POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY

149507

Patent dodatkowy do patentu nr ———

Zgłoszono: 86 08 13 /P. 261041/

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 88 05 26

Opis patentowy opublikowano: 1990 06 30

CZYTELNIA Urzędu Patentowego

Int. Cl.[4] C22B 7/00

Twórcy wynalazku: Janusz Wójtowicz, Zbigniew Śmieszek, Bogusław Lubieniecki, Jerzy Zakrzewski, Piotr Kapias, Zbigniew Szołomicki, Marian Warmuz, Piotr Romanowicz, Władysław Wroński, Leszek Olewiński, Stanisław Sobierajski, Leszek Gotfryd, Andrzej Madejski

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

SPOSÓB ODZYSKU METALI ZE SZLAMÓW ANODOWYCH BOGATYCH W OŁÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku metali ze szlamów anodowych bogatych w ołów, odmiedziowanych do zawartości poniżej 2% Cu, zawierających Pb głównie w postaci siarczanu oraz srebro i inne metale szlachetne.

Skład szlamu anodowego zależny jest od składu przerabianych koncentratów miedziowych, a także od stopnia wyrafinowania w procesach ogniowych ołowiu, selenu i innych mniej od miedzi szlachetnych składników. W każdym przypadku surowy szlam anodowy z elektrorafinacji miedzi zawiera pewne ilości, od 3 do 25% miedzi, którą przed dalszym przerobem szlamu rozpuszcza się w kwasie siarkowym, stosując ługowanie ciśnieniowe lub ługowanie w podwyższonej temperaturze lub, co jest stosowane najczęściej, ługowanie w kwasie siarkowym o stężeniu 150 - 300 g/dm^3, przy aeracji powietrzem i intensywnym mieszaniu całej zawiesiny.

W przypadku znacznej zawartości ołowiu w koncentratach i trudności w jego usunięciu w procesie konwertorowania i rafinacji w piecach anodowych szlam anodowy, oprócz pierwiastków szlachetnych i domieszek występujących zawsze w szlamie, zawiera znaczne ilości ołowiu w postaci siarczanu.

Ołów ten w trakcie wytopu metalu Dore jest usuwany w postaci żużli i glejt, które nie mogą stanowić produktu odpadowego ze względu na znaczną zawartość srebra. Praktykuje się zatem podział żużli na wysokosrebrowe, które zawracane są do przetopu szlamu anodowego, oraz niskosrebrowe, z których wytapia się ołów, a następnie poddaje się go elektrolitycznej rafinacji przede wszystkim po to, aby oddzielić z niego srebro w postaci szlamu anodowego i skierować go do wytopu metalu Dore. Wysoka zawartość ołowiu w przerabianych surowcach, podwyższona zawrotem wysokosrebrowych żużli powoduje, że wytapiany w pierwszej fazie procesu stop srebra z ołowiem, zawiera ołowiu znaczne ilości i usunięcie jego w tak zwanym procesie kupelacji jest długotrwałe, kosztowne i prowadzi do otrzymania dużych ilości żużli i glejt ołowianych stanowiących kolejny zawrót do procesu.

Przedstawiona technologia przerobu szlamu anodowego posiada szereg wad i niedogodności do których należą długotrwałość i uciążliwość procesu kupelacji, powstawanie dużych ilości żużli i glejt ołowiowych wymagających dalszego zagospodarowania i odzysku z nich srebra i pozostałych metali szlachetnych. Ponadto technologia ta stwarza, wskutek emisji szkodliwych gazów i pyłów zawierających ołów, poważne zagrożenie środowiska naturalnego i pogorszenie warunków bezpieczeństwa i higieny pracy.

Z polskiego opisu patentowego nr 86 007 znany jest sposób przerobu i zagospodarowania szlamów odpadowych powstających w procesach produkcji nadtlenku wodoru metodą elektrolizy polegającej na tym, że szlam ługuje się wodorotlenkiem sodu lub potasu, a z powstałych w trakcie tego ługowania związków ołowiu wydziela się w procesie elektrolizy ołów metaliczny. Pozostałość po ługowaniu i elektrolizie przetapia się, otrzymując stop o zawartości kilku procent platyny.

Sposób ten w odniesieniu do szlamów anodowych posiada szereg wad wynikających z faktu rozpuszczania w roztworach alkalicznych szeregu toksycznych składników jak arsen, antymon, selen, które mogą stanowić zagrożenie w trakcie elektrolitycznego wydzielania ołowiu, a także w ściekach.

Zgodnie z wynalazkiem sposób odzysku metali ze szlamów anodowych bogatych w ołów, odmiedziowanych do zawartości poniżej 2% Cu, zawierających ołów głównie w postaci siarczanu oraz srebro i inne metale szlachetne, polega na tym, że szlam anodowy traktuje się roztworem węglanu sodu o stężeniu od 10 do 150 g/dm^3, w ilości takiej, aby molowa proporcja węglanu sodu do zawartości w szlamie anodowym ołowiu nie była niższa niż 0,8 : 1. Następnie szlam oddziela się od roztworu sody i traktuje się go kwasem octowym o stężeniu nie mniejszym niż 0,1 mola/dm^3, przy czym kwas octowy dodaje się w takiej ilości, aby po przereagowaniu z kwasem związków ołowiu zawartych w szlamie, proporcja molowa ołowiu do wolnego kwasu w roztworze poreakcyjnym nie była wyższa niż 25 : 1. Z kolei ponownie oddziela się szlam od powstałego roztworu i przetapia się go w dowolnym piecu hutniczym znanymi metodami, natomiast powstały roztwór traktuje się kwasem siarkowym, oddziela się od niego wytrącony siarczan ołowiu, a sam roztwór zawraca się do procesu traktując nim szlam anodowy.

Nieoczekiwanie okazało się, że potraktowanie szlamu oddzielonego od roztworu sody kwasem octowym o stężeniu nie mniejszym niż 0,1 mola/dm^3, przy zachowaniu w roztworze poreakcyjnym proporcji molowej ołowiu do wolnego kwasu nie wyższej niż 25 : 1, pozwala uzyskać szlam o bardzo korzystnych właściwościach, dzięki którym znacznie szybciej przebiega proces dekantacji i filtracji, przy czym otrzymany kek filtracyjny jest mniej zawilgocony i o wyższym ciężarze usypowym, co korzystnie wpływa na dalszy proces przeróbki hutniczej.

Sposób według wynalazku przedstawiono dokładnie w poniższym przykładzie.

Reaktor z mieszadłem o pojemności 4,0 m^3 napełniono 3,3 m^3 wody i przy włączonym mieszadle wsypano do niego 300 kg bezwodnego węglanu sodu - Na_2CO_3, a następnie do roztworu wprowadzono 1,0 Mg odmiedziowanych szlamów anodowych o następującym składzie:

Ag	Pb	Cu	As	Se	Ni	Sb	Al	$S_{ogólna}$ /%/
27,6	33,0	1,1	1,24	1,6	0,25	0,45	0,50	8,0

Powstałą pulpę mieszano przez 2 godziny, a następnie pozostawiono w bezruchu przez 1,5 godz. Z nad odstałego szlamu zdekantowano 2,0 m^3 roztworu i przesączono. Do zagęszczonej pulpy pozostającej w reaktorze wlano 1,3 m^3 wody, mieszano przez 10 minut i ponownie zawartość reaktora pozostawiono w bezruchu przez 1,5 godz. Z nad odstałego szlamu zdekantowano 1,3 m^3 popłuczyn i przefiltrowano. Czynność płukania pozostałej w reaktorze pulpy powtórzono w taki sam sposób jak za pierwszym razem. Następnie przefiltrowano zagęszczoną pulpę z reaktora i przemyto placek filtracyjny wodą, uzyskując 1,55 Mg szlamu o 40%-owej wilgotności. Do reaktora o pojemności 8 m^3 wprowadzono 4,0 m^3 7%-owego roztworu kwasu octowego, a następnie podawano powoli /około 1,0 godz/ 1,55 Mg wilgotnego szlamu uzyskanego po filtracji przy włączonym mieszadle, kontrolując poziom piany, a następnie podano dalsze ilości 7%-owego roztworu kwasu octowego tak, że łączna jego ilość wynosiła 5,6 m^3.

Pulpę reakcyjną mieszano jeszcze 1,5 godziny, a następnie przefiltrowano i przemyto na filtrze uzyskując 680 kg wilgotnego szlamu odołowionego o zawartości 40% wilgotności i następującym składzie po wysuszeniu:

Ag	Pb	Cu	As	Se	$Sb_{ogólna}$	$S_{ogólna}$ /%/
67,5	8,0	0,3	3,0	3,9	1,1	-

Do roztworu poreakcyjnego zawierającego 18,0 g /Pb/dm^3, dodano 48 kg stężonego kwasu siarkowego i mieszano przez 0,5 godziny, a następnie przesączono uzyskując 187 kg wilgotnego siarczanu ołowiu o 25%-owej wilgotności oraz 6,00 m^3 zregenerowanego roztworu kwasu octowego zawierającego 5,3 g Pb/dm^3, który może zostać użyty do rozpuszczania następnej partii odsiarczanowanego szlamu,

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

Sposób odzysku metali ze szlamów anodowych bogatych w ołów, odmiedziowanych do zawartości poniżej 2% Cu, zawierających ołów głównie w postaci siarczanu oraz srebro i inne metale szlachetne, z n a m i e n n y t y m, że szlam anodowy traktuje się roztworem węglanu sodu o stężeniu od 10 do 150 g/dm^3, w ilości takiej aby molowa proporcja węglanu sodu do zawartości w szlamie anodowym ołowiu nie była niższa niż 0,8 : 1, następnie szlam oddziela się od roztworu sody i traktuje się go kwasem octowym o stężeniu nie mniejszym niż 0,1 mola/dm^3, przy czym kwas octowy dodaje się w takiej ilości, aby po przereagowaniu z kwasem związków ołowiu zawartych w szlamie, proporcja molowa ołowiu do wolnego kwasu w roztworze poreakcyjnym nie była wyższa niż 25 : 1, po czym ponownie oddziela się szlam od powstałego roztworu i przetapia się go w dowolnym piecu hutniczym znanymi metodami, natomiast powstały roztwór traktuje się kwasem siarkowym, oddziela się od niego wytrącony siarczan ołowiu, a sam roztwór zawraca się do procesu traktując nim szlam anodowy.