



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.05.77 (P. 197983)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.78

Opis patentowy opublikowano: 05.06.1981

Int. Cl.² C22B 61/00

Twórcy wynalazku: Stanisław Koperski, Magdalena Heród, Jerzy Szulc,
Grażyna Włoch, Zdzisław Kwiek

Uprawniony z patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława
Staszica, Kraków (Polska)

Sposób odzyskiwania selenu z materiałów selenonośnych na drodze hydrometalurgicznej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania selenu z materiałów selenonośnych na drodze hydrometalurgicznej, pochodzących z przerobu hutniczego miedzi lub z odpylania mokrego pieców do produkcji srebra.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 98 500, sposób odzyskiwania selenu polega na tym, że sypki materiał selenonośny poddawany jest spiekaniu z mieszaniną węglanu sodowego i tlenku cynkowego w temperaturze 650—680°C w czasie od jednej do kilku godzin. Otrzymany spiek ługuje się wodą, a następnie drogą redukcji wydziela selen. Redukcję selenu przeprowadza się za pomocą znanych reduktorów, korzystnie siarczanem żelazawym, w środowisku kwaśnym.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu, który pozwala na odzysk selenu z materiałów, zawierających różną zawartość tego metalu.

Istota wynalazku polega na tym, że materiał selenonośny w postaci pyłu lub szlamu, zawierający ponad 4⁰/₀ ciężarowych selenu poddaje się dwustopniowemu ługowaniu. Pierwszy stopień ługowania prowadzi się za pomocą wody, podgrzanej do temperatury 333—373°K, z dodatkiem utleniacza, korzystnie wody utlenionej w ilości 150—250 g na 1000 g selenu zawartego w materiale selenonośnym. Drugi stopień ługowania prowadzi się po zdekantowaniu, za pomocą wody z dodatkiem chloranu potasowego lub sodowego w ilości 4—7 g na 1000 g se-

2

lenu. Utleniacze dodaje się do wody porcjami, przy czym kolejne porcje tych samych ilości utleniaczy wprowadza się w czasie nie krótszym niż jedna godzina.

5 W przypadku odzyskiwania selenu z materiałów selenonośnych zawierających 2—4⁰/₀ ciężarowych selenu, prowadzi się ługowanie za pomocą wody z dodatkiem chloranu potasowego lub sodowego w ilości 4—7 g na 1000 g selenu zawartego w materiale selenonośnym.

10 Zaletą sposobu, według wynalazku, jest możliwość odzysku selenu zarówno z przerobu pyłów uzyskanych w odpylniach jak i z materiałów otrzymanych przy odpylaniu suchym lub mokrym. Proces prowadzony jest w stosunkowo niskich temperaturach bez użycia odczynników szkodliwych dla zdrowia i nie wymagane są urządzenia wykonane z materiałów odpornych na działanie zasad i kwasów. Metoda jest prosta i może być wdrożona do produkcji przy wykorzystaniu istniejących urządzeń bez konieczności nakładów inwestycyjnych. Ponadto, uzyskany w procesie szlam po ługowaniu nadaje się do bezpośredniego odzysku srebra w piecach kupelacyjnych.

15 Pył, zawierający selen ładuje się do ługownika i zalewa wodą w stosunku ciężarowym 1:1,5. Pulpę miesza się i podgrzewa do temperatury 333—393°K. Po uzyskaniu temperatury 333°K dodaje się pierwszą porcję utleniacza w ilości 150—250 g/litr na 1000 g selenu. Dwie kolejne porcje w tych samych ilościach dodaje się w 40-minutowych odstępach.

Po dodaniu ostatniej porcji, ługowanie prowadzi się jeszcze przez minimum 40—60 minut.

Następnie przeprowadza się dekantację, a otrzymany osad ługuje się ponownie za pomocą wody, w ilości 0,75 w stosunku do ilości pyłu wprowadzonego do procesu. Ługowanie prowadzi się w sposób podany wyżej, lecz z dodatkiem chloranu potasowego lub sodowego w ilości 4—7 g na 1000 g selenu zawartego w pyłe, dodawanego w trzech porcjach w odstępach 40 minutowych. Fazę ciekłą oddziela się na prasie filtracyjnej, a uzyskany osad nadaje się do dalszej przeróbki do odzysku srebra i miedzi.

Otrzymane roztwory po ługowaniu, łączy się, podgrzewa do temperatury 333—373°K i redukuje za pomocą znanych reduktorów, korzystnie siarczanem żelazawym. Zredukowany selen oddziela się od cieczy na urządzeniach filtracyjnych i przemywa wodą o temperaturze 333—373°K oraz ponownie filtruje. Otrzymany osad przetapia się w piecu tyglowym w temperaturze 495—503°K. W wyniku otrzymuje się selen metaliczny. Ług po redukcji selenu zawraca się ponownie do ługowania pyłów.

Podczas odpylania mokrego pieców do produkcji srebra otrzymuje się szlam zawierający różne ilości selenu. W przypadku szlamu o zawartości selenu ponad 40% ciężarowych, poddaje się go dwustopniowemu ługowaniu, po czym postępuje się z nim według technologii dotyczącej pyłów z odpylni. Przy zawartości 2—40% ciężarowych selenu w szlamie, prowadzi się tylko drugi stopień ługowania. Roztwór, uzyskany z ługowania szlamu z mokrego odpylania, łączy się z roztworami obiegu zamkniętego ukałdu odpylającego, po osiągnięciu stężenia selenu w wodzie obiegowej 100 g/litr.

Selen zawarty w roztworze redukuje się, a otrzymany osad przetapia celem uzyskania selenu metalicznego. Odpadowy ług zawraca się do obiegu wodnego odpylania. Natomiast, szlamy z odpylni, zawierające ponieź 20% selenu zawraca się do pieca od odzysku srebra.

Przykład. 10 kg pyłu o zawartości 7,56% selenu, ładuje się do ługownika z dodatkiem 15 kg wody. Otrzymaną pulpę podgrzewa się do temperatury 333°K, ciągle mieszając. Po uzyskaniu tej temperatury dodaje się pierwszą porcję 10%-wej wody utlenionej w ilości 0,15 kg. Drugą i trzecią

porcję dodaje się w 40 minutowych odstępach czasu. Po dodaniu ostatniej porcji utleniacza ługowanie prowadzi się jeszcze 40 minut a następnie dekantuje.

Otrzymany osad ponownie ługuje się, dodając 7,5 kg wody, do której wprowadza się w trzech porcjach chloran potasowy w ilości 4 g każda w 40 minutowych odstępach czasu. Po oddzieleniu osadu od cieczy, przeprowadza się redukcję selenu w roztworze za pomocą siarczanu żelazawego dodanego w ilości 950 g. Otrzymany osad selenu, po oddzieleniu i przemyciu wodą, przetapia się w piecu tyglowym w temperaturze 495—503°K. W wyniku otrzymuje się selen metaliczny w ilości 0,63 kg, co odpowiada uzyskowi około 80%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania selenu z materiałów selenonośnych na drodze hydrometalurgicznej, polegający na ługowaniu pyłów lub szlamów o zawartości ponad 40% ciężarowych selenu, a następnie redukcji i przetapianiu, **znamienny tym**, że materiał selenonośny poddaje się dwustopniowemu ługowaniu, przy czym pierwszy stopień ługowania prowadzi się za pomocą wody, podgrzanej do temperatury 333—373°K, z dodatkiem utleniacza, korzystnie wody utlenionej w ilości 150—250 g na 1000 g selenu, a drugi stopień ługowania prowadzi się po zdekantowaniu, za pomocą wody z dodatkiem chloranu potasowego lub sodowego w ilości 4—7 g na 1000 g selenu zawartego w materiale selenonośnym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utleniacze dodaje się do wody porcjami, przy czym kolejne porcje tych samych ilości utleniaczy wprowadza się w czasie nie krótszym niż jedna godzina.

3. Sposób odzyskiwania selenu z materiałów selenonośnych na drodze hydrometalurgicznej, polegający na ługowaniu szlamów o zawartości 2—40% ciężarowych selenu, a następnie redukcji i przetapianiu, **znamienny tym**, że ługowanie prowadzi się za pomocą wody z dodatkiem chloranu potasowego lub sodowego w ilości 4—7 g na 1000 g selenu zawartego w materiale selenonośnym.