

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 141994

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 84 11 23 /P. 250558/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 06 03

Opis patentowy opublikowano: 88 07 30

Int. Cl.⁴ C22B 7/00
C22B 11/04

Twórcy wynalazku: Edmund Bonarek, Janusz Wójtowicz, Piotr Kaplas,
Stanisław Sobierajski, Jan Makieła, Andrzej Bryniak,
Rudolf Kurek, Lidia Hampel, Ryszard Kocik,
Andrzej Dygoń

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA SREBRA Z MATERIAŁU SREBRONOŚNEGO POWSTAJĄCEGO W PROCESIE ODSREBRZANIA OŁOWIU SUROWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania srebra z materiału srebronośnego powstającego w procesie odsrebrzania ołowiu surowego cynkiem metalicznym.

W procesie odsrebrzania ołowiu surowego metodą pirometalurgiczną uzyskuje się materiał srebronośny, którym jest stop z muflki likwacyjnej. Materiał ten zawiera przeciętnie: 5-10% Ag, 2-5% Pb, 1-5% Cu, 80-90% Zn i jest produktem wyjściowym do otrzymywania srebra metalicznego.

Znanych jest kilka sposobów przeróbki tego typu materiałów w kierunku uzyskania metalicznego srebra. Najbardziej rozpowszechniony jest trzyetapowy sposób przerobu materiału srebronośnego obejmujący odcynkowanie materiału, kupelację odcynkowanego stopu i elektrorafinację metalu doré.

Pierwszy etap procesu prowadzi się zazwyczaj w piecach retortowych typu Faber du Faur. Wsad w postaci stopu Pb-Ag-Cu-Zn umieszcza się w grafitowej retorcie ogrzewanej gazem i podgrzewa do temperatury 1273-1423 K, przy czym retorta zamknięta jest kondensatorem par cynku, usytuowanym poza komorą grzewczą pieca. W tych warunkach cynk zawarty w stopie ulega odparowaniu, a powstające pary cynku z retorty przechodzą do kondensatora, gdzie ulegają kondensacji częściowo do ciekłego cynku, a częściowo do pyłu cynkowego. Produktami tego etapu są: cynk metaliczny, odcynkowany stop Pb-Ag zawierający przeciętnie 40-60% Pb, 20-50% Ag, 1-10% Cu, 2-20% Zn, oraz zgary i pyły z retorty i kondensatora, przy czym uzysk cynku w tak prowadzonym procesie destylacji kształtuje się na poziomie 50-75%.

Ten etap procesu można również prowadzić w warunkach obniżonego ciśnienia. Pozwala to na obniżenie temperatury procesu destylacji do około 1073-1173 K, co w efekcie wpływa na zmniejszenie zawartości cynku w odcynkowanym stopie do poziomu poniżej 1% i tym samym wzrost uzysku cynku metalicznego.

Drugi etap procesu odzysku srebra, to jest kupelacja odcynkowanego stopu, polega na utlenianiu ołowiu i miedzi zawartych w stopie za pomocą strumienia powietrza kierowanego na po-

wierzchnię ciekłego stopu przy temperaturze około 1273 K. W końcowej fazie tego etapu, w celu utlenienia miedzi, dodaje się saletry sodowej. Produktami procesu kupelacji są stop srebra, tak zwany metal doré, zawierający minimum 99% Ag oraz glejty ołowiane, zawierające około 70-75% Pb i 0,5-5% Ag. Ilość otrzymywanych glejt zależy od zawartości Pb i Cu w odcynkowanym stopie, przy czym przy wysokich stężeniach miedzi łatwiej konieczność wprowadzania dodatkowo metalicznego ołowiu do procesu kupelacji. Glejty ołowiane z procesu kupelacji podlegają dalszej przeróbce w piecach obrotowych, obrotowo-wahadłowych, elektrycznych lub szybowych na stop Pb-Ag zawracany do procesu kupelacji lub innych faz procesu odzysku srebra, natomiast metal doré kierowany jest do procesu elektrorafinacji. Bezpośredni uzysk srebra w procesie kupelacji przeważnie kształtuje się na poziomie 93-97%.

W trzecim etapie procesu metal doré zawierający co najmniej 95% srebra poddaje się rafinacji elektrolitycznej w roztworze azotanu srebra i kwasu azotowego, przy gęstości prądu 250-450 A/m².

W wyniku rafinacji otrzymuje się srebro katodowe o wysokim stopniu czystości 99,96-99,99% Ag. Występujące w metalu doré pierwiastki bardziej od srebra elektropojemne przechodzą do roztworu elektrolitu, bardziej elektrododatnie gromadzą się w szlamie anodowym.

Niedogodnością znanego, kilkuetapowego sposobu odzyskiwania srebra jest powolny przebieg poszczególnych procesów, co przy wysokich kosztach środków technicznych niezbędnych do realizacji tego sposobu, znacznie podnosi koszty całego procesu.

Proces odcynkowania drogą destylacji w wyższych temperaturach jest procesem energochłonnym, a jego wyniki są na ogół niezadowalające, na skutek stosunkowo dużej ilości cynku pozostającego w stopie, co powoduje, że uzysk cynku w postaci kondensatu jest niski. Z kolei obecność cynku w stopie kierowanym do procesu kupelacji wpływa na ten proces negatywnie, dlatego też musi on być prowadzony przy zastosowaniu dodatku bezcynkowych stopów Pb-Ag, pochodzących z innych procesów. Niedogodności te eliminuje częściowo prowadzenie destylacji w warunkach obniżonego ciśnienia, lecz wymaga to zastosowania skomplikowanej i kosztownej instalacji.

Niedogodnością znanego sposobu jest ponadto powstanie w drugim etapie procesu toksycznych gazów i par ołowiu, stanowiących poważne zagrożenie dla środowiska człowieka, a także konieczność dalszego kosztownego odsrebrzenia glejty, stosunkowo jeszcze bogatej w srebro, powstającej w tym etapie procesu.

Znane są także technologie przerobu materiałów srebronośnych, w których etap odcynkowania prowadzi się odmiennie.

Odmienny sposób odcynkowania polega na tym, że stop Pb-Ag-Cu-Zn na etapie wyodrębnienia z ołowiu surowego jest częściowo utleniany, a następnie w postaci sypkiej wraz z topnikami i reduktorem przerabiany w piecu elektrycznym łukowo-oporowym. W piecu elektrycznym następuje redukcja tlenków cynku, przy czym powstające pary cynku odprowadzane są z przestrzeni pieca do kondensatora, gdzie ulegają kondensacji na ciekły cynk. Produktami tego procesu są odcynkowany stop Pb-Ag-Cu zawierający poniżej 0,1% Zn oraz ciekły cynk.

Z polekiego zgłoszenia patentowego P. 221 985, opublikowanego w BUP 17/81, znany jest sposób przerobu piany srebronośnej z rafinacji ogniowej ołowiu surowego polegający na oddzieleniu ołowiu od srebra i cynku w kotle topielnym, do którego wprowadza się bezpośrednio gorącą pianę srebronośną o temperaturze 643-753 K, zawierającą 0,4-2% Ag, 10-12% Zn, 65-95% Pb. Proces prowadzi się tak, aby w górnej strefie kotła temperatura utrzymywała się w zakresie 773-823 K, a w dolnej strefie wynosiła 600 K.

W wyniku tego otrzymuje się stop zawierający cynk i srebro, który przerabia się dalej kilkuetapowo znanym sposobem.

Sposób ten umożliwia poprawę uzysku srebra i wpływa na zwiększenie wydajności produkcji ołowiu, lecz jest długotrwały.

Sposób według wynalazku polega na tym, że materiał srebronośny zawierający wagowo: Ag 3-15%, Pb 2-6%, Cu 2-6%, Zn 70-90% i ewentualnie Sb w ilości około 1%, odcynkuje się w środowisku wodnym za pomocą kwasu mineralnego, którym działa się na materiał korzystnie po uprzednim jego rozdrobnieniu. Jako kwas mineralny można stosować dowolny kwas lecz najkorzystniejszy

jest kwas siarkowy. W wyniku takiego działania większość cynku przechodzi do roztworu, natomiast inne składniki pozostają w osadzie. Roztwór soli cynku oddziela się od osadu i poddaje krystalizacji, bądź przersabia na inne użyteczne związki cynku lub cynk metaliczny, natomiast osad zawierający srebro, miedź, ołów i ewentualnie antymon poddaje się działaniu kwasu azotowego i przeprowadza srebro do roztworu. Do roztworu oprócz srebra przechodzą miedź, cynk i ołów, podczas gdy w osadzie pozostają takie składniki jak cyna, bizmut i antymon, jeśli ten składnik znajduje się w materiale wyjściowym. Osad ten kieruje się korzystnie bądź do krótkiego pieca obrotowego bądź wprost na taśmę spiekalniczą, przy czym zawarte w nim śladowe ilości srebra odzyska się w trakcie odsrebrzenia ołowiu, a do roztworu zawierającego niemal całość srebra wprowadza się miedź metaliczną i drogą cementacji wydziela srebro w postaci gąbki srebrowej.

Gąbka ta po przetopieniu stanowi produkt końcowy. Może być także dodatkowo poddana rafinacji znanymi sposobami.

Tlenki azotu wydzielające się w procesie roztwarzania srebra są utylizowane w układzie wież absorpcyjnych i powstający kwas azotowy jest zawracany do procesu, a roztwór pocementacyjny zawierający cynk, ołów, miedź jest wykorzystywany przy ługowaniu pyłów kadmonośnych.

Sposób według wynalazku można stosować do materiałów srebronośnych o znacznie zróżnicowanej zawartości srebra.

Gwarantuje on odzysk srebra na poziomie 98-99%, a przy tym umożliwia pełne zagospodarowanie wszystkich istotnych składników zawartych w materiale srebronośnym. Jest to sposób, który całkowicie eliminuje konieczność doprowadzenia ciepła, a jego realizacja wymaga jedynie użycia reaktoraz mieszadłem. Koszty tego procesu, w porównaniu do znanych sposobów są znacznie niższe także dlatego, że czas trwania poszczególnych operacji jest krótki.

A zatem sposób jest prosty w realizacji, oszczędny i bardzo skuteczny, a przy tym nie stanowi zagrożenia dla naturalnego środowiska człowieka, gdyż wszystkie produkty i odpady są zagospodarowywane.

Sposób według wynalazku objaśniają bliżej poniższe przykłady.

P r z y k ł a d I. W reaktorze umieszczono 1500 g stopu z muflki likwacyjnej, w postaci granulek, składającego się z 82,7% Zn, 8,80% Ag, 2,2% Cu, 1,9% Pb, 0,21% Sb i poddano go ługowaniu roztworem wodnym kwasu siarkowego. W wyniku tego uzyskano: 6,15 dm³ roztworu siarczanu cynku zawierającego 172,1 g/dm³ cynku, przy czym zawartość srebra w tym roztworze była nieznaczna i wynosiła 0,0005 g Ag/dm³; 410 g pozostałości, która stanowiła 27,33% masy wsadu i zawierała: 32,21% srebra, 43,60% cynku, 8,04% miedzi, 6,95% ołowiu, 0,86% antymonu. Pozostałość srebronośną rozpuszczono w stężonym kwasie azotowym i po rozcieńczeniu wodą uzyskano: 4,03 dm³ roztworu srebronośnego zawierającego: 32,79 g/dm³ srebra, 44,41 g/dm³ cynku, 7,93 g/dm³ miedzi, 7,08 g/dm³ ołowiu; 13,48 g osadu, który stanowił 0,9% masy wsadu pierwotnego i zawierał: Sb-25,0%, Ag-5,92%, Sn-1,0%, Pb-0,8%, Bi-0,23%.

Z otrzymanego roztworu srebronośnego wycementowano srebro na miedzi katodowej na zimno w środowisku kwaśnym, uzyskując 132,2 g gąbki srebrowej, która po przemyciu i wysuszeniu posiadała następujący skład chemiczny: Zn-0,02%, Pb-0,13%, Cu-0,01%, Fe-0,037%, Sb-0,18%, i Ag reszta, a roztwór pocementacyjny zawierający w g/dm³: Zn-39,7; Cu-14,6; Pb-6,30; Ag-0,019 skierowano do procesu ługowania pyłów kadmonośnych. Uzysk srebra w tym procesie wyniósł 98,94%.

P r z y k ł a d II. W reaktorze umieszczono 1500 g stopu z muflki likwacyjnej, w postaci rozdrobnionej do ziarnistości poniżej 1,5 mm, składającego się z: 83,0% Zn, 9,24% Ag, 2,7% Cu, 3,25% Pb, 0,95% Sb i poddano go dwustopniowemu ługowaniu w roztworze wodnym kwasu azotowego. W wyniku pierwszego stopnia ługowania, w czasie którego nastąpiło odcynkowanie stopu, uzyskano: 6,05 dm³ roztworu azotanu cynku o stężeniu 185,3 g cynku/dm³; 378 g pozostałości, która stanowiła 25,19% masy wsadu i zawierała: Ag-36,66%, Zn-32,53%, Cu-8,61%; Pb-12,89%; Sb-3,76%. Pozostałość poddano drugiemu stopniowi ługowania w roztworze wodnym kwasu azotowego i po rozcieńczeniu wodą uzyskano: 4,3 dm³ roztworu srebronośnego zawierającego

w g/dm^3 Ag-32,23; Zn-28,60; Cu-7,56; Pb-11,33; 42,41 g osadu, który stanowił 2,81% masy wsadu pierwotnego i zawierał: Sb-28,75%; Ag-2,7%; Bi-0,007%; Sn-0,86%.

Z otrzymanego roztworu srebronośnego wycementowano srebro na miedzi katodowej na zimno w środowisku kwaśnym, uzyskując 136 g srebra w postaci gąbki, która po przemyciu wodą i wysuszeniu posiadała następujący skład chemiczny: Zn-0,023%; Pb-0,56%; Cu-0,056%; Fe-0,0015%; Sb-0,07%; Ag-rezta. Roztwór pocementacyjny zawierający w g/dm^3 : Zn-28,75; Pb-11,33; Cu-17,04 skierowano do procesu ługowania pyłów kadmonośnych. Uzysk srebra w tym procesie wyniósł 98,12%.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania srebra z materiału srebronośnego powstającego w procesie odarebrzenia ołowiu surowego, obejmujący odcynkowanie materiału przed wydzieleniem zeń srebra, z n a m i e n n y t y m, że materiał srebronośny zawierający 3-15% Ag, 2-6% Pb, 2-6% Cu, 70-90% Zn, ewentualnie Sb w ilości około 1%, odcynkuje się w środowisku wodnym za pomocą kwasu mineralnego, którym działa się na materiał korzystnie po uprzednim jego rozdrobnieniu, po czym powstały roztwór soli cynku oddziela się od osadu i wyprowadza z procesu, natomiast osad zawierający srebro i inne składniki poddaje się działaniu kwasu azotowego i przeprowadza srebro do roztworu, a po oddzieleniu osadu, do roztworu zawierającego srebro wprowadza się miedź metaliczną i drogą cementacji wydziela srebro w postaci gąbki srebrowej.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako kwas mineralny stosuje się najkorzystniej kwas siarkowy.