 901 776.
- LANGER S.H., KAUN T.D., NAMETZ M.A. (1976), J. of Metals; July, s. 9–14.
- LANGER S.H., NAMETZ M.A., KAUN T.D., ANDERSON J.H. (1977), *The cupric chloride hydrometallurgical process for copper recovery from scrap and ore*. An International Symposium organized by Benelux Metallurgie Chloride Hydrometallurgy, Universite Libre der Bruxelles, Bruxelles, s. 13–15.

- MAJIMA H., AWAKURA Y., HIRATO T., TANAKA T. (1985), *The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulphate solutions*. Can. Metall. Q. 24, s. 283–291.
- McDONALD G.W., UDOVIC T.J., DUMESIC J.A., LANGER S.H. (1984), *Equilibria associated with cupric chloride leaching of chalcopyrite concentrates*. Hydrometallurgy, 13, s. 125–135.
- MILNER E.F.G., PETERS E., SWINKLES G.M., VIZSOLYI A.I. (1974), *Copper hydrometallurgy*. US Pat. 3 798 026.
- MITTER G.C., BOSE B.K., DIGHE S.G., GOKHALE Y.W., CHOUNDHURY B.P. (1961), *Electrowinning of copper from cuprous chloride*. J. Sci. Ind. Res., D20, s. 114–116.
- PETERS E. (1977), *Applications of Chloride Hydrometallurgy to Treatment of Sulphide Minerals*; An International Symposium organized by Benelux Metallurgie Chloride Hydrometallurgy, Université Libre der Bruxelles, Bruxelles, 1–2.
- SOLDENHOFF K.H. (1987), *Solvent extraction of copper(II) from chloride solutions by some pyridine carboxylate esters*. Solvent Extr. Ion Exch. 5, s. 833–851.
- SZYMANOWSKI J. (1985), *Rozwój hydrometalurgii miedzi z zastosowaniem ekstrakcji*. Wykłady zaproszone dorocznego zjazdu PTChem i SITPChem., Poznań, s. 48–70.
- SZYMANOWSKI J. (1988), *Czy w przededniu hydrometalurgicznego przerobu siarczkowych rud miedzi?* Rudy Metale, 5, s. 186–189.
- SZYMANOWSKI J. (1990), *Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami*, Poznań, PWN, ss. 304.
- SZYMANOWSKI J. (1993), *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, s. 430.
- SZYMANOWSKI J., JAKUBIAK A., COTE G., BAUER D., BEGER J. (1993), *Synthesis and extraction properties of pyridinecarboxylic acid esters*, Solvent Extraction in Process Industries, ed. D.H. Logsdail, M.J. Slater, London, Elsevier, s. 1311–1318.

Jakubiak A., Szymanowski J., (1994). The development of methods of copper extraction from chloride solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 113–123 (Polish text)

The success of the hydrometallurgical technique using extraction of copper with hydroxyoximes in the processing of oxide ores and various wastes has induced interest in applying this technology for copper recovery from other raw materials, including sulphide ores, constituting the principal raw material for copper production.

The present study aims at demonstrating the development on applying those methods to recovery of copper from chloride solutions, which are the results of chloride leaching of various raw materials.