

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 144831

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 85 06 20 (P. 254086)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 02 09

Opis patentowy opublikowano: 89 02 28

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁴ C22B 7/00

Twórcy wynalazku: Piotr Kapias, Zbigniew Śmieszek, Jerzy Zakrzewski,
Stanisław Sobierajski, Janusz Wójtowicz, Andrzej Chmielarz,
Jerzy Płonka, Ryszard Prajsnar, Piotr Bednarek, Roland Stasiak,
Jan Ciosek, Andrzej Bednarek
Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

SPOSÓB ODZYSKU METALI ZE SZLAMÓW ANODOWYCH POCHODZĄCYCH Z PROCESU ELEKTRORAFINACJI MIEDZI

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku metali, głównie metali szlachetnych, ołowiu i selenu, ze szlamów anodowych pochodzących z procesu elektrorafinacji miedzi.

Krajowe szlamy anodowe pochodzące z procesu elektrorafinacji miedzi charakteryzują się wysoką zawartością srebra i ołowiu oraz niską zawartością selenu i metali szlachetnych w porównaniu do przeciętnych składów chemicznych szlamów anodowych przerabianych w świecie.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 74 033, sposób odzysku srebra i złota ze szlamów anodowych polega na tym, że do szlamu przesuszonego po procesie ługowania dodaje się sodę amoniakalną w ilości 25-40% wagowych i węgiel drzewny w ilości 4-8% wagowych, a następnie miesza się te składniki i topi w temperaturze 750-1000°C. W przypadku tworzenia się gęstopłynnego żużla dodaje się do stopionego wsadu pył żelazny w ilości do 6% wagowych. W czasie topienia część miedzi, znajdującej się w szlamie oraz dodane żelazo przechodzą do żużla, a ołów zawarty w szlamie tworzy stop srebrowo-ołowiowy z pozostałą ilością miedzi. Po stopieniu prowadzi się dwustopniową rafinację w ten sposób, że najpierw wdmuchuje się rurką powietrze do wnętrza kąpeli metalowej, co powoduje utlenienie pozostałej ilości miedzi i przejście jej do żużla. W wyniku tego zawartość miedzi w kąpeli obniża się do ilości nie wyższej niż 10% wagowych. Zebrany żużel, zawierający stosunkowo dużą ilość miedzi i nieznaczną ilość ołowiu, zostaje skierowany do dalszej przeróbki w piecu szybowym w hutach miedzi. Po utlenieniu miedzi kieruje się strumień powietrza na powierzchnię kąpeli, na skutek czego utlenia się ołów, tworząc gęstą, przechodzącą do żużla. Zebrany żużel zostaje przerabiany w odrębnym procesie, umożliwiającym odzyskanie ołowiu bogatego w srebro. Po usunięciu z kąpeli żużla otrzymuje się metal dore, składający się ze srebra w ilości powyżej 99% wagowych, niewielkich ilości złota i innych metali z grupy platynowców oraz miedzi poniżej 1,0% wagowego i ołowiu poniżej 0,3% wagowych.

Proces odzysku srebra i złota ze szlamów anodowych prowadzi się w sposób ciągły lub okresowy, w piecach ogrzewanych elektrycznie systemem oporowym lub indukcyjnym, jak również w piecach opalanych paliwem gazowym lub ciekłym.

W praktyce przemysłowej stosowany jest nieco odmienny sposób przerobu szlamów anodowych. Stapianie szlamu, a następnie utlenianie ołowiu i zanieczyszczeń prowadzi się w piecu kupelacyjnym, przy czym szlam topi się z dodatkiem 35% sody i 5% koksiku. Wsad wprowadza się do pieca kupelacyjnego porcjami na podkład ołowiowy i topi w temperaturze 980-1040°C. Po uzyskaniu odpowiedniej ilości stopu Pb-Ag poddaje się go kupelacji, przez nadmuch powietrza na powierzchnię stopu, w temperaturze 800-1000°C w czasie minimum 18 godzin. W wyniku kupelacji uzyskuje się stop srebrowy, który następnie rafinuje się ogniowo stosując dodatek azotanu sodowego i otrzymuje metal dore, zawierający powyżej 99% Ag. Metal dore poddaje się elektrorafinacji stosując elektrolit zawierający około 100 g/dm³ AgNO₃ i 20 g/dm³ HNO₃ oraz gęstość prądu 2 A/dm². W wyniku elektrorafinacji uzyskuje się srebro handlowe o zawartości minimum 99,96% Ag oraz szlam zawierający metale szlachetne.

Żuźle sodowe i glejtowe wytworzone podczas topienia wsadu oraz glejty ściągane okresowo podczas kupelacji, zawierające powyżej 0,8% Ag, zawraca się do pieca kupelacyjnego, natomiast żuźle i glejty o zawartości Ag poniżej 0,8% wyprowadza się z procesu i kieruje do przetopu w piecu obrotowym. Przetop w tym piecu prowadzi się w temperaturze powyżej 1000°C uzyskując jako podstawowy produkt ołów surowy zawierający 92-95% Pb, 3-5% Ag, 2-3% Cu. Ołów ten przerabia się w procesie elektrorafinacji na ołów katodowy; srebro w tym procesie przechodzi do szlamu anodowego.

Selen natomiast odzyskuje się metodą prażenia siarczującego z pyłów zawierających 10-20% Se, otrzymywanych w procesie topienia szlamów w piecu kupelacyjnym. Uzysk selenu w tak prowadzonym procesie wynosi około 50%.

Dotychczas stosowana technologia przerobu szlamu anodowego pochodzącego z procesu elektrorafinacji miedzi wykazuje szereg niedogodności, do których przede wszystkim należą długotrwałość i uciążliwość procesu kupelacji, powstawanie dużych ilości żużli zwrotnych, wprowadzenie znacznych ilości sody do procesu stapiania i mały uzysk odzysku selenu. Ponadto technologia ta stwarza poważne problemy w zakresie ochrony środowiska naturalnego i bhp.

Znany jest również, z polskiego zgłoszenia patentowego P 235 351 opublikowanego w BUP 19/83, sposób otrzymywania srebra i złota ze szlamu anodowego, polegający na tym, że do stopionego wraz z węglanem sodowym i koksikiem szlamu anodowego dodaje się krzemionkę w ilości 1-6 kg na 1 m² powierzchni kąpielii i przeprowadza rafinację powietrzem lub tlenem. Sposób ten nie usuwa niedogodności poprzednio opisanych metod, pozwalając jedynie na nieznaczne obniżenie temperatury topienia.

Sposób według wynalazku polega na tym, że odmiedziany do zawartości poniżej 2% Cu szlam anodowy topi się bez udziału dodatków technologicznych, przy czym proces topienia szlamu prowadzi się w atmosferze utleniającej w temperaturze powyżej 1000°C. Proces topienia prowadzi się do momentu uzyskania lepkości żuźla poniżej 1 Pa·s w temperaturze 1050°C. W wyniku tego procesu uzyskuje się stop srebrowo-selenowy zawierający wagowo: 88-96% Ag i 2-8% Se oraz żużel ołowiowy, który zawiera wagowo Pb 40-70% i Ag 1-8%. Żużel ten przerabia się dalej znanymi sposobami w kierunku odzysku ołowiu. W tym celu żużel topi się redukcyjnie w piecu obrotowym w temperaturze 1200°C z dodatkiem koksiku, żelaza i sody uzyskując stop ołowiu ze srebrem o zawartości 8-12% wagowych Ag, przy uzysku srebra wyższym od 98%. Dalszy przerób stopu Pb-Ag prowadzi się korzystnie metodą elektrorafinacji ołowiu w roztworze kwasu fluorokrzemowego.

Otrzymany stop srebrowo-selenowy poddaje się bezpośrednio rafinacji elektrolitycznej stosując elektrolit zawierający 10-100 g/dm³ Ag i 5-20 g/dm³ HNO₃. Proces prowadzi się przy gęstości prądu 1,5-3 A/dm², przy czym w trakcie tego procesu roztwór w przestrzeni katodowej, która jest oddzielona od przestrzeni anodowej, miesza się w sposób ciągły. W wyniku elektrorafinacji stopu srebrowo-selenowego uzyskuje się srebro handlowe o czystości powyżej 99,96%.

Powstały w tym etapie wtórny szlam anodowy zawierający selenki srebra, złota i platynowców poddaje się konwertowaniu w temperaturze powyżej 700°C otrzymując stop srebra, złota i platynowców oraz pyły zawierające dwutlenek selenu o zawartości Se powyżej 40%.

Pyły te przerabia się znanymi sposobami na selen metaliczny. Nieoczekiwanie okazało się, że wyeliminowanie dodatków technologicznych w procesie topienia i topienie w określonych warunkach wyłącznie szlamu anodowego prowadzi do uzyskania stopu srebrzo-selenowego, z którego bezpośrednio, drogą rafinacji elektrolitycznej, otrzymuje się srebro handlowe wysokiej czystości.

Sposób według wynalazku pozwala nie tylko na znaczne skrócenie czasu trwania procesu przerobu szlamu anodowego, przez wyeliminowanie długotrwałego procesu kupelacji i rafinacji ogniowej, lecz także, co jest istotnym i nieoczekiwanym efektem rozwiązania, na zwiększenie uzysku srebra średnio o 0,5% Ag oraz zwiększenie uzysku selenu z 50% do powyżej 90% Se.

Sposób ten jest przy tym prosty i oszczędny w realizacji. Ponadto rozwiązanie według wynalazku pozwala zmniejszyć o około 70% ilość toksycznych pyłów oraz wyeliminować ich ciągłą cyrkulację, aż do osiągnięcia stężenia Se w granicach 15-20%, co wraz ze znacznym skróceniem czasu przerobu hutniczego szlamu anodowego wpływa w decydujący sposób na poprawę warunków bhp i przyczynia się do wyraźnej poprawy stanu ochrony środowiska naturalnego.

Sposób według wynalazku objaśniony jest bliżej na poniższym przykładzie: Szlam anodowy o składzie chemicznym: Ag - 29,29%, Pb - 40,55%, Cu - 0,25%, Se - 1,7%, S(og) - 6,97%, Au - 0,005% stapia się w temperaturze 1050°C w atmosferze utleniającej, bez udziału topników, w czasie około 1,5 godz. do momentu uzyskania lepkości żuźla wynoszącej 0,4 5 Pa*s w temperaturze 1050°C. Otrzymuje się stop Ag-Se o zawartości 94,33% Ag i 4,6% Se, przy uzysku srebra 94,3%, oraz jednorodny, dobrze przetopiony żużel ołowiu zawierający 62,5% Pb i 3,67% Ag. Żużel ten przerabia się dalej w piecu obrotowym topiąc go w atmosferze redukującej w temperaturze 1200°C z dodatkiem 5% wag. koksiku, 1% wag. żelaza i 3,6% wag. sody, uzyskując stop ołowiu ze srebrem o zawartości 9,8% Ag, z którego na drodze elektrorafinacji ołowiu w roztworze kwasu fluorokrzemowego odzyskuje się ołów i srebro.

Uzyskany stop Ag-Se odlewa się w anody, poddaje procesowi elektrorafinacji stosując gęstość katodową prądu 2 A/dm², przy stężeniu w elektrolicie Ag - 50 kg/m³ i HNO₃ - 15 kg/m³. W wyniku elektrorafinacji uzyskuje się srebro metaliczne w gatunku Ag 1 w ilości 82,0% w stosunku do masy anody oraz szlam anodowy, w ilości 18,0% w stosunku do masy anody, zawierający głównie selenek srebrzy (99,0%) oraz metale szlachetne (0,18%).

Szlam ten poddaje się konwertorowaniu w temperaturze 750°C w ciągu 3 godzin uzyskując srebro metaliczne z domieszką metali szlachetnych oraz pyły seleno-nośne o zawartości 56,0% Se. Z pyłów selenowych odzyskuje się selen znaną metodą poprzez rozpuszczenie ich w 8 n kwasie solnym i wytrącenie metalicznego selenu za pomocą dwutlenku siarki.

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

1. Sposób odzysku metali ze szlamów anodowych pochodzących z procesu elektrorafinacji miedzi, obejmujący proces topienia wsadu i rafinację wytopionego stopu zawierającego srebro, z n a m i e n n y t y m, że w procesie topienia wsad stanowi wyłącznie szlam anodowy, przy czym szlam ten zawierający poniżej 2% wagowych Cu topi się w atmosferze utleniającej w temperaturze powyżej 1000°C uzyskując stop srebrzo-selenowy o zawartości wagowej Ag 88-96% i Se 2-8% oraz żużel ołowiu zawierający wagowo Pb 40-70% i Ag 1-8%, po czym stop srebrzo-selenowy poddaje się bezpośrednio rafinacji elektrolitycznej z wydzieleniem na katodzie srebra o zawartości minimum 99,96% Ag, a powstały w tym etapie wtórny szlam anodowy zawierający selenki srebra, złota i platynowców poddaje się konwertorowaniu w temperaturze powyżej 700°C otrzymując stop srebra, złota i platynowców oraz pyły zawierające powyżej 40% Se.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces topienia szlamu anodowego prowadzi się aż do uzyskania lepkości żuźla poniżej 1 Pa*s w temperaturze 1050°C.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w procesie elektrorafinacji stopu srebrzo-selenowego przestrzeń anodowa jest oddzielona od przestrzeni katodowej i w trakcie trwania procesu roztwór w przestrzeni katodowej miesza się w sposób ciągły, przy czym pro-

ces prowadzi się przy gęstości prądu $1,5-3 \text{ A/dm}^2$, stosując elektrolit zawierający $10-100 \text{ g/dm}^3$ Ag i $5-20 \text{ g/dm}^3 \text{ HNO}_3$.