

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53497

Patent dodatkowy
do patentu _____

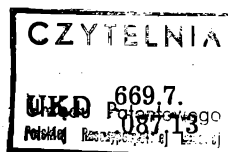
Zgłoszono: 28.VIII.1964 (P 105 586)

Pierwszeństwo: 19.III.1964 Rumunia

Opublikowano: 11.IX.1967

Kl. 40 c, 3/04

MKP C 22 d



Współtwórcy wynalazku: inż. dypl. Fruchter Morit Nahman, inż. dypl.
Mercea Stela Eufrosina Vicorica, inż. dypl.
Turasy Alexandru Dumitru

Właściciel patentu: Ministerul Industriei Petrolului si Chimiei, Bukareszt (Rumunia)

Sposób przerabiania szlamu anodowego, powstającego przy elektrolitycznym rafinowaniu ołowiu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerabiania na drodze elektrometalurgicznej szlamu anodowego, powstającego podczas elektrolitycznego rafinowania odmiedziowanego ołowiu surowego względnie ołowiu twardego.

Znany sposób oddzielania składników szlamu, powstającego podczas elektrolizy ołowiu, polega na stapianiu szlamu w piecu trzonowym, przy czym, przez wdmuchiwanie powietrza w celu utlenienia i przeprowadzenia antymonu i arsenu w stan pary, wychwytyuje się składniki w postaci lotnego pyłu i poddaje dalszej przeróbce. Składniki szlamu pozostające po oddzieleniu antymonu i arsenu poddaje się procesowi topnienia utleniającego, prowadzącego do powstawania mieszaniny **Au—Ag**. W toku tego procesu i w ostatniej fazie zabiegów, zawarty pierwotnie w szlamie bizmut oraz miedź otrzymuje się w postaci żużla, a mieszaninę **Au—Ag** poddaje się rozdzielaniu i rafinuje na drodze elektrolitycznej.

Sposób ten ma jednak szereg wad, ponieważ do przeprowadzania poszczególnych stadiów opisanego procesu niezbędne są liczne urządzenia, a oddzielanie arsenu w postaci As_2O_3 stwarza stałe niebezpieczeństwo zatrucia, toteż konieczne jest stosowanie specjalnych urządzeń do wychwytywania trującego pyłu, aby usunąć go z powietrza wypuszczanego do otaczającej atmosfery. Poza tym występują tu znaczne straty metali szlachetnych, porywa-

2

nych wraz z pyłem oraz z żużlem, jak również z innymi ubocznymi produktami.

Sposób według wynalazku umożliwia uniknięcie opisanych wad. Polega on na tym, że w celu uzyskania antymonu i metali szlachetnych, szlam, powstający podczas elektrolitycznego rafinowania ołowiu, poddaje się topieniu w piecu obrotowym lub w elektrycznym piecu szybowym i następnie odlewa w postaci anod. Anody te umieszcza się w kąpeli elektrolitycznej, w której jako elektrolit stosuje się związek kompleksowy fluoro-antymono-amoniak oraz siarczany amonowy w wodnym roztworze.

Pod wpływem prądu elektrycznego antymon i arsen osadzają się na katodzie, a ołów, bizmut, złoto i srebro na anodzie, w postaci wtórnego szlamu anodowego, który zbiera się w workach. Pozostała w roztworze w elektrolicie miedź wytrąca się przez dodawanie sproszkowanego pyłu antymonowego.

W tym celu do naczynia, przez które przepływa w obiegu elektrolit podczas całego procesu elektrolizy, dodaje się pył antymonowy. Wytrąconą w postaci proszku miedź oddziela się przez filtrowanie.

Wtórny szlam anodowy poddaje się procesowi wytrącania w celu oddzielenia metali szlachetnych. Stężenie antymonu w elektrolicie podczas elektrolizy anod, przygotowanych w opisany wyżej sposób, reguluje się przez traktowanie części pierwotnego szlamu anodowego stężonym kwasem siarko-

wym, przy czym Sb, As, Bi, Cu oraz Pb przechodzą w siarczany, zaś Au oraz Ag nie są atakowane. Ten szlam potraktowany kwasem siarkowym rozpuszcza się w elektrolicie w ilościach zależnych od potrzeby, odpowiednio do zmiany stężenia antymonu w elektrolicie.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony w poniższym przykładzie.

Przykład. Szlam, powstający przy rafinowaniu ołowiu na drodze elektrolitycznej, suszy się w piecu półkowym o stałym lub przerywanym grzaniu i przy wdmuchiowaniu gorącego powietrza w przeciwnym kierunku do kierunku podawania szlamu.

Wysuszony proszek topi się w piecu obrotowym lub elektrycznym piecu szybowym, w temperaturze nie wyższej od 1000°C, aby uniknąć strat na skutek utleniania się. Otrzymany stop odlewa się w płyty, których kształt i wymiary zależą od kształtu naczyń z kapielą, w której anody te mają być zastosowane.

Główny składnik elektrolitu, to jest związek kompleksowy fluoru z antymonem i amoniakiem, przygotowuje się w ten sposób, że 1 kg sproszkowanego, technicznego antymonu metalicznego traktuje się 2,5 kg 98%-owego H_2SO_4 . Po około 4–5 godzin w temperaturze 250–300°C reakcja dobiega końca. Z otrzymanego wilgotnego siarczynu antymonu sporządza się nasycony roztwór w kwasie fluorowodorowym lub w nasyconym wodnym roztworze NaF. Po dodaniu siarczynu antymonu uzupełnia się w tym samym stosunku stężenie roztworu przez dodanie nowych ilości fluorku sodowego tak, aby otrzymać stężenie antymonu co najmniej 60 g/l.

Do otrzymanego w ten sposób roztworu fluorku antymonu wprowadza się w zwykłej temperaturze gazowy amoniak aż do otrzymania $pH = 4$ i następnie rozcieńcza wodą do uzyskania stężenia antymonu 50 g/l. Ten roztwór stosuje się jako elektrolit.

Podczas trwania procesu elektrolizy, stężenie antymonu w elektrolicie utrzymuje się przez dodawanie do elektrolitu szlamu traktowanego kwasem siarkowym. W tym celu 1 kg sproszkowanego szlamu anodowego traktuje się 1,8 kg 98%-owego kwasu siarkowego w temperaturze 250–300°C w ciągu 4–5 godzin. Antymon, arsen, miedź, bizmut i ołów zostają przy tym przekształcone w siarczany, a złoto i srebro nie ulegają zmianie i pozostają nadal jako szlam.

Tak potraktowany kwasem siarkowym szlam dodaje się w odpowiedniej ilości do elektrolitu, w którym stężenie antymonu uległo zmniejszeniu. Dodawanie to prowadzi się w osobnym naczyniu, w którym też odbywa się wprowadzanie amoniaku aż do uzyskania $pH = 4$.

Wytrącanie miedzi antymonem i filtrowanie prowadzi się jak wyżej opisano.

Proces elektrolizy prowadzi się w naczyniach wyłożonych ołowiem lub sztucznym tworzywem w następujących warunkach:

gęstość prądu na katodzie	100 A/m ²
gęstość prądu na anodzie	100 A/m ²
temperatura elektrolitu	10–35°C

stężenie antymonu w elektrolicie 40–60 g/l
stężenie siarczynu amonowego w elektrolicie 150 g/l

Nastawianie odpowiedniego stężenia elektrolitu odbywa się przez rozcieńczanie wodą lub dodawanie $(NH_4)_2SO_4$. Za pomocą odpowiedniego urządzenia powoduje się przepływ elektrolitu w obiegu przez naczynie do wytrącania tak, aby uzyskać przepływ 0,1 m³/m² katody. W naczyniu tym odbywa się wytrącanie miedzi sproszkowanym, metalicznym antymonem, którego zawartość w elektrolicie uzupełnia się w toku procesu.

Podczas elektrolizy zachodzą następujące reakcje: antymon, arsen i miedź z anody ulegają rozpuczeniu, wtórny szlam anodowy, składający się z bizmutu, ołowiu, srebra i złota osadza się w workach, a antymon i arsen wydzielają się na katodzie, przy czym elektrolit pozostaje zanieczyszczony miedzią. Miedź tę wytrąca się w naczyniu do wytrącania za pomocą sproszkowanego antymonu. Użyty antymon powoduje częściowo poprawienie elektrolitu, w którym zawartość tego pierwiastka uległa obniżeniu. Elektrolit wypływający z naczynia do wytrącania filtruje się i uwolniony od miedzi elektrolit doprowadza się do nowego cyklu produkcyjnego.

Należy nadmienić, że oddzielanie antymonu od arsenu z metalu, otrzymywanego w opisany wyżej sposób na katodzie, odbywa się przez stopienie tego metalu katodowego z NaOH.

Wtórny szlam anodowy poddaje się procesowi wytrącania, aby wydzielić resztę ołowiu i bizmutu. Pierwiastki te otrzymuje się z żużla, powstającego w procesie wytrącania.

Sposób według wynalazku ma te zalety, że do stosowania go w praktyce potrzebne są proste urządzenia, które można uzyskać przez dostosowanie dowolnych istniejących urządzeń, stosowanych do tego celu. Poza tym sposób ten umożliwia daleko idące odzyskiwanie antymonu, sięgające powyżej 90% wagowych i czystość odzyskanego antymonu jest większa niż przy stosowaniu metody metalurgicznej, polegającej na stapianiu, a przy tym straty metali szlachetnych są tu nieznaczne, gdyż wynoszą mniej niż 2% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerabiania szlamu anodowego, powstającego przy elektrolitycznym rafinowaniu ołowiu, **znamienny tym**, że w celu daleko idącego odzyskania metali szlachetnych i odzyskania pozostałych składników tego szlamu w postaci mieszanin lub związków, stosuje się elektrolizę anod, otrzymanych przez stapianie szlamu anodowego, a jako elektrolit stosuje się wodny roztwór kompleksowego związku fluoru z antymonem i amoniakiem oraz siarczynu amonowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się elektrolit zawierający antymon w ilości 40–60 g/l, w postaci kompleksowego związku z fluoroamoniakiem, przy czym elek-

5

trolit ten zawiera siarczan amonowy, powstający przy zmniejszaniu kwasowości roztworu do $\text{pH} = 4$ przez wprowadzenie gazowego amoniaku.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nastawianie stężenia antymonu w elektrolicie w

6

toku procesu elektrolizy prowadzi się przez dodawanie do tego elektrolitu szlamu anodowego traktowanego kwasem siarkowym oraz przez dodawanie metalicznego antymonu do naczynia do wytrącania, w celu wydzielenia miedzi, która podczas elektrolizy przechodzi do elektrolitu.

5