

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

84725

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C01b 19/00

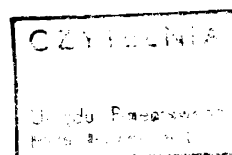
Zgłoszono: 10.04.74 (P. 170272)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C01B 19/00

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1978



Twórcy wynalazku: Witold Charewicz, Tomasz Gendolla, Ryszard Kłapa

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób odzyskiwania selenu i telluru ze szlamów anodowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania selenu i telluru ze szlamów anodowych powstających podczas elektrolitycznej rafinacji miedzi.

Obecnie do odzysku selenu i telluru ze szlamów anodowych stosuje się sposoby pirometalurgiczne oraz ciśnieniowe metody hydrometalurgiczne. Znane są dwa sposoby pirometalurgiczne. Pierwszy z nich polega na tym, że praży się szlam w piecach płomiennych przy podwyższonej stopniowo temperaturze do 1073 K. Podczas prażenia selen oraz tellur ulegają utlenianiu, utleniają się i są zatrzymywane w urządzeniach odpylających. Sposoby te wymagają hermetycznej aparatury ze względu na możliwość strat lotnych związków selenu i telluru. Drugi sposób polega na tym, że miesza się szlam z sodą oraz utleniaczem i poddaje topnieniu w temperaturze 650–850 K. Powstałe tlenki selenu i telluru wchodzi w reakcję z sodą dając sole sodowe, które następnie ługuje się wodą. Całkowita wydajność tych metod wynosi odpowiednio dla selenu około 90%, a dla telluru od 50–60%.

Ciśnieniowe metody hydrometalurgiczne polegają na bezpośrednim ługowaniu surowca wodnymi roztworami sody, lub wodorotlenku sodowego pod ciśnieniem od kilku do kilkunastu atmosfer w przypadku szlamów zawierających selen i tellur. Dla szlamów nie zawierających telluru ługowanie prowadzi się za pomocą roztworów kwasu siarkowego.

Podstawową niedogodnością dotychczas znanych sposobów odzyskiwania selenu i telluru zawartych w szlamie anodowym jest ich nieskuteczność i nieekonomiczność w stosunku do szlamów zawierających 0,5–4% tych metali. Dodatkową trudność stanowi konieczność wstępnego suszenia szlamu i hermetyzacja procesu w przypadku technologii pirometalurgicznych oraz stosowanie kosztownej, wysokociśnieniowej aparatury w dotychczas znanych metodach hydrometalurgicznych.

Sposób odzyskiwania selenu i telluru ze szlamów anodowych według wynalazku polega na tym, że mokry szlam anodowy poddaje się dwustopniowemu przeciwprądowemu ługowaniu 25% roztworem kwasu azotowego w temperaturze 333–373 K przy stosunku faz 1 : 6 w czasie 20–22 ks. Otrzymany roztwór potrawienny poddaje się całkowitemu odsrebrzeniu przez wytrącenie srebra przy pomocy chlorku sodowego. Powstały chlorek srebra jest kierowany do odzysku srebra. Odsrebrzony roztwór neutralizuje się wodorotlenkiem sodu do wartości pH = 6, przy zachowaniu w nim stosunku wagowego Cu : Se co najmniej 2 : 1. Wytrącony podczas tej operacji

koncentrat selenowo-tellurowy rozpuszcza się w 25 procentowym roztworze kwasu siarkowego. Roztwór kwasu siarkowego zawierający rozpuszczone związki selenu i telluru poddaje się redukcji gazowym dwutlenkiem siarki w temperaturze otoczenia i przy intensywnym mieszaniu. Po wydzieleniu selenu roztwór ten rozcieńcza się dwukrotnie wodą i ponownie przeprowadza redukcję dwutlenkiem siarki w celu wydzielenia koncentratu tellurowego. Pozostałą w roztworze miedź odzyskuje się następnie na przykład drogą cementacji żelazem. Całkowity uzysk metali w tym procesie wynosi dla selenu około 90% i dla telluru 88%.

Sposób według wynalazku umożliwia wysoki odzysk selenu i telluru ze szlamów anodowych zawierających mniej niż 4% tych metali w prostej, bezciśnieniowej aparaturze hydrometalurgicznej.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d. 5 kg mokrego szlamu anodowego poddaje się dwustopniowemu przeciuprądowemu ługowaniu 25 procentowym roztworem kwasu azotowego w temperaturze 353 K, w czasie 10,8 ks na każdym stopniu, przy stosunku faz wynoszącym 1 : 6.

Otrzymany roztwór zawierający 98,86% Ag, 100% Cu, 85,5% Se i 88,3% Te zawartych w ługowanym szlamie poddaje się odsrebrzeniu przez wytrącenie srebra przy pomocy 25 procentowego roztworu chlorku sodowego. Powstały chlorek srebra po oddzieleniu od roztworu i przemyciu wodą jest kierowany do odzysku tego metalu według oddzielnej technologii. Odsrebrzony roztwór, który zawiera rozpuszczalne związki Cu, S, Te i innych metali jak na przykład Pb, neutralizuje się nasyconym roztworem wodorotlenku sodu do wartości $\text{pH} = 6$ przy zachowaniu stosunku wagowego Cu i Se w roztworze 2 : 1. Wytrącony podczas tej operacji koncentrat selenowo-tellurowy zawierający związki Cu i Pb oddziela się od roztworu i przemycza wodą, a następnie rozpuszcza w 25 procentowym roztworze kwasu siarkowego w temperaturze otoczenia. Pozostający nierozpuszczalny osad PbSO_4 odfiltrowuje się, a roztwór zawierający rozpuszczone związki selenu, telluru, oraz miedzi poddaje się redukcji gazowym dwutlenkiem siarki w temperaturze otoczenia i przy intensywnym mieszaniu. Po wydzieleniu selenu roztwór rozcieńcza się dwukrotnie wodą i ponownie przeprowadza redukcję dwutlenkiem siarki w celu wydzielenia koncentratu tellurowego. Osady selenu technicznego i koncentratu tellurowego oddziela się od roztworu kwasu siarkowego przez dekantację, filtrację, a pozostały roztwór zawierający rozpuszczone związki miedzi jest kierowany do odzysku miedzi przez cementację żelazem.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania selenu i telluru ze szlamów anodowych uzyskiwanych w procesie elektrorafinacji miedzi, z n a m i e n n y t y m, że mokry szlam anodowy ługuje się 25 procentowym roztworem kwasu azotowego w temperaturze 333–373 K i przy stosunku faz 1 : 6 otrzymany roztwór zadaje się chlorkiem sodu, po czym oddziela się wytrącony osad a przesącz zobojętnia się za pomocą wodorotlenku sodu do $\text{pH} = 6$ przy zachowaniu stosunku wagowego miedzi do selenu co najmniej 2 : 1, następnie wytrącony koncentrat selenowo-tellurowy, oddziela się i rozpuszcza w 25 procentowym roztworze kwasu siarkowego, po czym redukuje się za pomocą gazowego dwutlenku siarki w dwóch stopniach przy różnych stężeniach kwasu siarkowego otrzymując techniczny selen i koncentrat telluru.