

Stanisława SANAK-RYDLEWSKA  
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków  
Tadeusz BIESZCZAD  
Uniwersytet Jagielloński, Kraków

## ŁUGOWANIE CYKLICZNE OŁOWIU Z KONCENTRATU MIEDZIOWEGO ZA POMOCĄ OCTANU AMONU

**Streszczenie.** W artykule zamieszczono wyniki badań ługowania koncentratu miedziowego roztworem octanu amonu z jego trzykrotnym wykorzystaniem. Określono warunki procesu, w których otrzymano koncentrat zawierający około 0,8 % Pb.

## CYCLIC LEACHING OF LEAD FROM COPPER CONCENTRATE WITH AMMONIUM ACETATE

**Summary.** This brief presents results of studies of leaching of copper concentrate with triple use of ammonium acetate solution. Conditions were defined in which the concentrate containing circa 0,8 % Pb was received.

### 1. Wprowadzenie

W przeróbce pirometalurgicznej koncentratów miedziowych dużym problemem jest wysoka zawartość ołowiu w koncentracie, dochodząca do 2.5 %. Właściwości fizykochemiczne związków ołowiu powodują, że jego koncentracja ma miejsce przede wszystkim w ubocznych produktach procesów ogniowych, takich jak: pyły i szlamy powstające w procesie odpylania gazów hutniczych. Rozwiązanie problemu ołowiu występującego przy produkcji miedzi poszło w dwóch kierunkach: skutecznego wylapywania odpadów ołowionośnych w pirometalurgicznym procesie otrzymywania surowej miedzi i następnie dalszych ich przeróbek w celu odzyskania metalicznego ołowiu oraz w kierunku obniżenia zawartości ołowiu w koncentracie miedziowym (najczęściej metodami

hydrometalurgicznymi). Obniżenie zawartości ołowiu w koncentracie poniżej 1 % jest możliwe na drodze selektywnego ługowania stężonymi roztworami octanu amonowego, w wyniku którego otrzymuje się koncentrat o obniżonej zawartości ołowiu, ale również roztwór potrawienny zawierający znaczne ilości jonów miedzi i ołowiu [1,2].

Przy wyborze octanu amonu, jako czynnika ługującego, kierowano się przesłankami literaturowymi dotyczącymi selektywnego jego działania na minerały ołowiu [3, 4].

Na podstawie wyników podanych w opublikowanych już pracach można stwierdzić, że istnieją trzy podstawowe czynniki wpływające na ilość ługowanego ołowiu z koncentratu: stężenie octanu amonu, temperatura i czas. Wyługowanie ołowiu, jak również i miedzi (ale w mniejszym stopniu) rośnie ze wzrostem stężenia octanu amonowego, temperatury i czasu prowadzenia procesu [5, 6, 7].

Celem tej pracy jest wykazanie, że dla uzyskania koncentratu poniżej 1 % ołowiu istnieje możliwość stworzenia zamkniętego obiegu i wielokrotnego wykorzystania roztworu ługującego, bez konieczności jego regeneracji. Straty roztworu potrawiennego powstałe w operacjach rozdziału fazy stałej od ciekłej można uzupełnić do żądanej objętości czystym roztworem octanu amonu o odpowiednim stężeniu.

## 2. Przedmiot i metodyka badań

Doświadczenia ługowania wykonywano w temperaturze 293K i 323K. Ługowaniu poddawano 10-gramowe próbki, które traktowano roztworem o objętości 100 cm<sup>3</sup> o stężeniach 10 % i 40 % wag. octanu amonu i mieszano mieszadłem mechanicznym z szybkością 600 obrotów na minutę. Czas ługowania wynosił 60 minut. Po ługowaniu oddzielano osad od roztworu poprzez sączenie, a przesącz po uzupełnieniu do 100 cm<sup>3</sup> świeżym roztworem octanu amonu wykorzystywano do ługowania nowej 10-gramowej próbki koncentratu. Postępując w ten sposób wykonywano trzy ługowania. Dla porównania podano również wyniki odrębnych doświadczeń z jednokrotnego ługowania koncentratu w tych samych warunkach. W roztworach po ługowaniu oraz w osadzie oznaczano zawartości ołowiu i miedzi metodą ICP lub ASA. Wyniki doświadczeń zawierają tablice 1 – 3 oraz przedstawiają schematy na rysunkach 1 - 3.

### 3. Omówienie wyników badań

W tablicy 1 podano wyniki pojedynczego ługowania koncentratu octanem amonowym o stężeniu 10% i 40% w temperaturach 293K i 323K. W pozycjach 3 i 6 podano również wyniki ługowania, w których wprowadzono czynnik utleniający, jakim był ditlenek diwodoru (dodana objętość  $H_2O_2$  wynosiła  $3\text{ cm}^3$  [8].

Z uzyskanych wyników widać, że za pomocą 10% octanu, o temperaturze 293K można obniżyć zawartość ołowiu w pozostałości po ługowaniu do około 1,4% Pb, co potwierdzają wcześniej już opublikowane prace [1, 5]. Większe obniżenie zawartości ołowiu otrzymuje się zwiększając temperaturę ługowania do 323K; zawartość ołowiu w osadzie wynosi wówczas około 1,21% Pb [1, 5]. Największe obniżenie zawartości ołowiu, przy zachowaniu pozostałych warunków ługowania, można otrzymać wprowadzając ditlenek diwodoru. Wtedy zawartość ołowiu w osadzie spada do około 1% (tab. 1). W omawianym przykładzie miedź ługuje się z osadu do zawartości około 28% Cu.

Stosując do ługowania koncentratu miedziowego roztwór octanu amonu o stężeniu 40% w temperaturze 293K otrzymuje się obniżenie zawartości ołowiu w osadzie do wartości około 1,2% Pb (tab. 1, poz. 4). Podwyższenie temperatury ługowania do 323K powoduje obniżenie zawartości ołowiu do 0,9%, a wprowadzenie do środowiska czynnika utleniającego obniża zawartość ołowiu do około 0,8% Pb.

Tablica 1

Wyniki ługowania 10g koncentratu miedziowego, za pomocą  $100\text{ cm}^3$  octanu amonu o stężeniu 10 i 40%, bez zawrotu odczynnika ługującego. Czas ługowania 60 minut, szybkość mieszania 600 obrotów/min

Lp.	Warunki procesu ługowania	Zawartość metali w osadzie	
		Cu [%]	Pb [%]
1	10% octanu amonu, 293K	28,15	1,36
2	10% octanu amonu, 323K	29,05	1,21
3	10% octanu amonu, $3\text{ cm}^3 H_2O_2$ , 293K	27,99	1,05
4	40% octanu amonu, 293K	27,35	1,18
5	40% octanu amonu, 323K	25,22	0,85
6	40% octanu amonu, $3\text{ cm}^3 H_2O_2$ , 293K	25,19	0,83

W podanych doświadczeniach zaobserwowano, że po oddzieleniu osadu ługowanego w temperaturze 293K otrzymuje się większą objętość przesączu (około  $90\text{ cm}^3$ ) niż

w temperaturze 323K (około 75 cm<sup>3</sup>). Struktura osadu ługowanego w wyższej temperaturze jest mazista, trudno osuszająca się.

Analizując uzyskane wyniki, można stwierdzić, że przy takim samym stężeniu octanu amonu wzrost wyługowania ołowiu uzyskuje się albo podwyższając temperaturę, albo wprowadzając silny czynnik utleniający, w tym przypadku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Wprowadzenie jednak do procesu ługowania ditlenku diwodoru powoduje znaczne zwiększenie ilości wyługowanej z koncentratu miedzi, co jest niekorzystne dla osiągnięcia założonego celu, tj. maksymalnego wyługowania ołowiu, przy minimalnym wyługowaniu miedzi. Wynika stąd, że selektywność octanu amonu w stosunku do zawartego w koncentracie ołowiu jest większa w ługowaniach bez H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Następnie wykonano serię doświadczeń, w których roztworem kolejnego ługowania był roztwór potrawienny uzyskany w poprzednim ługowaniu.

Po jednokrotnym ługowaniu 10 gramów koncentratu 40 % roztworem octanu amonu, osad odsączono, a przesącz po uzupełnieniu do 100 cm<sup>3</sup> świeżą porcją octanu o określonym stężeniu, skierowano do ponownego ługowania nowej 10 gramowej próbki koncentratu. Taką czynność powtórzono jeszcze raz, a otrzymane wyniki dla 40 % octanu, w temperaturze 293K zawiera tablica 2 oraz schemat na rys.1. Natomiast schemat na rys.2 dotyczy octanu o stężeniu 40 % i temperatury 323K.

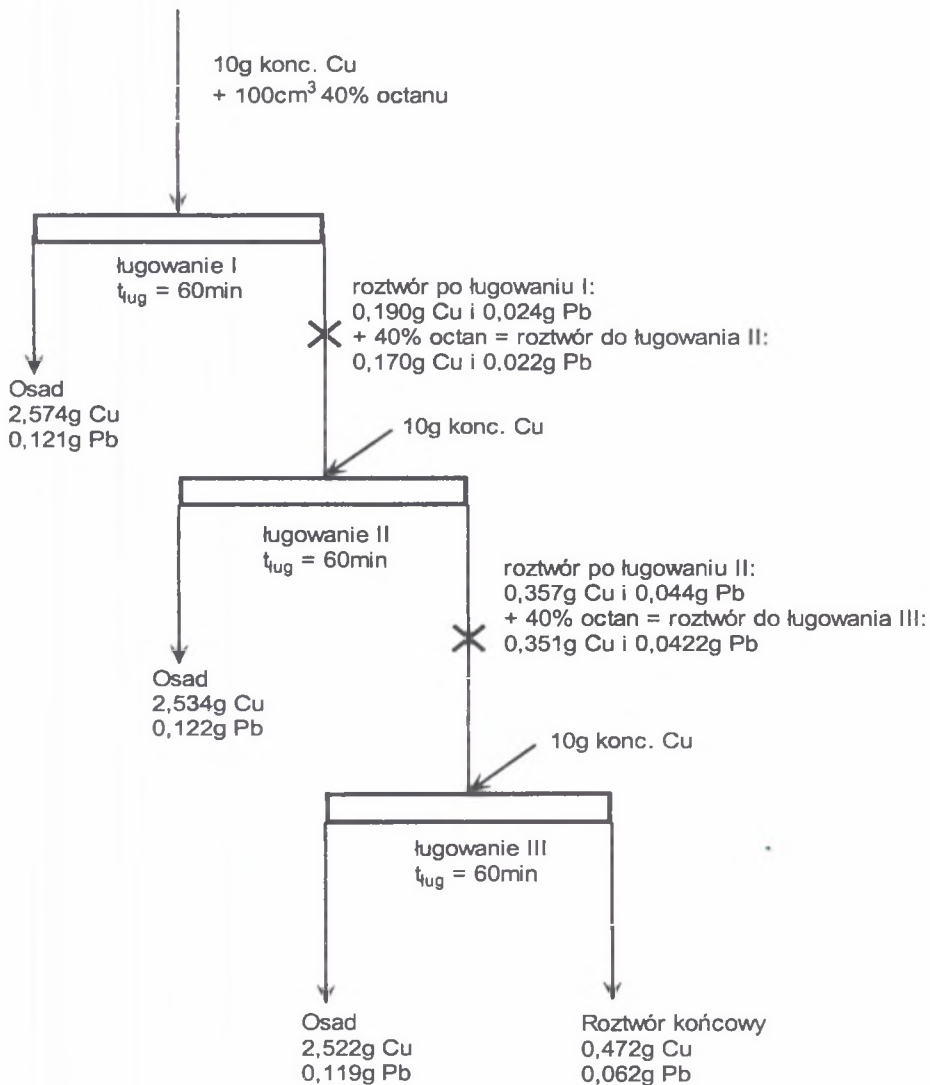
Tablica 2

Wyniki ługowania próbki koncentratu miedziowego z trzykrotnym wykorzystaniem odczynnika ługującego

Lp.	Warunki procesu	Zawartość metali w osadzie [%]	
		Cu	Pb
1	40 % octan amonu, 293K	25,74	1,21
2	j. w.	25,34	1,22
3	j. w.	25,22	1,19
4	40 % octan amonu, 323K	25,22	0,85
5	j. w.	27,10	0,85
6	j. w.	27,06	0,85

Na podstawie uzyskanych wyników widać, że octan amonu o stężeniu 40 % w temperaturze 293K może wyługować ołów niezależnie od krotności jego stosowania do zawartości około 1,2 % Pb (tablica 2 oraz schemat na rys.1). Ponowne wykorzystanie odczynnika ługującego ma tę zaletę, że stężenia miedzi i ołowiu w roztworach potrawionych wzrastają w stosunku do zawartości tych metali po ługowaniu w jednym stadium, co może ułatwić ich wydzielenie, np. metodami elektrochemicznymi lub chemicznymi. Pozwala to

lepiej oczyścić roztwór octanu amonu i tym samym stworzyć zamknięty obieg w procesie ługowania.

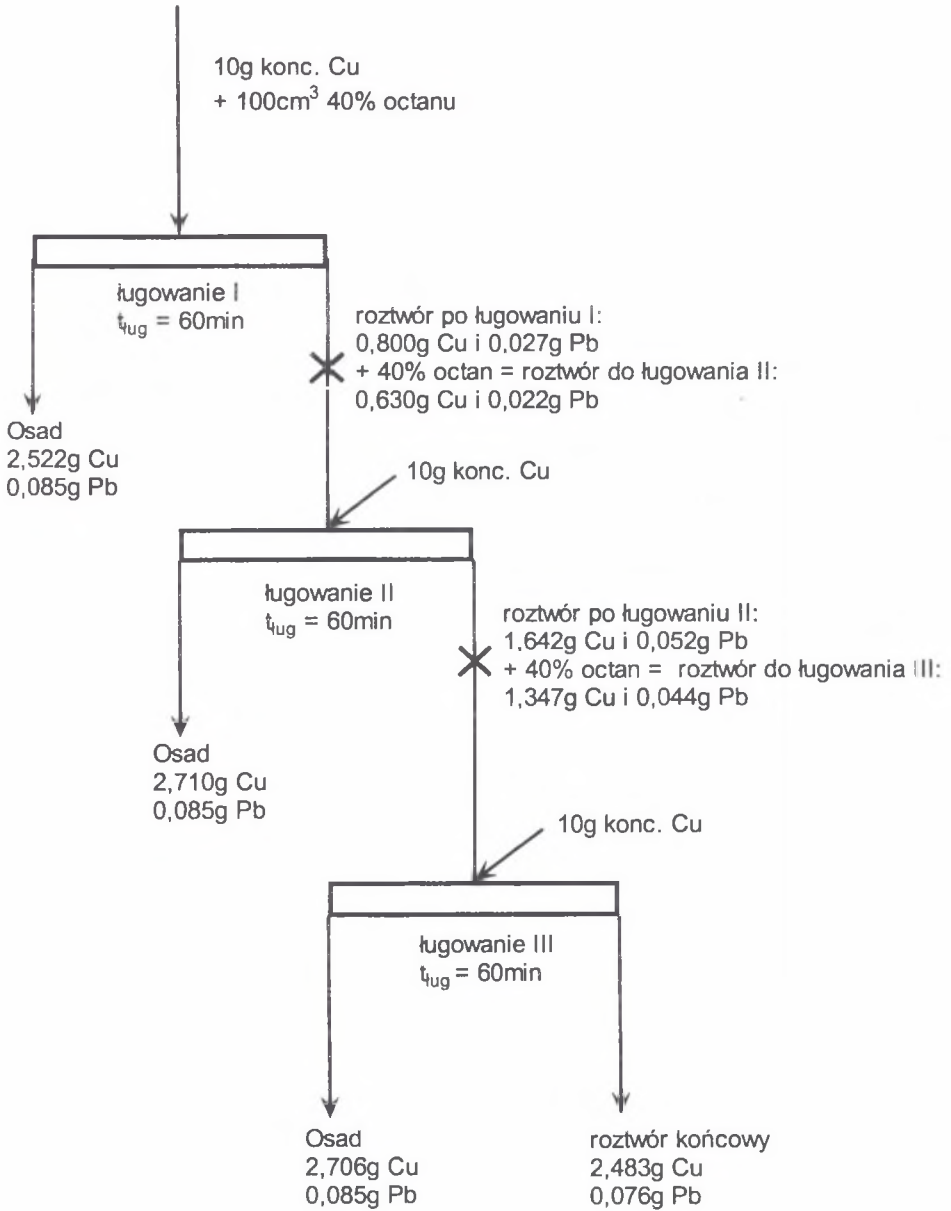


Rys.1. Schemat ługowania koncentratu miedziowego za pomocą 40 % octanu amonowego z jego dwukrotnym zawrotem do procesu w temperaturze 293 K

Fig.1. Diagram of leaching of Cu concentrate with 40% ammonium acetate with its double use in the process in temperature of 293 K

Podobnie zachowuje się koncentrat ługowany 40 % roztworem octanu w temperaturze 323K. Różnica polega na poziomie, do jakiego obniża się zawartość ołowiu w pozostałości po

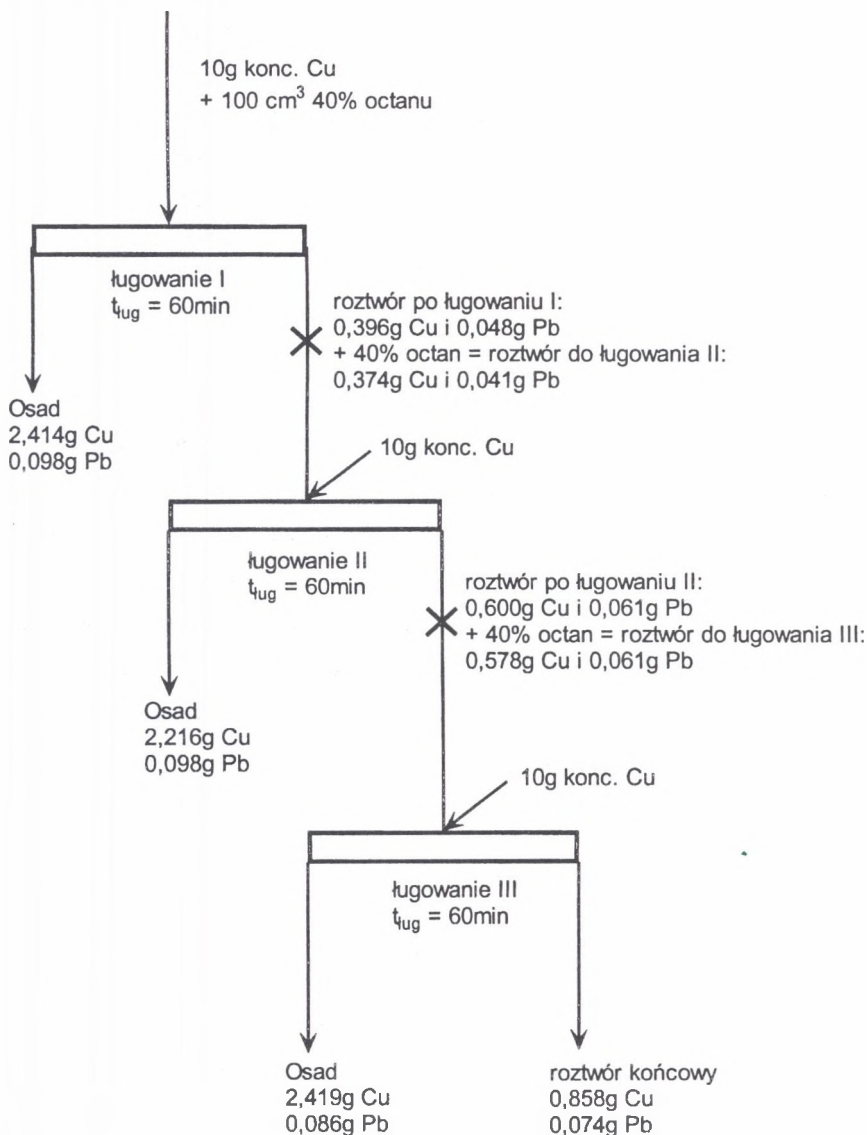
ługowaniu, która w tym przypadku osiąga wartość około 0,90 % Pb (tablica 2 oraz schemat rys.2).



Rys. 2. Schemat ługowania koncentratu miedziowego za pomocą 40 % octanu amonowego z jego dwukrotnym zawrotem do procesu w temperaturze 323K

Fig. 2. Diagram of leaching of Cu concentrate with 40% ammonium acetate with its doubleuse in the process in temperature of 323 K

Wykonano także ługowanie koncentratu w temperaturze 293K, z zastosowaniem  $H_2O_2$  jako utleniacza (tablica 3 oraz schemat rys.3).



Rys. 3. Schemat ługowania koncentratu miedziowego za pomocą 40 % octanu amonowego z jego dwukrotnym zawrotem do procesu w temperaturze 293K. W kazdym stadium ługowania dodawano po 6 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O  
Fig. 3. Diagram of leaching of Cu concentrate with 40% ammonium acetate with its double use in the process in temperature of 293K. In each part of leaching 6 cm<sup>3</sup> of H<sub>2</sub>O was added

Stosując ten sposób można także obniżyć zawartość ołowiu do wartości około 1,00 % Pb, ale w obecności utleniacza następuje wyługowanie większej ilości miedzi do roztworu, co nie jest zbyt korzystne dla procesu.

Tablica 3

Wyniki ługowania próbki koncentratu miedziowego z trzykrotnym wykorzystaniem odczynnika ługującego oraz z dodatkiem utleniacza

Lp.	Warunki procesu	Zawartość metali w osadzie [%]	
		Cu	Pb
1	40 % octan amonu, 3 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 293K	24,14	0,99
2	j. w.	22,16	0,98
3	j. w.	24,18	0,86

#### 4. Podsumowanie

Wykonane badania wskazują, że możliwe jest wielokrotne użycie roztworu potrawnego octanu amonu do kolejnych ługowań nowych porcji koncentratu miedziowego. Wzrost stężenia jonów miedzi i ołowiu w kolejnych roztworach ługujących nie wpływa na stopień wyługowania ołowiu z koncentratu, natomiast częściowo obniża wyługowanie miedzi (potwierdza to wcześniej uzyskane wyniki ługowań roztworami octanu amonu dotowanymi jonami miedzi). Większe stężenie Cu<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> w roztworze po jego kilkukrotnym wykorzystaniu do ługowania jest korzystne dla procesów odzysku tych metali metodami chemicznymi lub elektrochemicznymi, prowadzącymi do częściowego lub całkowitego usunięcia tych jonów z roztworów potrawnych. Uzyskany roztwór, po uzupełnieniu objętości i stężenia octanu, byłby zwracany do zamkniętego obiegu procesu ługowania.

Aby uzyskać koncentrat miedziowy zawierający poniżej 1 % ołowiu, również w procesie z wielokrotnym zawrotem 40 % roztworu octanu amonu, należy ługowania prowadzić albo w podwyższonej temperaturze (323K), albo w niższej temperaturze (293K) z zastosowaniem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako czynnika utleniającego. Proces prowadzony w niższej temperaturze jest mniej energochłonny, ale jest mniej korzystny ze względu na znacznie większe ilości wyługowanej miedzi z koncentratu (wpływ silnego utleniacza). Faza stała po takim ługowaniu zawiera około 1 % Pb, przy zawartości około 24 % Cu. Po ługowaniu w podwyższonej temperaturze (323K, bez H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zawartość ołowiu w fazie stałej obniża się do około 0,85 %, a zawartość miedzi wynosi ok. 27 %.



Zaproponowany proces technologiczny ma istotne znaczenie ze względów ekonomicznych i ekologicznych. Stworzenie zamkniętego obiegu powoduje, że staje się on prawie bezodpadowy, a zużycie odczynnika ługującego jest niewielkie i sprowadza się do uzupełnienia pewnej objętości (około 10 % obj.) traconej w operacji rozdziału fazy stałej od ciekłej.

## LITERATURA

1. Praca badawcza nt. "Opracowanie technologii obniżenia zawartości ołowiu w koncentracie miedzi kombinowanymi metodami chemiczno-przeróbczymi". Etap I, Kraków 1995, Ibid. Etap II, Kraków 1996. Praca wykonana pod kierunkiem dr hab. Stanisławy Sanak – Rydlewskiej (nie publikowana, biblioteka Zakładu).
2. Sanak-Rydlewska S., Małysa E., Spalińska B., Ociepa Z., Konopka E., Kamiński S.: Obniżenie zawartości ołowiu w koncentracie miedzi, Rudy i Metale Nieżelazne. 2000, R. 45, nr 8, str. 430 – 435.
3. Łętowski F., Podstawy hydrometalurgii. Wyd. WNT, Warszawa 1975.
4. Mulak W., Kowalczyk J., Wojciechowski W.: Kwaśne ługowanie pyłów hutniczych z przemysłu metali nieżelaznych. I Międzynarodowa Konferencja „Zagospodarowanie i utylizacja odpadów górniczych i hutniczych”. Polanica 1995, str. 113 - 119.
5. Odzyskiwanie jonów metali z roztworów odpadowych powstających w procesach ługowania koncentratów miedzi w celu zmniejszenia w nich zawartości ołowiu i innych domieszek niepożądanych. Projekt badawczy KBN 9T12A01717 wykonany pod kierunkiem dr hab. S. Sanak-Rydlewskiej. AGH Kraków, czerwiec 2001.
6. Sanak-Rydlewska S., Bieszczad T.: Preliminary Studies of the Kinetics of Dissolution of Copper Concentrate in Ammonium Acetate. 5<sup>th</sup> International Conference on Environment and Mineral Processing, Part II, 22.06 – 24.06. 2000 VSB-UT Ostrava, Czech Republic, pp. 847 – 854.
7. Sanak-Rydlewska S., Bieszczad T. i in.: Wpływ niektórych czynników na proces ługowania ołowiu z koncentratu miedziowego. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria: Górnictwo. 2000, z. 245, Nr kol. 1479, str. 159- 164.
8. Sanak-Rydlewska S., Bieszczad T.: The Effect of Oxidant on Leaching Lead from Copper Concentrate. Inżynieria Mineralna, V.II, N<sup>o</sup> 1(3), 2001, pp. 35 – 39.

Recenzent: Dr hab. inż. Andrzej Ślącza, prof. nzw. Pol. Śl.

**Abstract**

This brief presents results of studies of the leaching of copper concentrate with 10 % and 40 % by weight solution of ammonium acetate, which was turned back repeatedly. Based on our earlier studies, applied ammonium acetate has a high buffer capacity in comparison with lead and copper ions. Therefore, it is possible to reuse a leaching solution after slight filling. Triple use of solution of ammonium acetate for leaching fresh rations of copper concentrate shows that it is possible to reduce lead content to circa 0,9 % of Pb. There is observed increase of copper and lead content in leachates solutions (spent pickling solutions).

It is easier to remove these ions from received solutions, containing higher concentration of copper and lead in comparison with content of these metals in solutions after single leaching, using chemical or electrochemical methods.

*Praca częściowo finansowana z grantu KBN 9T12A 01717*