

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246297 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444033**

(22) Data zgłoszenia: **2023.03.10**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.09.16 BUP 38/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.30 WUP 53/2024**

(51) MKP:

C22B 11/02 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

B22F 9/20 (2006.01)

- (73) Uprawniony z patentu:
**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
**ANDRZEJ PIOTROWICZ, Postękalice, PL
STANISŁAW PIETRZYK, Kraków, PL**
- (74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Nosalska, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Mechanochemiczny sposób odzysku srebra z halogenków

PL 246297 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest mechanochemiczny sposób odzysku srebra do postaci metalicznej z jego halogenków. Wynalazek opiera się na obróbce mechanochemicznej, a separacja metalicznego srebra od produktów ubocznych zachodzi w wyniku ich rozpuszczenia i filtracji. Wynalazek może być wykorzystywany na potrzeby odzysku srebra z halogenków, zwłaszcza z halogenków pochodzących z przemysłu fotograficznego, chemicznego, utylizacji odpadów srebronośnych lub w przypadku, gdy odzysk srebra z halogenków inną znaną metodą jest utrudniony lub niemożliwy z punktu widzenia ekonomicznego i/lub technologicznego.

Znanych jest kilka metod odzysku metalicznego srebra. Między innymi opis patentowy US3793168A, ujawnia metodę odzysku metalicznego srebra ze skrawków klisz fotograficznych, obejmującą zanurzanie folii w roztworze dwuchromianu potasu i kwasu chlorowodorowego lub bromowodorowego w celu przekształcenia srebra z klisz fotograficznych w odpowiedni halogenek srebra. Halogenek srebra rozтворя się w roztworze składającym się z tiosiarczanu sodu, tiosiarczanu amonu i wodorotlenku amonu przez 2–3 minuty. Następnie, srebro wytrąca się galwanicznie do postaci metalicznej.

Znany jest ze zgłoszenia patentowego US5085836A, sposób redukcji jonów srebra z zużytych płynów do obróbki fotograficznej, polegający na regulacji pH w zakresie 2,3, a 2,6 kwasem siarkowym(VI), która trwa 5 godzin. Z zakwaszonego roztworu wycementowuje się srebro metalicznym żelazem. Następnie, w celu zapewnienia całkowitego wytrącenia srebra, roztwór neutralizuje się wodorotlenkiem sodu do pH w zakresie 7–8,5, z którego roztworu następnie odfiltrowuje się metaliczne srebro.

Znana jest również ze zgłoszenia EP0872762A1 metoda przetwarzania materiałów fotograficznych zawierających halogenki srebra, obejmująca etapy wywoływania, utrwalania i przemywania materiału fotograficznego, w którym etap utrwalania przeprowadza się przy użyciu roztworu utrwalającego zawierającego jony tiosiarczanowe, a etap przemywania przeprowadza się roztworem wodnym zawierającym utleniacz reagujący z tiosiarczanem. Utleniaczem może być nadtlenek, nadboran lub nadsiarczan w ilości wystarczającej do wytrącenia srebra. Wytrącone srebro odfiltrowuje się od roztworu.

Ze zgłoszenia patentowego nr CN102373338A znany jest sposób ekstrakcji metalicznego srebra z osadu chlorku srebra, polegający na odchlorowaniu na drodze mieszania i prażenia przez 2–3 godziny w 450–550°C osadu chlorku srebra z bezwodnym węglanem sodu w ilości 40–50% mas. osadu chlorku srebra, a następnie kruszeniu prażonki, ługowaniu wodą i filtracji. Otrzymany żużel metalicznego srebra rafinuje się pirometalurgicznie z użyciem azotanu sodu (1–5% mas.) i węglanu sodu (3–5% mas.), stopiony żużel i sole rafinujące miesza się przez 30 minut, a na końcu odlewa się metaliczne srebro w temperaturze 1000–1100°C.

Powszechnie znane metody odzysku srebra polegają na wytrąceniu metalicznego srebra lub innego nierozpuszczalnego związku srebra (halogenków, siarczków) na drodze wytrącania, redukcji chemicznej (np. cukrem redukującym lub cementacją metalem mniej szlachetnym). W tym celu materiał srebronośny zazwyczaj rozтворя się do postaci azotanu, tiosiarczanu srebra lub związków kompleksowych. W przypadku odzysku srebra z jego halogenków, ich rozтворzenie wymaga często znacznych nakładów technologicznych. Znane są metody rozтворzenia halogenków srebra za pomocą tiosiarczanów lub w wodzie amoniakalnej. Niemniej, halogenki srebra prawie zawsze poddaje się obróbce hydrometalurgicznej. Stąd, odzysk srebra z jego halogenków zawsze będzie posiadał niedogodności wynikające z obróbki hydrometalurgicznej, takie jak: stosowanie znacznych ilości różnych odczynników chemicznych, zanieczyszczenie metalicznego srebra innymi metalami (w wyniku cementacji), stosowanie roztworów wymagających dalszej utylizacji, ograniczenia technologiczne wynikające z odczynu lub innych parametrów itd. Z drugiej strony, pirometalurgia srebra również posiada pewne ograniczenia i wymaga specyficznych warunków technologicznych.

Choć halogenki srebra pod wpływem światła widzialnego ulegają spontanicznemu rozkładowi do srebra metalicznego, to w praktyce taki sposób na odzysk srebra jest energochłonny i długotrwały. Odzysk srebra tą metodą wymaga znacznego rozdrobnienia ziaren halogenków srebra oraz dużej powierzchni i strumienia światła a także stosunkowo długiej ekspozycji. Ponadto, halogenki srebra posiadają tendencję do zbrylania się, tym większą, im dłużej ono trwa. W zależności od halogenku, bryły te mogą być na tyle twarde, że konwencjonalne rozdrabnianie może być nieefektywne.

Powyższe problemy techniczne zostały w pełni rozwiązane poprzez zastosowanie mechanochemicznego sposobu odzysku srebra do postaci metalicznej z jego halogenków.

Mechanochemia jest stosunkowo nową dziedziną inżynierii chemicznej, która polega na przeprowadzaniu reakcji chemicznych lub przemian strukturalnych pod wpływem intensywnej energii mechanicznej. Wymaganiem warunkiem mechanochemii jest konieczność spontanicznego zajścia reakcji w zadanych warunkach mechanicznego oddziaływania.

Sposób odzysku srebra z jego halogenków charakteryzuje się tym, że halogenek srebra wybrany z grupy obejmującej chlorek srebra, bromek srebra, jodek srebra, fluorek srebra oraz reduktor w postaci tlenku litowca albo nadtlenu litowca rozdrabnia się, przy czym składniki stosuje się w stosunku masowym odpowiednio halogenek srebra : reduktor 1:1–1,4 a następnie składniki miesza się przy obrotach od 200 do 1250 obr./min. przez od 5 min. do 15 min., po czym powstałą mieszaninę przepłukuje wodą destylowaną, a wydzielone srebro przepłukuje się co najmniej dwukrotnie wodą destylowaną do jego całkowitego oczyszczenia.

Korzystnie jako tlenek litowca stosuje się tlenek sodu, tlenek potasu, tlenek litu.

Korzystnie jako nadtlenek litowca stosuje się nadtlenek sodu, nadtlenek potasu, nadtlenek litu.

Korzystnie powstałą mieszaninę przepłukuje się wodą destylowaną w ilości 1,5 ml wody na 1 ml objętości komory roboczej rozdrabniacza.

Metoda według wynalazku polega na reakcji halogenków srebra z czynnikiem redukującym, jakim są tlenki i nadtlenki litowców. Reakcje pomiędzy odpowiednimi halogenkami srebra a reduktorem, w szerokim zakresie temperatury zachodzą spontanicznie. Nieoczekiwanie okazało się, że reakcje pomiędzy halogenkami srebra a reduktorem zachodzą już, w wyniku mechanicznego oddziaływania, w warunkach pokojowych (wyjątkiem jest jodek srebra, dla którego wymagana jest podwyższona temperatura, 100°C lub wyższa). Kinetyka reakcji jest tak wysoka, że praktycznie samo wymieszanie składników prowadzi do zajścia reakcji.

W wyniku reakcji powstaje metaliczne srebro i odpowiednia sól halogenku i kationu reduktora. Metaliczne srebro, jako nierozpuszczalne w wodzie, można łatwo odseparować od łatwo rozpuszczalnej soli halogenku. Nieprzereagowany reduktor pod wpływem wody ulega rozkładowi do wodorotlenku i tlenu. Ponieważ srebro nie reaguje z tlenem, nie dochodzi do wtórnego utlenienia srebra. Z odpadowego roztworu soli halogenku i wodorotlenku można w łatwy sposób odseparować oba składniki w celu ich dalszego odzysku lub utylizacji.

Wykonane testy wskazują, że mechanochemia pomiędzy halogenkami srebra a reduktorem zależy od kilku czynników: twardości halogenku oraz czasu i szybkości mielenia. Halogenki srebra z natury są twarde i często w postaci zbrylonej. Podobnie w przypadku reduktora, np. komercyjnie dostępny nadtlenek sodu jest w postaci kilkumilimetrowych kulek. By zapewnić zajście reakcji i zwiększyć jej kinetykę, zwiększono kontakt fizyczny między halogenkiem srebra a reduktorem, co uzyskano poprzez rozdrobnienie substratów oraz ich intensywne mieszanie.

Przykłady

Wykonano praktyczne testy mechanochemicznych reakcji, w których halogenkami srebra były: chlorek srebra, bromek srebra i jodek srebra (wytrącony z azotanu srebra i jodku potasu). We wszystkich przykładach reduktorem był nadtlenek sodu. Do rozpuszczania i przepłukiwania metalicznego srebra użyto wody destylowanej (przewodność 8,15 μ S). Ważenie halogenków srebra prowadzono w ciemnicy przy czerwonym świetle w celu zapobieżenia ich spontanicznego rozkładu pod wpływem światła słonecznego, które mogłoby wpłynąć na wydajność odzysku, a tym samym na wiarygodność wyników. Mechanochemiczną reakcję prowadzono w rozdrabniaczu o pojemności 1,5 l, mocy 900 W, z nożami stalowymi i regulacją prędkości obrotowej 200–1250 obr./min. Po obróbce mechanochemicznej, mieszaninę wyjęto z rozdrabniacza i zalano wodą destylowaną. Roztwór i metaliczne srebro przefiltrowano (na sączku Filtrak 390), a srebro dodatkowo przepłukano. Na podstawie stechiometrii, określono wydajności odzysku srebra z każdego z halogenków.

Rozwiązanie według wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach realizacji.

Przykład 1

Do pojemnika rozdrabniacza wrzucono 118,5 g chlorku srebra oraz stechiometryczną ilość nadtlenu sodu. Reakcję mechanochemiczną prowadzono przy 200 obr./min. przez 5 min w temperaturze pokojowej. Potem, mieszaninę poreakcyjną przeniesiono na sączek i zalano wodą destylowaną w ilości 800 ml. Wydzielone metaliczne srebro przepłukano dodatkowo wodą destylowaną.

Już w trakcie wsypywania reagentów do pojemnika rozdrabniacza zauważono częściową zmianę koloru mieszaniny, która pierwotnie była żółta (chlorek srebra i nadtlenek sodu są żółte) na czarno-białą: ciemne srebro oraz biały tlenek sodu. W wyniku rozdrabniania odnotowano podniesienie się temperatury, a cała mieszanina była czarno-biała. Zalanie wodą mieszaniny spowodowało spontaniczne wydzielanie się tlenu. Roztwór rozpuszczonych soli był silnie zasadowy (pH = 14).

Uzyskano 117,2 g produktu głównego który zawiera 92,12% metalicznego srebra o czystości 97,4%.

Przykład 2

Do pojemnika rozdrabniacza wrzucono 114,4 g bromku srebra oraz stechiometryczną ilość nadtlenu sodu. Ze względu na to, że bromek srebra okazał się bardzo twardy, reakcję mechanochemiczną prowadzono przy 1250 obr./min. przez 15 min w temperaturze pokojowej, przy czym szybkość obrotu zwiększano stopniowo w czasie. Potem, mieszaninę poreakcyjną przeniesiono na sączek i zalano wodą destylowaną w ilości ok. 800 ml. Wydzielone metaliczne srebro przepłukano dodatkowo wodą destylowaną.

Już w trakcie wsypywania reagentów do pojemnika rozdrabniacza zauważono częściową zmianę koloru mieszaniny, która pierwotnie była żółta (chlorek bromu i nadtlenek sodu są żółte) na czarno-białą: ciemne srebro oraz biały tlenek sodu. W wyniku rozdrabniania odnotowano podniesienie się temperatury, a cała mieszanina była szaro-żółta. Zalanie wodą mieszaniny spowodowało spontaniczne wydzielanie się tlenu. Roztwór rozpuszczonych soli był silnie zasadowy (pH = 14).

Uzyskano 98,8 g produktu głównego, który zawiera 74,10% metalicznego srebra o czystości 80,8%.

Przykład 3

Do pojemnika rozdrabniacza wrzucono 108,6 g jodku srebra oraz stechiometryczną ilość nadtlenu sodu. W wyniku reakcji momentalnie powstał szlam, który był mieszany przy 200 obr./min. przez 5 min w temperaturze pokojowej. Potem, mieszaninę poreakcyjną w pojemniku zalano wodą w ilości ok. 800 ml i przefiltrowano na sączku. Wydzielone metaliczne srebro przepłukano dodatkowo wodą destylowaną.

Już w trakcie wsypywania reagentów do pojemnika rozdrabniacza zauważono częściową zmianę koloru mieszaniny, która pierwotnie była żółto-szara (żółto-szary chlorek jodku, który mimo wszelkich starań, już w trakcie wsypywania ulegał spontanicznemu rozkładowi pod wpływem promieniowania świetlnego, oraz żółty nadtlenek sodu) na szaro-białą: jasne srebro oraz biały tlenek sodu. W wyniku rozdrabniania odnotowano podniesienie się temperatury, a cała mieszanina była szara. Zalanie wodą mieszaniny spowodowało spontaniczne wydzielanie się tlenu. Roztwór rozpuszczonych soli był silnie zasadowy (pH = 14).

Uzyskano 81,8 g produktu głównego, który zawiera 68,12% metalicznego srebra o czystości 62,5%.

Przykład 4

Do pojemnika rozdrabniacza wrzucono 98,4 g bromku srebra oraz nadtlenek sodu w ilości 120% względem stechiometrii. Dalej postępowano tak samo jak w przykładzie 2.

Uzyskano 80,7 g produktu głównego który zawiera 71,94% metalicznego srebra o czystości 79,22%.

W porównaniu z przykładem 2 można odnotować, że zawartości metalicznego srebra w obu przykładach są zbliżone, podobnie rzecz wygląda z czystością srebra. By uzyskać czystsze metaliczne srebro (bliskie 100% srebra) należy zastosować jeszcze większy nadmiar stechiometryczny reduktora.

Przykład 5

Do pojemnika rozdrabniacza wrzucono 79,2 g bromku srebra oraz nadtlenek sodu w ilości 140% względem stechiometrii. Dalej postępowano tak samo jak w przykładzie 2.

Uzyskano ok. 60,5 g produktu głównego zawierającego 92,20% o czystości 90,12%. Odnotowuje się znaczne zatężenie produktu głównego w srebro oraz zubożenie zawartości w halogenek. W porównaniu z przykładem 2 i 4 można odnotować podniesienie zawartości metalicznego srebra do 92,20% (ok. 80% w przykładzie 2 i 4) oraz czystości metalicznego srebra do 90,12% (ok. 73% w przykładach 2 i 4). By uzyskać czyste metaliczne srebro (~90% srebra) należy zastosować 40% nadmiar stechiometryczny reduktora.

Przykład 6

Przeprowadzono obliczenia termodynamiczne, których wyniki przedstawiono w tabelach 1–4. Badania przeprowadzono dla chlorku srebra, bromku srebra, jodku srebra, fluorku srebra zmieszanych z tlenkiem sodu i nadtlenkiem sodu.

Wskazana w tabelach od 1 do 4 wartość LogK (stałej równowagi) wskazuje na to że reakcje chalogenków srebra z reagentami zachodzą spontanicznie.

Tabela 1

$2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{NaCl} + \text{O}_2 (\text{g})$		$2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{Ag} + 2\text{NaCl} + 0.5\text{O}_2 (\text{g})$	
T	Log (K)	T	Log (K)
C	-	C	-
0	18.202	0	32.089
100	15.372	100	24.385
200	13.678	200	19.895
300	12.516	300	16.926
400	11.654	400	14.802
500	10.870	500	13.091
600	10.087	600	11.637
700	9.413	700	10.472
800	8.764	800	9.517

Tabela 2

$2\text{AgBr} + \text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{NaBr} + \text{O}_2 (\text{g})$		$2\text{AgBr} + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{Ag} + 2\text{NaBr} + 0.5\text{O}_2 (\text{g})$	
T	Log (K)	T	Log (K)
C	-	C	-
0	9.696	0	23.583
100	9.254	100	18.267
200	8.930	200	15.147
300	8.646	300	13.055
400	8.378	400	11.527
500	8.003	500	10.224
600	7.604	600	9.155
700	7.233	700	8.293
800	6.961	800	7.714

Tabela 3

$2\text{AgI} + \text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{NaI} + \text{O}_2 \text{ (g)}$		$2\text{AgI} + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{Ag} + 2\text{NaI} + 0.5\text{O}_2 \text{ (g)}$	
T	Log (K)	T	Log (K)
C	-	C	-
0	-2.572	0	11.315
25	-1.644	100	9.375
50	-0.866	200	8.028
75	-0.205	300	6.987
100	0.362	400	6.236
200	1.811	500	5.668
300	2.578	600	5.165
400	3.087	700	4.797
500	3.446	800	4.644
600	3.614		
700	3.738		
800	3.891		

Tabela 4

$2\text{AgF} + \text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{NaF} + \text{O}_2 \text{ (g)}$		$2\text{AgF} + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{Ag} + 2\text{NaF} + 0.5\text{O}_2 \text{ (g)}$	
T	Log (K)	T	Log (K)
C	-	C	-
0	51.140	0	65.028
100	39.242	100	48.255
200	32.301	200	38.518
300	27.724	300	32.134
400	24.462	400	27.611
500	22.008	500	24.229
600	20.048	600	21.598
700	18.429	700	19.488
800	16.999	800	17.751

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku srebra z jego halogenków, **znamienny tym**, że halogenek srebra wybrany z grupy obejmującej chlorek srebra, bromek srebra, jodek srebra, fluorek srebra oraz reduktor w postaci tlenku litowca albo nadtlenu litowca rozdrabnia się, przy czym składniki stosuje się w stosunku masowym odpowiednio halogenek srebra : reduktor 1:1–1,4 a następnie składniki

- miesza się przy obrotach od 200 do 1250 obr./min. przez od 5 min. do 15 min., po czym powstałą mieszaninę przepłukuje wodą destylowaną, a wydzielone srebro przepłukuje się co najmniej dwukrotnie wodą destylowaną do jego całkowitego oczyszczenia.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tlenek litowca stosuje się tlenek sodu, tlenek potasu, tlenek litu.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nadtlenuk litowca stosuje się nadtlenuk sodu, nadtlenuk potasu, nadtlenuk litu.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powstałą mieszaninę przepłukuje się wodą destylowaną w ilości 1,5 ml wody na 1 ml objętości komory roboczej rozdrabniacza.