

Stanisław WOLFF, Jerzy SZYMAŃSKI,
Małgorzata MUCHA, Zofia TUMIDAJSKA,
Wojciech CIMR

Instytut Metali Nieżelaznych
Politechnika Śląska

SPOSÓB PRZYGOTOWANIA SUROWCÓW SREBRNOŚNYCH DO PROCESU TOPIENIA I RAFINACJI OGNIOWEJ

Streszczenie. Proponowana metoda polega na alkalicznym ługowaniu odmiedzianych szlamów i powoduje zmniejszenie się masy wsadu do pieca kupelacyjnego o około 50%, dwukrotne wzbogacenie go w srebro, dalsze odmiedzianie i odcynowanie. Następstwem tego jest zapewnienie w procesie topienia i rafinacji wzrostu uzysku srebra, zmniejszenie zużycia paliwa i topników, zmniejszenie emisji pyłów do atmosfery i zagrożenia środowiska.

1. WSTĘP

Szlamy anodowe powstające w procesie elektrolitycznej rafinacji miedzi są podstawowym surowcem srebrnośnym w kraju. Dlatego badania nad usprawnieniem metod ich przerobu mają istotne znaczenie. Zawarte w anodach srebro wraz z innymi metalami przechodzi w czasie elektrolizy do szlamu gromadzącego się na dnie waniek elektrolitycznych. Szlam ten okresowo przerabia się, uzyskując w ten sposób srebro, nieco złota i niewielkie ilości metali z grupy platyny. Szlam anodowy jest cennym produktem ubocznym przy otrzymywaniu miedzi, który oprócz metali szlachetnych może być również surowcem do otrzymywania selenu i telluru.

2. SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY SZLAMU ANODOWEGO

Szlam anodowy z elektrorafinacji miedzi posiada barwę szaro-czarną i ziarnistość około $71\mu\text{m}$. Składa się z mieszaniny srebra metalicznego oraz jego związków w postaci selenków, siarczanów, arsenków i antymonków innych metali (głównie ołowiu i miedzi).

Główne związki chemiczne występujące w szlamie anodowym zestawiono poniżej [1, 6]:

Ag - Ag, Ag₂Se, Ag₂Te, CuAgSe, (AgAu)Te₂, AgCl

Au - Au, (AgAu)Te₂

- Pt - Pt_{met}
 Cu - Cu₂S, Cu₂Se, Cu₂Cl₂, Cu
 Se - Ag₂Se, Cu₂Se, Cu₂Te, CuAgSe, Se
 Te - Ag₂Te, Cu₂Te, (AgAu)Te₂, Te
 As - As₂O₃, BiAsO₄, SbAsO₄,
 Bi - Bi₂O₃, BiAsO₄,
 Pb - PbSO₄, Pb₂Sb₂O₆
 Sn - Sn(OH)₂SO₄, SnO₂
 Ni - NiO,
 Fe - Fe₂O₃,
 Si - SiO₂,
 Zn - ZnO.

Krajowe szlamy anodowe charakteryzują się wysoką zawartością srebra i słoju oraz niską zawartością telluru, selenu, platynowców i złota.

Przykłady składu chemicznego szlamów anodowych podano w tablicy 1.

Skład chemiczny szlamów anodowych w niektórych zakładach zagranicznych przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 1

Skład chemiczny szlamów anodowych w %

Rok prod.	Cu	Ag	Au	Se	Pb	Sb	Ni
1960	9,84	26,22	0,01	0,55	-	3,85	-
1970	14,70	33,57	0,01	1,43	8,16	1,20	1,00
1976	14,60	27,40	0,01	1,37	42,30	1,10	0,90
1976	14,80	38,20	0,01	1,19	28,70	1,30	1,00

Tablica 2

Skład chemiczny szlamów anodowych w niektórych zakładach zagranicznych [2] %

Zakład	Cu	Ag	Au	Se	Te	Pb	Sb	Ni
Outokumpu (Finlandia)	13,0	10,0	0,03	4,0	-	6,0	-	19,0-45,0
Nikko (Japonia)	9,6-22,0	0,3-0,8	0,1-0,2	2,2-5,8	-	18,7-33,0	-	-
Port Camb. (Australia)	13,7	6,3	1,6	2,9	2,6	23,8	-	-
Boliden (Szwecja)	4,0	9,3	1,3	22,0	1,0	10,0	-	-
Montreal East (Kanada)	4,3	33,0	2,0	12,0	3,6	-	-	-
Sagenoseki (Japonia)	1,4	1,8	0,5	0,2	1,1	33,5	-	-
Norddeutsche (RPN)	5,5	17,0	-	5,0	0,7	14,0	10,0	-

3. CHARAKTERYSTYKA TECHNOLOGII PRZEROBU KRAJOWYCH SZLAMÓW ANODOWYCH

Aktualna technologia przerobu krajowych szlamów anodowych polega na trzech zasadniczych operacjach:

- odmiedziowanie,
- przetop i kupelacja do metalu Dore'a,
- elektrorafinacja srebra.

Głównym procesem odmiedziowania jest utlenianie miedzi i przeprowadzenie jej w postać rozpuszczalną w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego. Duża zawartość miedzi komplikuje bowiem dalszą przeróbkę szlamu i obniża stopień odzysku metali szlachetnych. Poszczególne metody odmiedziowania różnią się między sobą warunkami, w jakich proces jest prowadzony. W wyniku odmiedziowania zawartość miedzi w szlamach zmniejsza się do 1-2%.

Otrzymany w wyniku powyższych operacji półprodukt srebronośny kierowany jest po wysuszeniu na piece kupelacyjne. Półprodukt ten zanieczyszczony jest balastem, jakim w przypadku procesu topienia są związki ołowiu, cyny, miedzi, niklu i innych metali występujących głównie w postaci siarczanów. Powoduje to konieczność zużywania w procesie topienia dużych ilości paliwa i topników, zmniejszenie wydajności pieców topielnych, wydłużenie czasu trwania procesu, powstawanie dużej ilości żużla i pyłów zawierających srebro oraz pogorszenie warunków pracy ze względu na niekontrolowaną emisję związków siarki, selenu i ołowiu do atmosfery.

Aktualnie w związku z rozwojem hutnictwa miedzi i wynikającym stąd wzrostem produkcji szlamów anodowych wskazane jest prowadzenie badań nad modernizacją istniejącej technologii a zwłaszcza na odcinku przygotowania szlamów anodowych do procesu przetopu.

Autorzy pracy na podstawie badań laboratoryjnych proponują wprowadzenie po operacji odmiedziowania procesu ługowania szlamów anodowych w wodnych roztworach NaOH w temperaturze 333-353K, przy czym roztwór po ługowaniu zostaje oddzielony od nierozpuszczalnych składników stałych, tak że może być dalej przerabiany dla odzyskania znajdujących się w nim następujących metali: ołów, cyna i miedź.

4. BADANIA WŁASNE

Poniżej omówiono wyniki laboratoryjnych badań ługowania szlamu anodowego roztworami NaOH.

Celem tych badań było ustalenie optymalnych parametrów procesu ługowania szlamów anodowych, takich jak: temperatura, stężenie NaOH i stosunek fazy stałej do ciekłej oraz zbadanie zachowania się niektórych składników szlamu, tj.: Ag, Pb, Cu, Se, Sn i As w czasie procesu ługowania.

W zależności bowiem od warunków procesu poszczególne składniki przechodzą do roztworu w różnym stopniu. Roztwory te dla odzyskania metali w

Tablica 3

Wpływ stężenia NaOH, temperatury, stosunku fazy st. do c. na ługowanie składników szlamu anodowego

Lp.	Stęż. NaOH g/dm ³	Temp. °C	Masa pocz. szlamu g	Stos. faz st/c	Rostwór po ługowaniu							Szlam po ługowaniu								
					Obj. roz- tworu dm ³	Skład w g/lm ³			Uzysk w %			Masa š	Skład w %				St. przejścia w š do pozostałości			
						Pb	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn		Pb	Ag	Cu	Se	Zb	Ag	Cu	Se
1	100	40	50	1:10	0,5	13,20	0,09	0,48	62,4	8,03	92,30	28,8	8,48	55,90	1,54	3,11	23,09	100	79,30	81,05
2	100	60	50	1:10	0,5	15,70	0,12	0,49	74,2	10,71	94,23	28,6	9,55	56,29	1,46	3,28	25,82	"	74,56	81,05
3	100	80	50	1:10	0,5	15,68	0,08	0,50	74,1	7,19	96,15	28,0	8,57	57,50	1,52	3,78	22,69	"	76,00	85,78
4	100	40	100	1:5	0,5	23,68	0,06	0,46	55,9	2,67	44,23	71,0	13,10	45,35	1,54	2,92	43,97	"	97,62	93,80
5	100	60	100	1:5	0,5	25,28	0,06	0,49	59,8	2,67	47,11	65,3	12,90	49,31	1,50	3,48	39,82	0	87,45	99,87
6	100	80	100	1:5	0,5	28,18	0,10	0,48	66,6	4,46	46,15	63,3	11,20	59,86	1,64	3,42	33,52	"	92,68	97,95
7	150	40	50	1:10	0,5	11,40	0,07	0,52	53,9	6,25	100,0	31,2	8,90	51,60	1,60	3,39	26,25	"	89,14	95,71
8	150	60	100	1:10	1,0	13,90	0,53	0,47	65,7	47,32	90,38	51,0	13,45	63,10	1,21	4,33	32,43	"	55,09	99,92
9	150	80	50	1:10	0,5	14,08	0,11	0,48	66,5	9,82	46,15	28,0	9,07	57,50	1,56	3,62	34,01	"	78,00	91,72
10	150	40	100	1:5	0,5	23,76	0,28	0,45	56,2	12,50	43,26	65,0	12,62	49,53	1,20	3,40	38,78	"	74,28	100,00
11	150	60	100	1:5	0,5	25,78	0,27	0,49	61,5	12,85	47,11	61,5	11,63	52,35	1,56	3,51	33,81	"	85,66	97,67
12	150	80	100	1:5	0,5	26,22	0,17	0,45	61,0	7,58	43,26	61,0	10,62	52,78	1,76	3,60	30,62	"	95,85	99,36
13	200	80	100	1:5	0,5	24,42	0,33	0,52	57,7	14,73	50,00	62,0	14,51	51,93	1,52	3,46	42,53	"	84,14	97,06
14	200	80	166	1:3	0,5	20,84	0,20	0,47	29,7	5,37	27,22	126,0	18,20	42,42	1,12	2,87	65,31	"	75,90	98,57

Skład szlamu (%): Pb-21,15; Ag-32,20; Cu-1,12; Sb-3,66; Ni-1,19; Se-2,21; Sn-0,52; An-C₁47.

nich zawartych oraz zachowania prawidłowej gospodarki wodno-ściekowej muszą być również w odpowiedni sposób zagospodarowane.

Surowcem wyjściowym do badań był odmiedziowany szlam anodowy o składzie (%): Ag-32,20; Cu-1,12; Pb-21,15; Sb-3,66; Ni-1,19; As-0,47; Sn-0,52; Se-2,21. Szlam suszono do stałej masy w temp. 50°C dla uniknięcia utleniania składników. Próby ługowania prowadzono w ługownikach szklanych o pojemności 1 dm³, zaopatrzonych w mieszadła mechaniczne i termostatowanych.

Zbadano wpływ stężenia NaOH w zakresie 100 do 200 g/dm³ na zachowanie się poszczególnych składników szlamu przy prowadzeniu procesu w różnych temperaturach i różnych stosunkach fazy stałej do ciekłej.

Uzysk ługowania liczono według wzoru:

$$\text{uzysk ługowania (\%)} = \frac{\text{ilość składnika w roztworze} \cdot \text{obj. roztw.} \cdot 100}{\text{początkowa ilość składnika w szlamie}}$$

Stopień przejścia składników do szlamu po ługowaniu liczono według wzoru:

$$\text{stopień przejścia (\%)} = \frac{\text{ilość składnika w pozostałości} \cdot 100}{\text{początkowa ilość składnika w szlamie}}$$

Wyniki zestawiono w tablicy 3.

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW

W wyniku zastosowania roztworu wodorotlenku soda jako czynnika ługującego uzyskano znaczne zmniejszenie masy szlamu o około 40%. Zmniejszenie masy szlamu po ługowaniu spowodowane jest faktem rozpuszczenia się siarczynu ołowiu i innych składników ługowanego materiału w roztworze NaOH.

Z badań wpływu stężenia NaOH na przebieg ługowania szlamu anodowego wynika, że najwięcej, bo 74,2%, ołowiu przechodzi do roztworu o początkowym stężeniu 100 g/dm³ NaOH przy temp. 333K i stosunku faz st. do c. 1:10. Podwyższając stężenie NaOH w roztworze do 150 g/dm³ osiągnięto uzysk ługowania ołowiu wynoszący 65,72% (pozostałe parametry bez zmian).

Zmieniając stosunek fazy st. do c. na 1:5 stwierdzono, że przy stężeniu NaOH 100 g/dm³, temp. 333K uzyskano 59,76% wyługowania ołowiu ze szlamu. Natomiast przy stężeniu NaOH 150 g/dm³ uzysk ługowania ołowiu wyniósł 61,50% (temp. 333K) i 61,98% (temp. 353K).

W przypadku ługowania szlamu za pomocą NaOH o stężeniu 200 g/dm³ osiągnięto 57,7% uzysku ołowiu do roztworu (temp. 353K, stosunek faz 1:5). Zmieniając stosunek faz na 1:3 stwierdzono, że uzysk ołowiu wyniósł zaledwie 29,68%.

Z badań nad wpływem temperatury na proces alkalicznego ługowania szlamu anodowego wynika, że wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 313-353K stopień wyługowania ołowiu rośnie. W temp. 313K zawartość ołowiu w roztworze wynosiła 11,40 g/dm³ (uzysk 53,90%) przy stężeniu początkowym 150 g/dm³ NaOH i stosunku faz 1:10, natomiast w temperaturze 353K stwierdzono

zwiększenie zawartości ołowiu do $14,8 \text{ g/dm}^3$ (uzysk 66,57%) przy pozostałych parametrach bez zmian.

Ze szlamu anodowego ulega wyługowaniu w roztworze alkalicznym również cyna i częściowo związki miedzi (tabl. 3). Wykonano także jednorazową analizę na zawartość arsenu w roztworze i pozostałości po ługowaniu (próba nr 3) i stwierdzono $0,36 \text{ g/dm}^3$ w roztworze oraz 0,17% w szlamie po ługowaniu, (ok. 80% arsenu przeszło do roztworu).

Analiza wykazała całkowitą nieobecność srebra w roztworze i jednocześnie znaczne wzbogacenie w srebro szlamu po ługowaniu z 32,20% do średnio 50-55% Ag. Zrozumiałe jest, że im większy uzysk metali towarzyszących do roztworu, tym większy ubytek masy szlamu i stopień wzbogacenia szlamu w srebro.

Na uwagę zasługuje fakt, że srebro obecne w szlamie w postaci tlenkowej po procesie ługowania alkalicznego ulega redukcji do metalu [5, 7].

Obserwuje się również, że szlam ulega wzbogaceniu w selen (od 2,21% do 3,50%).

Na podstawie analizy wyników stwierdzono, że z punktu widzenia składu pozostałości po ługowaniu alkalicznym korzystne jest stosowanie stężenia NaOH 100 g/dm^3 , stosunku fazy st. do c. 1:10 oraz temperatury w zakresie 333-353K.

Roztwór oddzielony od pozostałości zawiera głównie ołów ($11,40 \text{ g/dm}^3$ do $28,18 \text{ g/dm}^3$ w zależności od warunków ługowania), miedź (ok. $0,20 \text{ g/dm}^3$) oraz cynę (ok. $0,50 \text{ g/dm}^3$).

6. WNIOSKI

Wstępne badania nad zastosowaniem metody alkalicznego ługowania w procesie przygotowania szlamów anodowych do przetopu wskazują na możliwość znacznego zmniejszenia masy szlamu, co przyczyniłoby się do:

- bardziej efektywnego wykorzystania pojemności roboczej pieców topielnych,
- zmniejszenia ilości energii cieplnej i topników,
- zmniejszenia ilości żużli i pyłów powstających w procesie przetopu i ograniczenie strat srebra.

Roztwory otrzymane w wyniku procesu ługowania mogą być źródłem odzysku szeregu metali.

Plan badań przewiduje uściślenie wszystkich parametrów procesu oraz opracowanie propozycji kompleksowego wykorzystania składników szlamu anodowego wraz z ewentualną modernizacją aktualnej technologii.

LITERATURA

- [1] Habashi F.: Metallurgia, The British J. Metals, 1965, 434.
- [2] Kudriavcev A.A.: *Chimie i tehnologia selena i telurata*. Moskva 1963.
- [3] Mlynarska A., Lach E.: *Prace Inst.Met.Niet.* 1977, t. VI, nr 4, s. 197-201.
- [4] Pat. PRL nr 85696.
- [5] Lux M. i inni: *Neue Hütte*, 1978, t. 23, nr 5, ss. 170-173.
- [6] Spr. IMN nr 33/RM/70/14/Pr.
- [7] Zagorodnaja E.P. i inni: *Elektrochimija* 1977, t. XIII, nr 3, ss. 288-390.

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СЕРЕБРОНОСНОГО СЫРЬЯ К ПЛАВКЕ И ОГНЕВОМУ
РАФИНИРОВАНИЮ ВО ВРЕМЯ ВЫДЕЛАЧИВАНИЯ

Р е з ю м е

Предлагаемый метод состоит в выщелачивании обезмеденных шламов, благодаря чему масса шихты для купелировочной печи уменьшается на около 50%, двукратно обогащается серебром и ещё больше обезмедивается и обзолавливается. Следствием этого является увеличение выхода серебра в процессе плавки и рафинирования.

THE METHOD OF PREPARING THE SILVER-CARRYING RAW MATERIALS FOR MELTING
AND FIRE-REFINING IN THE PROCES OF ALKALINE LEACHING

S u m m a r y

The proposed method is based on alkaline leaching of de-copperized slimes, and causes about 50% decrease in weight of charge for the cupellation furnace, double enrichment in silver, and further de-copperization and de-tinning of charge. In the result, the yield of silver increases in the process of melting and refining, decrease in fuel and flux consumption, and decrease of dust emission into the atmosphere and environment endangering is obtained.