



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

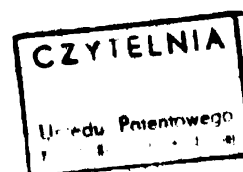
Int. Cl.<sup>3</sup> C22B 11/04

Zgłoszono: 08.05.80 (P. 224143)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.81

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1983



**Twórcy wynalazku:** Stanisław Wolff, Jerzy Szymański, Małgorzata Mucha,  
Zofia Tumidajska, Józef Steindor, Wojciech Cimr,  
Janusz Stryjewski, Zdzisław Kwiek, Zygmunt Morys, Edward Wesołowski

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Huta Metali Nieżelaznych „Szopienice”,  
Katowice-Szopienice (Polska)

### **Sposób otrzymywania srebra ze szlamów anodowych z elektorafinacji miedzi**

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania srebra ze szlamów anodowych z elektorafinacji miedzi. W skład szlamów anodowych wchodzi głównie srebro i ołów a ponadto miedź, selen, tellur i niewielkie ilości złota.

Sposób przerobu tych szlamów znany jest z opisu patentowego PRL nr 74033. Polega on na tym, że po odmiedziowaniu za pomocą kwasu siarkowego do przesuszonego szlamu 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 od 750–1000°C. W przypadku tworzenia się gęsto płynnego 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 metalicznej, co powoduje utlenienie pozostałej ilości miedzi i przejście jej do żużla. Dla pełnego usunięcia miedzi ze stopu dodaje się do kąpeli rafinator w postaci azotanu sodu. W wyniku takiego postępowania zawartość miedzi w kąpeli obniża się do ilości około 1% wagowy. Powstający żużel, zawierający ołów, miedź, srebro i inne metale zostaje skierowany do dalszej przeróbki, w celu odzyskania ołowiu i srebra w piecach Doerschla. Powstające w trakcie procesu topienia i kupelacji pyły o dużej zawartości ołowiu i srebra wychwycone w urządzeniach odpylających (zawraca się ponownie do przetopu łącznie z innymi surowcami srebronośnymi. Po usunięciu z kąpeli żużla otrzymuje się metal dore zawierający powyżej 99% wagowych srebra, niewielkie ilości złota, miedzi i ołowiu. W celu uzyskania czystego srebra metal ten poddawany jest procesowi elektorafinacji.

Wadą przedstawionego sposobu jest duża energochłonność, materiałochłonność i czasochłonność procesu oraz straty srebra w dużej masie żużli i pyłów. Duże zapotrzebowanie energii przypada na suszenie szlamu przed procesem topienia, które prowadzi się przy użyciu przegrzanej pary wodnej, w ilości 30 t na tonę szlamu. Również proces topienia i kupelacji wymaga zużycia

znacznej ilości energii. Na uzyskanie jednej tony metalu dore zużywa się ok. 3750 m<sup>3</sup> gazu o kaloryczności 8200 Kcal/m<sup>3</sup>. Ponadto proces ten wymaga zużywania reduktora w postaci węgla drzewnego w ilości ok. 70 kg/t metalu.

Do wytworzenia żuźla dla związania i wyprowadzenia ołowiu potrzebny jest dodatek węglanów sodu w ilości 30–40% w stosunku do masy szlamu. Konieczny jest również dodatek proszku żelaza w ilości ok. 6% wagowych. Dla usunięcia nadmiaru miedzi stosuje się dodatek azotanu sodowego. Proces wytopu metalu dore obejmuje dwa etapy: tj. topienie i kupelację. Stapianiu podlega cała masa odmiedziowanego szlamu. W wyniku tego stapiania a także w procesie kupelacji powstają duże ilości żużli i pyłów. W tej masie traci się m.in. znaczne ilości srebra. Dla odzyskania ołowiu i srebra zawartych w żużlach i pyłach prowadzi się dodatkowe operacje wytapiania i redukcji.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wymienionych wad. Dla osiągnięcia tego celu stawia się do rozwiązania zadanie przeprowadzenia takiego zabiegu, aby w jego konsekwencji uzyskać przejście większości srebra w postać metaliczną przy równoczesnym wzroście koncentracji srebra w szlamach.

Zgodnie z wynalazkiem zadanie to rozwiązano przez działanie na odmiedziowany szlam wodnym roztworem wodorotlenku sodu w ilości 50–250 g/dm<sup>3</sup> przy stosunku fazy stałej do ciekłej  $f_s : f_c = 1 : 7-1 : 12$  w temperaturze 50–95°C w czasie 1–5 godzin. W wyniku takiego działania duża ilość ołowiu i miedzi zawartych w szlamie przechodzi do roztworu, a przeważająca ilość srebra redukuje się do czystego metalu.

Całość zawiesiny poddaje się filtracji, w wyniku której otrzymuje się roztwór oraz osad srebrowy zanieczyszczony domieszkami ołowiu i miedzi. Zawartość ołowiu w tym szlamie wynosi ok. 10–12% wagowych a miedzi ok. 1–1,5% wagowych. Przez odprowadzenie z roztworem znacznych ilości ołowiu i miedzi zmniejsza się masa szlamu o około 50% a tym samym koncentracja srebra w szlamie wzrasta o ok. 100%, przy czym srebro zawarte w szlamie występuje głównie w postaci metalicznej. Tę zmniejszoną masę osadu o wysokiej zawartości srebra wynoszącej około 50–65% czystego metalu suszy się, a następnie miesza z dodatkiem węglanu sodu w ilości 7–20% wagowych, po czym stapia w dowolnym piecu w temperaturze 1100–1350°C. Wprowadzona soda wiąże resztki niewyprowadzonych z roztworem ołowiu i miedzi i tworzy niewielką ilość żuźla. W wyniku stapiania otrzymuje się metal dore o zawartości ok. 99,4% srebra. Metal ten odlewa się do form i przekazuje do dalszego procesu elektrorafinacji, a żużel pozostawia w piecu, dodaje reduktora w postaci koksiku w ilości 2–8% wag. stapiania w temperaturze 1100–1350°C a otrzymany ołów bogaty w srebro kierowany jest również do procesu rafinacji.

Zaletą sposobu według wynalazku jest skrócenie i uproszczenie procesu przerobu szlamów anodowych. Tylko połowa masy szlamu odmiedziowanego podlega stapianiu, gdyż większość związków ołowiu zostaje odprowadzona z roztworem. Proces odbywa się bez potrzeby stosowania reduktora, ponieważ w wyniku oddziaływania wodorotlenku sodu większość srebra przechodzi w postać metaliczną. Zmniejsza się zakres suszenia, odpylania i zmniejszają się straty srebra w żużlu. Ograniczono ilość operacji, którym poddawano żużle i pyły z znanych sposobów topienia i kupelacji. Proces według wynalazku jest mniej energochłonny, gdyż procesowi stapiania podlega dwukrotnie mniejsza masa, a ponadto eliminuje się proces kupelacji. Proces według wynalazku nie wymaga zużywania proszku żelaza, azotanu sodu, a zapotrzebowanie na węglan sodu jest czterokrotnie mniejsze.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania. 8665 kg odmiedziowanych szlamów anodowych o zawartości srebra 24,60% wag. i ołowiu 41,38% wag. poddaje się ługowaniu w roztworze NaOH o stężeniu 150 g/dm<sup>3</sup> przy stosunku fazy stałej do ciekłej  $f_s : f_c = 1 : 10$ , w temperaturze 90°C w czasie 2 godz. W wyniku ługowania uzyskuje się 3770,7 kg szlamu o zawartości 52,61% wag. Ag i 19,28% wag. Pb. Tak wzbogacony w srebro szlam poddaje się, po wysuszeniu przetapianiu utleniającemu (z dodatkiem 15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) w piecu kupelacyjnym w temperaturze 1300°C i po 32 godzinach uzyskuje się 1783 kg metalu dore o zawartości 99,16% wag. Ag, bez procesu kupelacji i rafinacji. Ponadto uzyskuje się 1829 kg żuźla o zawartości 6,24% wag. Ag, który przetapia się redukcyjnie w piecu Doerschla w temperaturze 1300°C z dodatkiem 5% wag. węgla. W efekcie uzyskuje się 704 kg ołowiu wysokosrebrowego o zawartości 14,33% wag. Ag i 820 kg żuźla o zawartości 0,16% wag. Ag. Ołów poddaje się rafinacji.

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania srebra ze szlamów anodowych z elektorafinacji miedzi, obejmujący wyługowanie miedzi za pomocą kwasu siarkowego, **znamienny tym**, że odmiedziowany szlam poddaje się działaniu wodnego roztworu wodorotlenku sodu w ilości 50–250 g/dm<sup>3</sup> przy stosunku fazy stałej do ciekłej równym 1:7–1:12 w temperaturze 50–95°C przez 1–5 godzin, następnie pozostałość po odprowadzeniu roztworu suszy się i stapia z dodatkiem 7–20% wagowych węgla sodu w temperaturze 1100–1350°C, po czym otrzymany metal poddaje rafinacji znanymi metodami zaś do powstałego przy stapianiu szlamu anodowego żużla srebro-nośnego dodaje się reduktor w ilości 2–8% wagowych i stapia w temperaturze 1100–1350°C a otrzymany ołów bogaty w srebro poddaje się rafinacji.