

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244074 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **425489**

(22) Data zgłoszenia: **2018.05.10**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2018.12.03 BUP 25/2018**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.11.27 WUP 48/2023**

(51) MKP:

C01G 5/00 (2006.01)

C22B 3/24 (2006.01)

C22B 11/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MAGDALENA PIŁŚNIAK-RABIEGA,

Wrocław, PL

KATARZYNA WEJMAN-GIBAS, Głogów, PL

(54) Tytuł:

**Sposób selektywnego wydzielania srebra z chlorkowych roztworów potrawiennych
na żywicach polimerowych**

PL 244074 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób selektywnego wydzielania srebra z chlorkowych roztworów potrawiennych na żywicach polimerowych znajdujący zastosowanie do odzysku metali szlachetnych z rud polimetalicznych i koncentratów oraz surowców wtórnych, takich jak: odpady elektroniczne, elektrotechniczne, jubilerskie, zużyte katalizatory i materiały fotograficzne.

Surowce srebronośne mają charakter polimetaliczny, co oznacza, że występuje w nich szereg pierwiastków, z których część może mieć znaczenie dla procesu przetwarzania. Obecność pierwiastków towarzyszących wywiera istotny wpływ na proces technologiczny, może być przyczyną poważnych zakłóceń, ale także może zapewniać dodatkowy zysk. Pierwiastki towarzyszące koncentrując się w różnych strumieniach produkcyjnych stanowią albo składniki użyteczne jak srebro, nikiel, kobalt, złoto, platynowce, lub też niepożądane zanieczyszczenia, które muszą być wydzielone z układów technologicznych (Pb, As, Cd, Hg, Sb).

Zapotrzebowanie na srebro ciągle wzrasta, metal ten jest głównie stosowany do produkcji urządzeń i elementów elektrycznych, elektronicznych oraz chłodniczych, w medycynie, fotografice a także do wytwarzania wyrobów jubilerskich i monet. Większość z tych wyrobów, po zużyciu, może stanowić potencjalny surowiec do wtórnego odzysku srebra. Szacuje się, że obecnie około połowa światowej produkcji srebra na świecie pochodzi z przerobu wtórnego różnych surowców i odpadów tego metalu, a zjawisko to ma tendencję rosnącą.

Światowy lider w produkcji srebra obecnie pozyskuje srebro metodami hutniczymi. Jednakże różnorodność oraz dynamicznie zmieniająca się charakterystyka i rodzaj surowców, w których znajduje się ogromna część zasobów cennych metali wpływa na wzrost zainteresowania metodami hydrometalurgicznymi. Metody te wykazują się większą elastycznością w sensie skali i możliwości technicznych, a dodatkowo pozwalają na dużą zmienność materiału przy równoczesnym zachowaniu wysokich wydajności procesów. Wydajna obróbka surowców srebronośnych, możliwa jest właśnie za pomocą metod hydrometalurgicznych. Podstawowym procesem jest ługowanie fazy stałej zawierającej srebro przede wszystkim w roztworach cyankowych, a także chlorkowych, tiosiarczanowych, tiomocznikowych lub amoniakalnych. Mimo iż ługowanie cyankowe jest w tym przypadku najczęściej stosowane to ługowanie chlorkowe jest w stosunku do niego o wiele bardziej korzystne, m.in. ze względu na jego mniejszą toksyczność, otrzymywanie większych wydajności procesu, krótszy czas prowadzenia procesu, a także mniejsze koszty technologiczne. Natomiast selektywne i wydajne pozyskiwanie samego metalu z roztworów po ługowaniu przeprowadza się stosując przede wszystkim ekstrakcję rozpuszczalnikową lub sorpcję na żywicach polimerowych. Ich zastosowanie w hydrometalurgicznych metodach odzyskiwania metali daje możliwość zateżnienia i pozyskiwania metali z roztworów o śladowej ich zawartości, o stężeniu zaledwie kilku ppm, nawet bezpośrednio w zakładach produkcyjnych, gdzie powstają np.: odpadowe roztwory. Procesy te nie wymagają wysokich temperatur, nie występuje emisja szkodliwych gazów (CO₂), pyłów (Pb i As) i małe są koszty inwestycyjne, co w porównaniu z metodami hutniczymi jest o wiele bardziej korzystne. Dodatkowo za stosowaniem żywic polimerowych do sorpcji metali z roztworów wodnych przemawiają aspekty ekologiczne, ochrona środowiska, odporność mechaniczna materiałów polimerowych zmniejszająca ilość odpadów oraz względy ekonomiczne.

Znany jest z polskiego patentu PL 207455 sposób wytwarzania polimerowych jonitów do sorpcji złota. Sposób polega na tym, że kopolimery chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu lub chlorometylowanych kopolimerów styrenu i diwinylobenzenu, charakteryzujące się strukturą ekspandowanego żelu lub żelową, poddaje się modyfikacji aminami I, II, III-rzędowymi w temperaturze 20°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, stosując czyste aminy lub ich roztwory 5–90% w wodzie oraz reakcjom modyfikacji w reaktorze mikrofalowym.

Znany jest z polskiego patentu PL 209151 sposób wydzielania kompleksów złota z amoniakalnych roztworów potrawiennych na żywicach, który polega na sorpcji prowadzonej na żywicy polimerowej, zawierającej ligandy aminowe będące pochodnymi amin I, II i III-rzędowych. W sposobie jako ligandy stosuje się między innymi wybrane z grupy obejmujących cykloheksyloaminowe, trans-1,4-cykloheksylo-diaminowe, dipropylaminowe, N-metylobutyloaminowe, 1-metylopiperazynowe, guanidynotiomocznikowe, pirolidynowe 1-metyloimidazolowe, 2-merkpto-1-metyloimidazolowe, 1,2-dimetyloimidazolowe, 1-(3-aminopropyl)imidazolowe, 4-(3-aminopropyl)morfolinowe, 1-(3-aminopropyl)pipekolinowe, 4-tert-butylopirydynowe, 1-(3-aminopropyl)pirolidonowe, w stężeniu od 2,02 do 4,67 mmol/g

i o chłonności wody od 0,240 do 4,76 g/g, które kontaktuje się przez czas od 1 do 48 godzin z amoniakalnymi roztworami kompleksów złota(I) z ewentualnym udziałem tiosiarczanowych kompleksów złota(I).

Znany jest z polskiego patentu PL 219327 sposób wydzielania złota na żywicach polimerowych w postaci cyjankowej, zwłaszcza z amoniakalnych roztworów potrawiennych. Sposób polega na tym, że złoto wydziela się na żywicach polimerowych w formie cyjankowej zawierających ligandy aminowe o stężeniu od 1,61 do 3,43 mmol/g i o chłonności wody od 0,33 do 4,76 g H₂O/g polimeru, wytrząsa się w czasie od 1 do 48 godzin w buforze amonowym roztworem złota (I) o stężeniu 10,00–25,00 mg Au/dm³ lub roztworem złota(I) o stężeniu 10,00–25,00 mg Au/dm³ zawierającym jony srebra(I) o stężeniu 10,00–25,00 mg Ag/dm³, jony miedzi(II) o stężeniu 10,00–25,00 mg Cu/dm³.

Znany jest z polskiego zgłoszenia patentowego P 405901 sposób hydrometalurgicznego przerobu surowców polimetalicznych, który polega na tym, że surowiec siarczkowo-węglanowy rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 0,2 mm, po czym w pierwszym etapie prowadzi się proces ługowania nieutleniającego w obecności kwasu siarkowego(VI) o stężeniu od 20 do 96% w temperaturze otoczenia w czasie od 30 do 120 min w celu rozłożenia węglanów. Następnie, w drugim etapie zawiesinę poddaje się co najmniej jednemu ługowaniu utleniającemu w obecności kwasu siarkowego(VI), jonów żelaza(III) oraz tlenu w wyniku czego przeprowadza się do roztworu pierwiastki takie jak: Cu, Zn, Co, Ni, Fe, As, V, Mo. Po czym w trzecim etapie zawiesinę poddaje się co najmniej jednemu ługowaniu chlorkowemu w obecności NaCl, kwasu solnego i/lub chlorku miedzi (II), w wyniku czego do roztworu przechodzą jony Pb oraz jony Ag.

Znany jest z artykułu T. Chmielewski, K. Gibas, K. Borowski, Z. Adamski, B. Woźniak, A. Muszer; *Chloride leaching of silver and lead from a solid residue after atmospheric leaching of flotation copper concentrates* sposób wytwarzania chlorkowych roztworów srebra(I) i ołowiu(II) pochodzących z ługowania chlorkowego stałej pozostałości po ługowaniu atmosferycznym koncentratów miedziowych produkowanych w zakładach wzbogacania rud KGHM Polska Miedź S.A.

Nie były dotąd stosowane ani opisane w literaturze metody wydzielania srebra z chlorkowych roztworów potrawiennych na żywicach polimerowych.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest sposób selektywnego wydzielania srebra z chlorkowych roztworów potrawiennych na żywicach polimerowych. Budowa chemiczna żywic polimerowych jest znana z opisu PL 207455.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest sposób selektywnego wydzielania srebra z chlorkowych roztworów potrawiennych na żywicach polimerowych, który charakteryzuje się tym, że wydzielanie srebra przeprowadza się z roztworów otrzymanych w wyniku chlorkowego ługowania przy czym żywice polimerowe z ligandami 1,2-dimetyloimidazoliowymi, 2-merkapto-1-metylomidazoliowymi i 4-tert-butylpirydynowymi o stężeniu liganda od 2,10 do 3,06 mmol liganda/g polimeru i o chłonności wody od 0,510 do 4,76 g H₂O/g polimeru. Według wynalazku wytrząsa się w czasie od 1 do 24 godzin w temperaturze otoczenia z rzeczywistymi roztworami chlorkowymi, o stężeniu srebra(I) od 46 do 133,0 mg/dm³ i stężeniu ołowiu(II) od 501 do 5920 mg/dm³ otrzymanymi po ługowaniu chlorkowym stałych pozostałości pochodzących z hydrometalurgicznego przetwarzania surowców srebronośnych. Srebro zasorbowane na żywicach polimerowych eluuje się przy użyciu 1,0% roztworu KCN w 0,50% H₂O₂ w temperaturze od 23 do 50°C.

Korzystnie jako roztwór chlorkowy stosuje się 1,0–4,0 M NaCl i 0,10–2,0 M HCl.

Zaletą sposobu według wynalazku jest bardzo dobra selektywność zastosowanych żywic polimerowych w stosunku do chlorokompleksów srebra(I) w obecności chlorokompleksów ołowiu(II) z roztworów rzeczywistych otrzymanych w wyniku hydrometalurgicznej przeróbki różnych partii surowców srebronośnych. Stężenie ołowiu(II) w chlorkowych roztworach poługowniczych jest od 11 do 83 razy większe w odniesieniu do stężenia srebra(I).

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Żwicę polimerową z ligandami 1,2-dimetyloimidazoliowymi w stężeniu liganda 2,56 mmol/g i chłonności wody 3,88 g/g, spęcznia się w wodzie destylowanej. Następnie żywicę odwirowuje się i umieszcza się w kolbie stożkowej o pojemności 50 cm³, dodaje się 20 cm³ rzeczywistego roztworu chlorkowego o stężeniu: 46 mg Ag/dm³, 501 mg Pb/dm³, 4,0 mol/dm³ NaCl i 0,10 mol/dm³ HCl. Tak przygotowaną próbkę wytrząsa się przez 24 h w temperaturze otoczenia. Stosunek ilości ligandów 1,2-dimetyloimidazoliowych do jonów Ag(I) wynosi 10 i w takich warunkach współczynnik podziału srebra pomiędzy żywicę i roztwór wynosi 526, a sorpcja osiąga wartość 12,5 mg/g (stopień sorpcji 49%).

Sorpcja ołowiu(II) wynosi 0,85 mg/g, a stopień sorpcji 0,31%. Współczynnik selektywności dla pary jonów Ag/Pb wynosi 309. Zasorbowane srebro na żywicy eluuje się 20 cm³ 1,0% roztworu KCN w 0,50% H₂O₂ w temperaturze 50°C przez 24 h. Wydajność desorpcji wynosi 55,3%.

Przykład 2

Żywicę polimerową z ligandami 1,2-dimetyloimidazoliowymi w stężeniu 2,56 mmol/g i chłonności wody 3,88 g/g, spęcznia się w wodzie destylowanej. Następnie w zależności od założonego stosunku molowego ligandów obecnych w żywicy do jonów srebra odważa się mokrą, odwirowaną żywicę z dokładnością do 0,0001 g i umieszcza w kolbie stożkowej, dodaje się 20 cm³ rzeczywistego roztworu chlorkowego o stężeniu: 71 mg Ag/dm³, 5920 mg Pb/dm³, 4,0 mol/dm³ NaCl i 0,10 mol/dm³ HCl. Tak przygotowaną próbkę wytrząsa się przez 24 h w temperaturze otoczenia. Stężenie srebra w roztworze wyznacza się metodą atomowej spektrometrii atomowej (ASA). Stosunek ilości ligandów 1,2-dimetyloimidazoliowych do jonów Ag(I) wynosi 10 i w takich warunkach współczynnik podziału srebra pomiędzy żywicę i roztwór wynosi 787, a stopień sorpcji srebra wynosi 59% (sorpcja wynosi 23,0 mg/g). Stopień sorpcji ołowiu(II) wynosi 0,16%, a współczynnik selektywności dla pary jonów Ag/Pb wynosi 888. Zasorbowane srebro na żywicy eluuje się 20 cm³ 1,0% roztworu KCN w 0,50% H₂O₂ w temperaturze 50°C przez 24 h. Wydajność desorpcji wynosi 57,3%.

Przykład 3

Żywicę polimerową z ligandami 1,2-dimetyloimidazoliowymi w stężeniu 2,56 mmol/g i chłonności wody 3,88 g/g, wytrząsa się z 20 cm³ roztworu rzeczywistego o stężeniu: 133 mg Ag/dm³, 5621 mg Pb/dm³, 4,0 mol/dm³ NaCl i 0,10 mol/dm³ HCl, przez 24 h w temperaturze otoczenia. Stosunek ilości ligandów 1,2-dimetyloimidazoliowych do jonów Ag(I) wynosi 10. W takich warunkach sorpcja srebra(I) na żywicy osiąga wartość 40,8 mg/g (stopień sorpcji 55,6%), natomiast współczynnik podziału srebra pomiędzy żywicę i roztwór wynosi 691. Stopień odzysku ołowiu wynosi 0,38%. Współczynnik selektywności dla pary jonów Ag/Pb wynosi 326. Zasorbowane srebro na żywicy eluuje się 20 cm³ 1,0% roztworu KCN w 0,50% H₂O₂ w temperaturze 50°C przez 24 h. Wydajność desorpcji wynosi 60,0%.

Przykład 4

Żywicę polimerową z ligandami 1,2-dimetyloimidazoliowymi w stężeniu 2,56 mmol/g i chłonności wody 3,88 g/g, wytrząsa się z 20 cm³ roztworu rzeczywistego o stężeniu: 60 mg Ag/dm³, 4200 mg Pb/dm³, 4,0 mol/dm³ NaCl i 0,10 mol/dm³ HCl, przez 24 h w temperaturze otoczenia. Stosunek ilości ligandów 1,2-dimetyloimidazoliowych do jonów Ag(I) wynosi 10. W takich warunkach sorpcja srebra(I) na żywicy osiąga wartość 15,5 mg/g (stopień sorpcji 47,3%), natomiast współczynnik podziału srebra pomiędzy żywicę i roztwór wynosi 496. Stopień odzysku ołowiu wynosi 0,060%. Współczynnik selektywności dla pary jonów Ag/Pb wynosi 1418. Zasorbowane srebro na żywicy eluuje się 20 cm³ 1,0% roztworu KCN w 0,50% H₂O₂ w temperaturze 50°C przez 24 h. Wydajność desorpcji wynosi 58,6%.

Przykład 5

Żywicę polimerową z ligandami 2-merkapto-1-metyloimidazoliowymi w stężeniu liganda 2,10 mmol/g i chłonności wody 0,510 g/g, wytrząsa się z 20 cm³ roztworu rzeczywistego o stężeniu: 60 mg Ag/dm³, 4200 mg Pb/dm³, 4,0 mol/dm³ NaCl i 0,10 mol/dm³ HCl, przez 24 h w temperaturze otoczenia. Stosunek ilości ligandów 2-merkapto-1-metyloimidazoliowych do jonów Ag(I) wynosi 10. W takich warunkach sorpcja srebra(I) na żywicy osiąga wartość 7,96 mg/g (stopień sorpcji 29,6%), natomiast, współczynnik podziału srebra pomiędzy żywicę i roztwór wynosi 190. Stopień odzysku ołowiu wynosi 0,030%, Współczynnik selektywności dla pary: jonów Ag/Pb wynosi 1539. Zasorbowane srebro, na żywicy eluuje się 20 cm³ 1,0% roztworu KCN w 0,50% H₂O₂ w temperaturze 50°C przez 24 h. Wydajność desorpcji wynosi 81,0%.

Przykład 6

Żywicę polimerową z ligandami 4-tert-butylopirydynowymi w stężeniu 2,27 mmol/g i chłonności wody 3,96 g/g, wytrząsa się z 20 cm³ roztworu rzeczywistego o stężeniu: 60 mg Ag/dm³, 4200 mg Pb/dm³, 4,0 mol/dm³ NaCl i 0,10 mol/dm³ HCl, przez 24 h w temperaturze otoczenia. Stosunek ilości ligandów 4-tert-butylopirydynowych do jonów Ag(I) wynosi 10. W takich warunkach sorpcja srebra(I) na żywicy osiąga wartość 14,4 mg/g (stopień sorpcji 49,6%), natomiast współczynnik podziału srebra pomiędzy żywicę i roztwór wynosi 482. Stopień odzysku ołowiu wynosi 0,29%. Współczynnik selektywności dla pary jonów Ag/Pb wynosi 342. Zasorbowane srebro na żywicy eluuje się 20 cm³ 1,0% roztworu KCN w 0,50% H₂O₂ w temperaturze 23°C przez 24 h. Wydajność desorpcji wynosi 45,6%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnego wydzielenia srebra z chlorkowych roztworów potrawiennych na żywicach polimerowych **znamiennym tym**, że wydzielenie srebra przeprowadza się z roztworów otrzymanych w wyniku chlorkowego ługowania przy czym żywice polimerowe z ligandami 1,2-dimetyloimidazoliowymi, 2-merkapto-1-metylomidazoliowymi i 4-tert-bulylopirydynowymi o stężeniu liganda od 2,10 do 3,06 mmol liganda/g polimeru i o chłonności wody od 0,510 do 4,76 g H₂O₂ polimeru, wytrząsa się w czasie od 1 do 24 godzin w temperaturze otoczenia z rzeczywistymi roztworami chlorkowymi o stężeniu srebra(I) od 46 do 133,0 mg/dm³ i stężeniu ołowiu(II) od 501 do 5920 mg/dm³, otrzymanymi po ługowaniu chlorkowym stałych pozostałości pochodzących z hydrometalurgicznego przetwarzania surowców srebronośnych, a ponadto srebro zasorbowane na żywicach polimerowych eluuje się przy użyciu 1,0% roztworu KCN w 0,50% H₂O₂ w temperaturze od 23 do 50°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamiennym tym**, że jako roztwór chlorkowy stosuje się 1,0–4,0 M NaCl i 0,10–2,0 M HCl.