



21 Numer zgłoszenia: 296308

22 Data zgłoszenia: 20.10.1992

51 IntCl<sup>6</sup>:

C22B 7/00  
C22B 11/00  
C01G 5/00  
C22B 13/00

54

Sposób odzysku metali ze szpejzy pochodzącej  
z procesu przerobu żużli ołowiuowo-srebrowych

0300000000  
0300000000

43

Zgłoszenie ogłoszono:  
05.04.1993 BUP 07/93

45

O udzieleniu patentu ogłoszono:  
31.10.1996 WUP 10/96

73

Uprawniony z patentu:  
Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, PL

72

Twórcy wynalazku:  
Piotr Kapias, Gliwice, PL  
Ryszard Prajsnar, Gliwice, PL  
Tadeusz Grabowski, Gliwice, PL  
Piotr Bednarek, Bytom, PL  
Anna Bielecka, Chorzów, PL  
Jerzy Barszcz, Gliwice, PL  
Roland Stasiak, Sosnowiec, PL  
Jan Ciosek, Katowice, PL  
Andrzej Bednarek, Katowice, PL  
Eugeniusz Brzezina, Katowice, PL  
Stanisław Wójcik, Katowice, PL  
Lesław Okoń, Będzin, PL

57

1. Sposób odzysku metali ze szpejzy pochodzącej z procesu przerobu żużli ołowiuowo-srebrowych, obejmujący proces utleniania szpejzy w stanie ciekłym, **znamienny tym**, że po stopnieniu szpejzy w temp. 800-1000°C proces utleniania prowadzi się w dwóch etapach, w pierwszym etapie utlenianie prowadzi się w temp. rzędu 800-1000°C do czasu utleniania 30-60% masy szpejzy, natomiast w drugim etapie podnosi się temperaturę do około 1100°C i proces utleniania prowadzi do uzyskania minimum 60% Ag w metalicznym stopie wysokosrebrowym, przy czym w trakcie procesu utleniania przeprowadza się redukcję srebra z żużli bezpośrednio przed ich spustem przez wprowadzenie reduktora na powierzchnię kąpieli stosując dodatek reduktora w ilości 0,5-1% w stosunku do masy wytworzonego żużla w pierwszym etapie utleniania i 1-2% w drugim etapie utleniania, z tym że w trakcie całego procesu dokonuje się co najmniej czterokrotnego spustu żużli, po czym z uzyskanego metalicznego stopu wysokosrebrowego zawierającego minimum 60% Ag oraz poniżej 30% Cu i poniżej 10% Pb na znanej drodze hydrometalurgicznej odzyskuje się srebro, z żużla ołowiuowo-miedziowego z drugiego etapu utleniania, zawierającego wagowo: 1-5% Ag, 15-40% Cu, 20-40% Pb i 1-3% Sb, znaną drogą ługowania odzyskuje się miedź, natomiast z żużla ołowiuowego z pierwszego etapu utleniania, zawierającego wagowo: 0,1-0,3% Ag, 3-5% Cu, 50-70% Pb i 5-10% Sb, z pyłów ołowionośnych zawierających wagowo: 0,1-0,3% Ag, 1-3% Cu, 40-70% Pb, 5-20% Sb, a także ze szlamów powstających w procesie ługowania żużla ołowiuowo-miedziowego, przez znane topienie redukcyjne, odzyskuje się ołów i srebro.

# Sposób odzysku metali ze szpejzy pochodzącej z procesu przerobu żużli ołowiowo-srebrowych

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku metali ze szpejzy pochodzącej z procesu przerobu żużli ołowiowo-srebrowych, obejmujący proces utleniania szpejzy w stanie ciekłym, **znamienny tym**, że po stopnieniu szpejzy w temp. 800-1000°C proces utleniania prowadzi się w dwóch etapach, w pierwszym etapie utlenianie prowadzi się w temp. rzędu 800-1000°C do czasu utleniania 30-60% masy szpejzy, natomiast w drugim etapie podnosi się temperaturę do około 1100°C i proces utleniania prowadzi do uzyskania minimum 60% Ag w metalicznym stopie wysokosrebrowym, przy czym w trakcie procesu utleniania przeprowadza się redukcję srebra z żużli bezpośrednio przed ich spustem przez wprowadzenie reduktora na powierzchnię kąpieli stosując dodatek reduktora w ilości 0,5-1% w stosunku do masy wytworzonego żużla w pierwszym etapie utleniania i 1-2% w drugim etapie utleniania, z tym że w trakcie całego procesu dokonuje się co najmniej czterokrotnego spustu żużli, po czym z uzyskanego metalicznego stopu wysokosrebrowego zawierającego minimum 60% Ag oraz poniżej 30% Cu i poniżej 10% Pb na znanej drodze hydrometalurgicznej odzyskuje się srebro, z żużla ołowiowo-miedziowego z drugiego etapu utleniania, zawierającego wagowo: 1-5% Ag, 15-40% Cu, 20-40% Pb i 1-3% Sb, znaną drogą ługowania odzyskuje się miedź, natomiast z żużla ołowiowego z pierwszego etapu utleniania, zawierającego wagowo: 0,1-0,3% Ag, 3-5% Cu, 50-70% Pb i 5-10% Sb, z pyłów ołowionośnych zawierających wagowo: 0,1-0,3% Ag, 1-3% Cu, 40-70% Pb, 5-20% Sb, a także ze szlamów powstających w procesie ługowania żużla ołowiowo-miedziowego, przez znane topienie redukcyjne, odzyskuje się ołów i srebro.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że szpejżę utlenia się za pomocą powietrza, powietrza wzbogaconego w tlen lub tlenu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w charakterze reduktora najkorzystniej stosuje się koksik lub pył węglowy.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku metali ze szpejzy pochodzącej z procesu przerobu żużli ołowiowo-srebrowych.

W procesie redukcyjnego topnienia żużli ołowiowo-srebrowych, okresowo jako odrębna faza oprócz ołowiu i żużla odpadowego powstaje szpejża. Tworzenie się tego materiału w procesie otrzymywania srebra jest konsekwencją wysokiej zawartości ołowiu, typowej dla polskich szlamów anodowych i zastosowanego sposobu odzysku srebra z żużli otrzymywanych w procesie stapiania szlamu. Szpejża powstająca w tym procesie jest metalicznym stopem antymonku miedzi, srebra i ołowiu, zawierającym w % wagowych: Ag 1,5-5, Cu 15-40, Sb 3-10, Pb-reszta.

Dotychczas nie znane są sposoby przerobu tego typu materiałów, dlatego szpejża pochodząca z procesu przerobu żużli ołowiowo-srebrowych jest gromadzona na składowiskach, co stanowi zagrożenie dla środowiska i wiąże się z bezpowrotną stratą w niej metali.

Znanych jest natomiast wiele sposobów przerobu szpejzy otrzymywanej przy przetopie koncentratów ołowioowych i miedziowych, a będącej metalicznym stopem arsenków i antymonków metali zawierającym najczęściej znaczną ilość Cu, Pb, Ni, Co oraz niewielkie ilości metali szlachetnych.

Jeden ze znanych sposobów przerobu szpejzy polega na jej mieleniu i prażeniu najczęściej z dodatkiem pirytu w temperaturze 600-800°C w słabo utleniającej atmosferze zawierającej tlen, tlenek węgla, azot oraz dwutlenek siarki w przypadku zastosowania pirytu. W tych warunkach

arsen i antymon zostają odpędzone w postaci lotnych trójtlenków i odzyskiwane w procesie odpylanie suchego lub mokrego w postaci pyłów lub szlamów, które są kierowane do produkcji związków arsenu. Prażonka jest kierowana najczęściej do hut miedzi w celu odzysku metali.

Inny znany sposób polega na konwertowaniu szpejzy łącznie z kamieniem miedziowym w temperaturze 1200-1250°C. W wyniku procesu utleniania w słabo utleniającej atmosferze zawierającej SO<sub>2</sub>, arsen i ołów są odpędzane i przechodzą do pyłów, które są półproduktem do odzysku arsenu, a miedź i metale szlachetne zawarte w szpejzie przechodzą do miedzi konwertorowej otrzymywanej z kamienia. Metoda ta nadaje się do przerobu szpejzy składającej się głównie z arsenku i antymonku miedzi z małą zawartością ołowiu.

Szpeję o wysokiej zawartości ołowiu i miedzi, po uprzednim rozdrobnieniu, poddaje się redukcyjnemu topieniu w temperaturze około 1100°C z dodatkiem tlenku materiału ołowionośnego, np. glejty i materiału nasiarczającego, np. galeny lub siarczanu ołowiu, w piecu płomienym lub obrotowym. W wyniku procesu ołów i metale szlachetne zawarte w szpejzie koncentrują się w ołowiu wytopionym z materiałów ołowionośnych, natomiast miedź odzyskiwana jest w kamieniu miedziowym. Dodatkowo powstaje również szpejza wzbogacona w Ni, Co, As, która jest kierowana do odzysku tych metali.

Technologie te nie mogą być stosowane do przerobu szpejzy powstającej w procesie przerobu żużli ołowiu-srebrowych z uwagi na jej specyficzny skład chemiczny.

Sposób według wynalazku polega na tym, że szpeję stapia się w temperaturze 800-1000°C w piecu kupelacyjnym lub konwertorze, po czym poddaje dwuetapowemu procesowi utleniania z tym, że w pierwszym etapie utlenianie prowadzi się w temperaturze rzędu 800-1000°C do momentu utleniania 30-60% masy szpejzy, natomiast w drugim etapie podnosi się temperaturę do około 1100°C i proces utleniania prowadzi się do osiągnięcia minimum 60% Ag w metalicznym stopie wysokosrebrowym. Jako czynnik utleniający stosuje się korzystnie powietrze, powietrze wzbogacone w tlen lub tlen, które podaje się bezpośrednio na powierzchnię kąpieli albo wdmuchuje do kąpieli poprzez dysze lub lance. W trakcie procesu utleniania przeprowadza się redukcję srebra z żużli bezpośrednio przed ich spustem przez wprowadzenie reduktora na powierzchnię kąpieli, stosując w pierwszym etapie utleniania dodatek reduktora w ilości 0,5-1%, a w drugim etapie w ilości 1-2% w stosunku do masy wytworzonego żużla. W charakterze reduktora stosuje się najkorzystniej koksik lub pył węglowy.

W trakcie całego procesu utleniania dokonuje się co najmniej czterokrotnego spustu żużli.

W wyniku tak prowadzonego procesu uzyskuje się metaliczny stop wysokosrebrowy zawierający wagowo minimum 60% Ag, poniżej 30% Cu i poniżej 10% Pb, żużli ołowiu z pierwszego etapu utleniania, zawierający wagowo: 0,1-0,3% Ag, 3-5% Cu, 50-70% Pb i 5-10% Sb, żużel ołowiu-miedziowy z drugiego etapu utleniania, zawierający wagowo: 1-5% Ag, 15-40% Cu, 20-40% Pb i 1-3% Sb oraz pyły ołowionośne, zawierające wagowo: 0,1-0,3% Ag, 1-3% Cu, 40-70% Pb, 5-20% Sb.

Metaliczny stop wysokosrebrowy przerabia się hydrometalurgicznie w znany sposób uzyskując srebro o czystości powyżej 99,96% Ag.

Najkorzystniej stop ten przerabia się następująco. Stop wysokosrebrowy rozpuszcza się w roztworze kwasu azotowego o gęstości 1,3-1,5 g/dm<sup>3</sup>. Otrzymany roztwór neutralizuje się do pH równego 2-3 przez dodanie NH<sub>4</sub>OH, filtruje, po czym poddaje cementacji na płytach miedzi katodowej. Odsrebrzony roztwór poddaje się cementacji na wiórach żelaznych i otrzymuje miedź cementacyjną zawierającą powyżej 80% Cu.

Żużel ołowiu-miedziowy otrzymany z drugiego etapu utleniania szpejzy kruszy się i miele, a następnie przerabia się znanymi metodami ługowania kwaśnego lub amoniakalnego w celu odzysku z niego miedzi. W przypadku stosowania metody kwaśnej żużel ołowiu-miedziowy ługuje się w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 50-150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, przy stosunku objętościowym fazy ciekłej do stałej 5:1 i wprowadzaniu powietrza jako czynnika utleniającego do roztworu. Miedź odzyskuje się z roztworu metodą krystalizacji siarczanu miedziowego, cementacji żelazem lub elektrolizy. W przypadku stosowania metody amoniakalnej, żużel ołowiu-miedziowy ługuje się w roztworze amoniaku i węglanu amonowego o stężeniu 50-150 g NH<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> i 50-150 g /NH<sub>4</sub>/<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> roztworu, przy stosunku objętościowym

fazy ciekłej do stałej 5:1 i wprowadzaniu powietrza jako czynnika utleniającego do roztworu. Miedź odzyskuje się z roztworu amoniakalnego metodą jego rozkładu termicznego lub ekstrakcji jonowymiennej. Produktami procesu ługowania żuźla ołowiowo-miedziowego jest nierozpuszczalny szlam ołowiowo-srebrowy, zawierający wagowo 1,5-8% Ag, 1-5% Cu, 50-80% Pb oraz handlowy produkt miedziowy w postaci roztworu siarczanu miedzi, krystalicznego siarczanu miedzi, miedzi cementacyjnej lub katodowej w przypadku ługowania kwaśnego i tlenkowych związków miedzi w przypadku ługowania amoniakalnego.

Żużel ołowiowy i pyły otrzymane w pierwszym etapie utleniania szpejzy oraz szlam ołowiowo-srebrowy z procesu ługowania żuźla ołowiowo-miedziowego przerabia się dalej znanymi metodami w kierunku odzysku ołowiu i srebra. W tym celu materiały te razem lub osobno topi się redukcyjnie, np. w piecu obrotowo-wahadłowym, w temperaturze około 1100°C z dodatkiem sody i koksiku uzyskując stop ołowiu ze srebrem, zawierający 1-10% Ag. Dalszy przerób stopu Pb-Ag prowadzi się korzystnie metodą elektrorafinacji w roztworze kwasu fluororkrzemowego. W wyniku procesu elektrorafinacji otrzymuje się ołów katodowy, stanowiący produkt handlowy oraz szlam anodowy wtórny zawierający 10-50% Ag, stanowiący materiał zwrotny do procesu wytapiania srebra w piecu kupelacyjnym. Rozwiązanie według wynalazku umożliwia zagospodarowanie i całkowity odzysk srebra, miedzi i ołowiu ze szpejzy - jednego odpadowego produktu procesu otrzymywania srebra z krajowych szlamów anodowych, pochodzących z procesu elektrorafinacji miedzi. Powoduje to wzrost ogólnego odzysku srebra ze szlamów anodowych o około 0,10% i ołowiu o około 3% i pozwala na wyeliminowanie z obiegu srebrowego szkodliwego zanieczyszczenia - miedzi oraz wyprowadzenie go w postaci produktu handlowego. Rozwiązanie według wynalazku przenosi również pozytywne efekty ekologiczne przez likwidację składowisk materiału o wysokiej zawartości ołowiu.

Sposób według wynalazku objaśniony jest bliżej na poniższym przykładzie.

Szpejżę w ilości 15 Mg w postaci bloków i skrzepów o średniej zawartości 2,9% Ag, 23,2% Cu, 66,4% Pb, 4,5% Sb stapia się w piecu kupelacyjnym w temperaturze 800-1000°C, a następnie prowadzi dwuetapowe utlenianie w stanie ciekłym przez wprowadzanie powietrza przez dyszę bezpośrednio nad powierzchnię kąpieli. W czasie utleniania dokonuje się okresowego spustu żuźli, a przed każdym spustem przeprowadza się proces redukcji srebra z żuźli przez zawsadowanie koksiku na powierzchnię kąpieli. Kąpiel miesza się powietrzem około 1 minuty, a następnie odcina dopływ powietrza i po 10-15 minutach odstawania zlewa żużel z pieca. Pierwszy etap utleniania prowadzi się do momentu utlenienia około 45% masy szpejzy w możliwie niskiej temperaturze rzędu 800-900°C, przy dodatku koksiku do redukcji srebra z żuźli w ilości 0,7% od masy wytworzonego żuźla. W drugim etapie utleniania temperaturę podnosi się do 1100°C, a dodatek koksiku do odsrebrzenia żuźli przed spustem zwiększa się do 2% od masy wytworzonego żuźla. Po zakończeniu procesu utleniania i spuście żuźli dokonuje się spustu metalu końcowego. Produktami procesu utleniania szpejzy jest 6,4 Mg żuźla ołowiowego z pierwszego etapu utleniania, zawierającego wagowo: 0,3% Ag, 4,5% Cu, 73,0% Pb, 6,0% Sb, 8,5 Mg żuźla ołowiowo-miedziowego z drugiego etapu utleniania o zawartości 1,4% Ag, 37,2% Cu, 52,0% Pb, 1,9% Sb 0,37 Mg metalicznego stopu wysokosrebrowego o zawartości 83,5% Ag, 4,7% Cu, 9,5% Pb, 0,3% Sb oraz 0,75 Mg pyłów z odpylania gazów procesowych w filtrze workowym o zawartości 0,3% Ag, 1,5% Cu, 60,0% Pb, 7,5% Sb.

Uzyskany metaliczny stop wysokosrebrowy rozpuszcza się w wodnym roztworze kwasu azotowego o gęstości 1,4 g/cm<sup>3</sup> w temperaturze 80-90°C, otrzymany roztwór poddaje się neutralizacji do pH 2-3 przez dodanie NH<sub>4</sub>OH, a następnie filtracji. Z oczyszczonego roztworu cementuje się srebro na płytach miedzi katodowej w czasie 24 h przy jego mieszaniu. Otrzymane srebro po oddzieleniu od roztworu przemywa się rozcieńczonym roztworem kwasu azotowego i wodą destylowaną, a odsrebrzony roztwór poddaje się cementacji na wiórach żelaznych, w wyniku czego otrzymuje się miedź cementacyjną i roztwór odpadowy. Produktami przerobu 370 kg stopu wysokosrebrowego jest 300 kg srebra o czystości 99,99% i 130 kg miedzi cementacyjnej zawierającej 85% Cu. Z kolei żużel ołowiowo-miedziowy, w postaci zmielonej, w ilości 8,5 Mg ługuje się w wodnym roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 60 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> przy mieszaniu i doprowadzaniu powietrza jako czynnika utleniającego. Otrzymaną gęstwą filtruje się uzyskując

7,7 Mg szlamu ołowio-srebowego zawierającego 1,5% Ag, 57,4% Pb, 4,5% Cu. Oczyszczony roztwór poddaje się krystalizacji i otrzymuje 10,4 Mg pięciowodnego siarczanu miedzi.

Otrzymane materiały ołowionośne miesza się w stosunku: żużel ołowio-srebowy: płyn utleniania szpejzy równym 43:52:5 i topi redukcyjnie w ilości 800 kg z dodatkiem 25% NaOH i 5% koksiku w temperaturze 1100°C w piecu obrotowo-wahadłowym, uzyskując 520 kg stopu ołowiu ze srebrem o zawartości 1,4% Ag, z którego na drodze elektrorafinacji odzyskuje się ołów i srebro.

**170 099**

Departament Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz.  
Cena 2,00 zł