

Tomasz CHMIELEWSKI* Jerzy WÓDKA*

ODZYSKIWANIE SREBRA I MIEDZI Z ODPADOWEGO ŻUŻLA SREBRONOŚNEGO NA DRODZE ŁUGOWANIA AMONIAKALNEGO

Przedstawiono wyniki badań nad hydrometalurgicznym odzyskiwaniem srebra i miedzi z odpadowego żużla srebronośnego (0,95–4% Ag, 0,5–2% Cu, ok. 50 ppm Au) z procesu przeróbki szlamu anodowego powstającego podczas elektrorefinacji miedzi. Zaproponowano technologię opartą na ciśnieniowym ługowaniu amoniakalnym ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) w obecności tlenu oraz wydzielaniu metali na drodze redukcji pod ciśnieniem wodoru. Wykazano skuteczność ciśnieniowego amoniakalnego ługowania żużla srebronośnego z wielokrotnym użyciem roztworu do ługowania w celu zwiększenia stężenia metali w roztworze po ługowaniu.

WPROWADZENIE

Według ocen zapotrzebowania na srebro (Drake 1978), metal ten jest głównie stosowany do produkcji naczyń, w fotografii, do produkcji urządzeń i elementów elektrycznych, elektronicznych oraz chłodniczych, a także do wytwarzania wyrobów jubilerskich i monet – głównie o charakterze pamiątkarskim. Większość z tych wyrobów, po zużyciu, może stanowić potencjalny surowiec do wtórnego odzysku srebra. Szacuje się, że obecnie około 50% produkcji srebra na świecie pochodzi z przerobu wtórnego różnych surowców i odpadów tego metalu, a zjawisko to ma tendencję rosnącą.

Niektóre surowce srebronośne, a także surowce odpadowe, szlamy i żużle przerabia się za pomocą metod hydrometalurgicznych, opartych na ługowaniu fazy stałej w roztworach cyjankowych, tiosiarczanowych, tiomocznikowych, amoniakalnych i chlorkowych lub z zastosowaniem stężonego kwasu siarkowego w podwyższonych temperaturach (ok. 200 °C) (Murthy i Prasad 1996, Von Michaelis 1987, Almeida i Amarante 1995, Fleming 1992). Rafinacja samego metalu jest prowadzona zazwyczaj za pomocą metod ogniowych i elektrolizy.

Różnorodność i zmienna charakterystyka oraz zasoby surowców lub odpadów często preferują metody hydrometalurgiczne, jako bardziej elastyczne w sensie skali i możliwości technicznych. Wymagają one jednak często szczegółowego określenia

* Zak³ad Hydrometalurgii, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wroc³awskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wroc³aw.

parametrów procesu, uwzględniających specyfikę ługowanego materiału. Ostatnie lata przyniosły znaczny rozwój metod hydrometalurgicznych stosujących intensywne ługowanie ciśnieniowe – zarówno kwaśne, jak i amoniakalne (Anderson et al. 1993, Chen i Dutrizac 1990).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad hydrometalurgicznym odzyskiwaniem srebra i miedzi z odpadowego żużla srebronośnego na drodze ciśnieniowego ługowania amoniakalnego w obecności tlenu oraz wydzielaniu metali na drodze redukcji pod zwiększonym ciśnieniem wodoru.

CHARAKTERYSTYKA SUROWCA

Żużel srebronośny jest zmielonym odpadem powstającym w metalurgicznym procesie odzyskiwania metali szlachetnych ze szlamów anodowych, otrzymywanych w procesie elektrorafinacji miedzi. Jest to materiał niejednolity zarówno pod względem składu chemicznego, jak i uziarnienia. Zawiera on od ok. 0,95% do ponad 4% srebra oraz od 0,5–2% miedzi, w zależności od partii. Innym metalem szlachetnym zawartym w żużlu jest złoto, którego zawartość szacuje się na ok. 50 ppm.

Fazowa analiza rentgenograficzna

Analiza rentgenograficzna próbki otrzymanego żużla srebronośnego wykazała, że głównymi fazami obecnymi w badanym odpadzie są: krzemionka (SiO_2), grafit (C), węglan wapnia (CaCO_3), tlenek miedzi (I) (Cu_2O). Srebro obecne jest w żużlu w postaci metalicznej.

Analiza chemiczna

Analiza składu chemicznego pierwszej partii żużla, której nie poddawano dodatkowemu mieleniu, wykonana metodą spektroskopii absorpcyjnej (ASA) wykazała następującą zawartość procentową metali: Ag – 1,85%, Cu – 1,95%, Fe – 6,64%. Druga partia żużla została zmielona do uziarnienia poniżej $160\ \mu\text{m}$ – zgodnie z wnioskami z wstępnego etapu badań. Analizy chemiczne wykazały, że ta partia żużla zawiera 0,52 % Cu i 2,22% Ag.

Badany żużel srebronośny cechuje się stosunkowo wysoką (do 4%) zawartością srebra. Fakt ten musi być brany pod uwagę przy opracowaniu założeń metody odzyskiwania tego metalu. Inną cechą badanego materiału jest znaczna (do 2%) zawartość miedzi. Ponieważ istnieje uzasadnione podejrzenie, że część srebra obecnego w żużlu jest w postaci stopu z miedzią, proponowana metoda hydrometalurgiczna musi uwzględniać roztwarzanie miedzi w celu uwolnienia srebra obecnego w postaci stopu.

Analiza ziarnowa

Skład ziarnowy badanego żużła miedzionośnego przedstawiono w tabeli 1. Analiza ziarnowa wykazuje, że posiada on stosunkowo grube uziarnienie (26,6% ziaren powyżej 0,5 mm) i że tylko ok. 50% masowych jest we frakcji poniżej 50 μm , a więc w zakresie uziarnień najczęściej stosowanych w procesach ługowania.

Tabela 1. Analiza ziarnowa żużła srebronośnego

Rozmiar ziarna, μm	Udział indywidualny frakcji, %	Udział kumulatywny frakcji, %
0	0	0
50	51,3	51,3
200	22,1	73,4
500	12,0	85,4
2000	12,6	98,0
5000	2,0	100,0

ŁUGOWANIE ŻUŻŁA W CELU ODZYSKU SREBRA I MIEDZI

Skład chemiczny i fazowy badanego żużła, a przede wszystkim stosunkowo wysoka zawartość w nim srebra i miedzi powodują, że niektóre potencjalne sposoby jego hydrometalurgicznej przeróbki muszą być od razu wyeliminowane, zwłaszcza zaś metody oparte na zastosowaniu roztworów związków kompleksowych. Należy więc odrzucić zarówno metodę cyjankową, jak i metodę tiomocznikową, jako nieefektywne ekonomicznie. Są one stosowane do surowców o znacznie niższej zawartości srebra. Głównym argumentem są przewidywane wysokie koszty obu procesów związane ze znacznym zużyciem odczynników ługujących.

Spośród metod hydrometalurgicznych, dających możliwość skutecznego i selektywnego wylugowania Ag i Cu z badanego żużła wybrano wstępnie metodę kwaśną (H_2SO_4 + tlen pod zwiększonym ciśnieniem + katalizator azotowy) oraz metodę amoniakalną (NH_3 + NH_4^+ + tlen pod zwiększonym ciśnieniem). Obie metody są metodami ciśnieniowymi i podczas ługowania wymagają zastosowania reaktorów ciśnieniowych (autoklawów). Wstępne eksperymenty ługowania kwaśnego pod ciśnieniem tlenu wykazały jednak, że ze względu na obserwowany rozkład obecnej w żużlu krzemionki i wytrącanie koloidalnych kwasów krzemowych nie jest możliwy rozdział faz mieszaniny po ługowaniu. Specyfika składu badanego żużła nie pozwala więc na zastosowanie kwaśnej metody ługowania, stąd podjęto próbę odzyskiwania srebra i miedzi metodą amoniakalną.

Metodyka

Ciśnieniowe ługowania amoniakalne prowadzono w autoklawie laboratoryjnym o objętości 1 dm³ z mieszaniem. Stosowano roztwór amoniaku o stężeniu 25 g·dm⁻³, zawierający sole amonowe jako czynnik buforujący (NH₄Cl lub (NH₄)₂SO₄) o stężeniu 50 g·dm⁻³. Obecność soli amonowych w układzie ługowania amoniakalnego jest konieczna do utrzymania optymalnego zakresu pH ługowania i ograniczenia możliwości hydrolizy srebra i miedzi (Łętowski 1975, Habashi 1993). pH roztworów kierowanych do ługowania wynosiło 10,0. Ze względu na planowaną w badaniach recyrkulację roztworu do ługowania, używano nadmiaru czynnika ługującego ($[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \sim 2,2 \text{ M}$).

W reaktorze umieszczano 200 g próbkę żużła oraz 1 dm³ roztworu amoniakalnego. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 95 lub 110 °C, a następnie wprowadzano z butli mieszaninę O₂/N₂, utrzymując ciśnienie parcjalne tlenu równe 5 atm. Opierając się na wynikach wstępnych badań, przyjęto czas ługowania 2 godziny. Po schłodzeniu mieszaniny do temperatury otoczenia na sączku oddzielano wyługowaną fazę stałą od roztworu i pobierano próbki obu faz do analiz. W niektórych eksperymentach roztwór ponownie wprowadzano do reaktora i wykonywano proces ługowania świeżej porcji żużła.

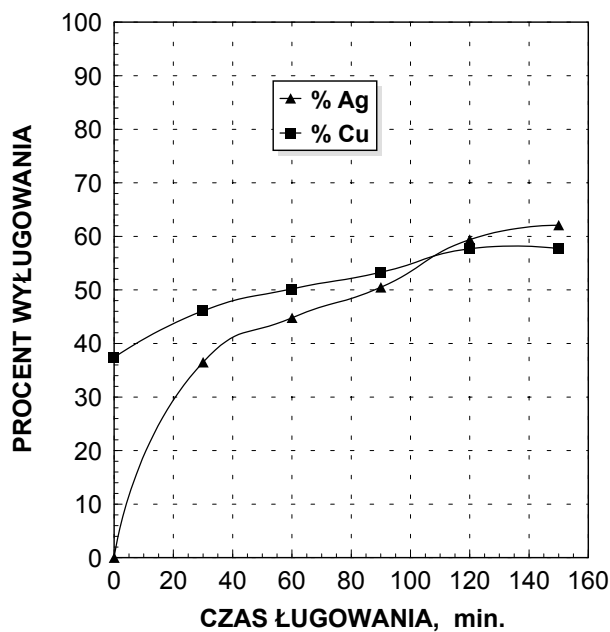
Roztwór po ługowaniu, zawierający miedź i srebro w postaci ich kompleksów amoniakalnych: Cu(NH₃)₄²⁺ i Ag(NH₃)₂⁺ poddawano redukcji ciśnieniowej wodorem. Proces redukcji prowadzono w temperaturze 160 °C i pod ciśnieniem wodoru 20 atm. Czas redukcji wynosił 180 min. Stopień zredukowania metali określano na podstawie analizy stężenia metali w roztworze.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

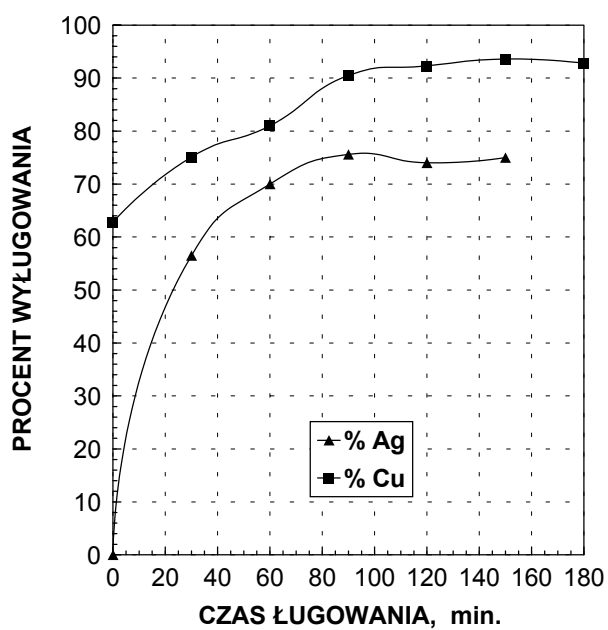
Biorąc pod uwagę skład chemiczny żużła oraz wstępne wyeliminowanie metody kwaśnej, zdecydowano się podjąć próby odzyskiwania srebra na drodze ługowania amoniakalnego, pod ustalonym ciśnieniem tlenu równym 5 atm. Ługowanie amoniakalne jest znane jako najbardziej selektywne w odniesieniu do obu głównych składników żużła: srebra i miedzi. W warunkach ługowania amoniakalnego nie ulega roztwarzaniu żelazo (jego zawartość w surowcu przekracza 6,5%) ze względu na wysokie pH roztworu ługującego i hydrolizę Fe. Roztwory amoniakalne są również obojętne w odniesieniu do składników płonnych żużła (krzemiany i węglany).

Rysunek 1 przedstawia zależność stopnia wyługowania miedzi i srebra z żużła w funkcji czasu ługowania amoniakalnego. Proces prowadzono w temperaturze 95 °C; stosunek masowy fazy stałej do roztworu wynosił 1 : 5. Widać, że już w początkowym okresie obserwuje się wysoki stopień wyługowanie miedzi, która – zgodnie z wynikami fazowej analizy rentgenowskiej – występuje w żużlu w postaci tlenków. Łatwo więc ulega ługowaniu amoniakalnemu nawet bez obecności utleniacza (tlenu).

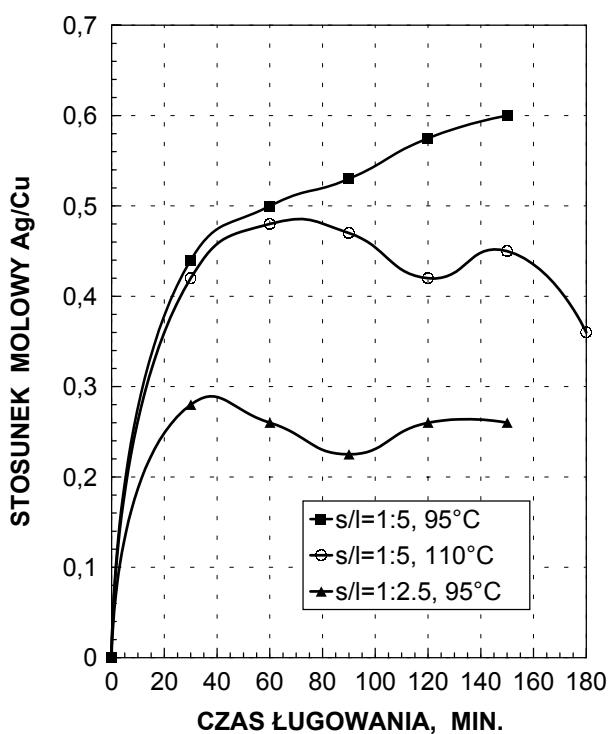
W warunkach beztlenowych ługowanie miedzi jest zatem selektywne i może być wykorzystane jako sposób rozdzielania obu metali. Po ok. 120 minutach ługowania w obecności tlenu następuje 60% odzysk miedzi i srebra do roztworu. Obserwowane stężenia tych metali w roztworze wynosiły $2,3 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Ag) i $2,25 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Cu).



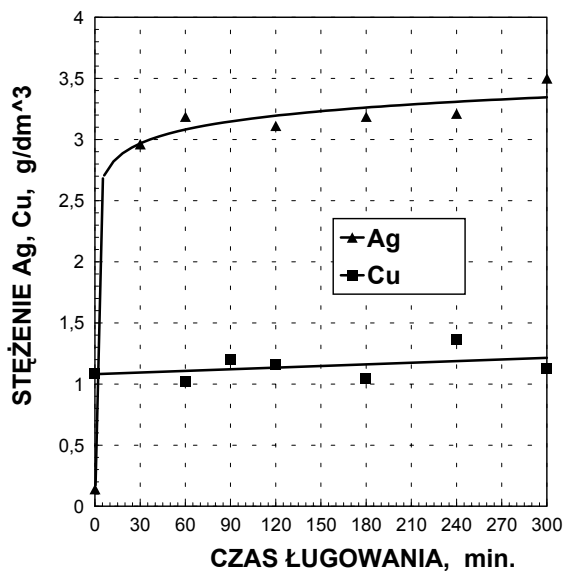
Rys. 1. Zależność stopnia wylugowania Ag i Cu od czasu ługowania żuźla srebronośnego; stosunek faz, s : l = 1 : 5, temperatura 95 °C, ciśnienie tlenu 5 atm



Rys. 2. Zależność stopnia wylugowania Ag i Cu od czasu ługowania żuźla srebronośnego; stosunek faz, s : l = 1 : 5, temperatura 110 °C, ciśnienie tlenu 5 atm



Rys. 3. Stosunek molowy Ag:Cu w roztworze podczas ługowania amoniakalnego żużla



Rys. 4. Zależność stężenia Ag i Cu od czasu ługowania zmielonego (< 160µm) żużla srebronośnego; stosunek faz, s : l = 1 : 5, temperatura 95 °C, ciśnienie tlenu 5 atm

Podwyższenie temperatury procesu ługowania do 110 °C (rys. 2) przy zachowaniu pozostałych parametrów jak na rys.1 pozwoliło na zwiększenie stopnia wyługowania srebra do 75% i miedzi do 95%. Stężenia tych metali w roztworze po ługowaniu wynosiły 2,8 g·dm⁻³ (Ag) i 3,6 g·dm⁻³ (Cu). Podwyższenie stosunku masy fazy stałej do ciekłej do wartości 1:2,5 zapewniło wyługowanie 37,8% srebra i 81,3% miedzi. Stężenia tych metali w roztworze wynosiły 2,8 g·dm⁻³ (Ag) i 6,34 g·dm⁻³ (Cu). Oznacza to, że wzrost zawartości fazy stałej w ługowanej mieszaninie jest w tym wypadku niekorzystny, prowadzi bowiem do znacznego obniżenia szybkości ługowania srebra.

Selektywność procesu ługowania srebra jest określona przez wartość stosunku stężeń molowych Ag:Cu w roztworze. Analiza tego stosunku w roztworze podczas ługowania w różnych warunkach (rys. 3) wskazuje, że jest on najkorzystniejszy dla ługowania prowadzonego w temperaturze 95 °C i przy zagęszczeniu fazy stałej w zawieszynie – s:l = 1:5. Biorąc pod uwagę stosunkowo wysoką zawartość miedzi zarówno w fazie stałej, jak i w roztworze po ługowaniu, należy w proponowanej metodzie uwzględnić potrzebę rozdzielenia tych dwóch metali na jednym z etapów procesu oraz konieczność regeneracji i zwracania roztworu do procesu ługowania.

Uzyskane wyniki ługowania amoniakalnego wskazują na dużą skuteczność proponowanej hydrometalurgicznej metody odzyskiwania srebra. W temperaturze 110 °C otrzymuje się ok. 75% wyługowania Ag z fazy stałej o uziarnieniu pokazanym w tabeli 1. Kształt krzywych stężenie–czas ługowania pokazanych na rysunkach 1 i 2 dowodzi, że w pierwszym etapie ługowania (do ok. 60 min.) następuje roztwarzanie najdrobniejszych ziaren żużla. Drugi etap jest zdecydowanie najwolniejszy, gdyż następuje w tym czasie ługowanie ziaren o największej średnicy. Stąd sumaryczny czas ługowania żużla przekracza 120 minut. Aby zwiększyć zarówno szybkość procesu odzyskiwania metali, jak i wydajności procesu ługowania zastosowano wstępne mielenie materiału przed ługowaniem.

Na podstawie zmian stężenia Cu i Ag podczas ługowania żużla zmielonego poniżej 160 μm widać (rys. 4), że po ok. 60 minutach następuje ustalenie się równowagowego stężenia Ag w roztworze. Wyługowanie miedzi obecnej w fazie stałej w postaci tlenków zachodzi selektywnie bez obecności tlenu, a stężenie tego metalu w roztworze osiąga wartość maksymalną jeszcze przed wprowadzeniem tlenu. Proces ługowania srebra, choć wymaga obecności tlenu, jest bardzo szybki w badanych warunkach. W celu maksymalnego zwiększenia stężeń Ag i Cu w roztworze podjęto próby dwukrotnego ługowania amoniakalnego żużla:

- ługowanie roztworem NH₃+ NH₄Cl
- ługowanie roztworem NH₃+ (NH₄)₂SO₄.

Analizy stężenia miedzi i srebra w obu roztworach zestawiono w tabelach 2 i 3.

Wyniki przedstawione w tabeli 2 w pełni potwierdzają wnioski, że wyługowanie Cu i Ag w I stopniu ługowania zachodzi w przyjętych warunkach łatwo. Po wprowadzeniu roztworu po I stopniu ługowania i świeżej porcji żużla do reaktora (bez tlenu) obserwuje się wyraźny wzrost stężenia miedzi oraz spadek stężenia srebra.

Prawdopodobnym powodem obserwowanego efektu jest selektywna adsorpcja kationów diaminasrebra – $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ – na powierzchni zawartych w żużlu cząstek grafitu w warunkach nieutleniających i/lub wytrącanie osadu AgCl w obecności chlorku amonowego. Równocześnie, w warunkach beztlenowych, obserwuje się intensywne ługowanie miedzi, co potwierdza obecność tego metalu w postaci tlenków (CuO lub Cu_2O). Wprowadzenie tlenu do reaktora prowadzi do ponownego wzrostu stężenia srebra w roztworze.

Tabela 2. Stężenie Cu i Ag w roztworach podczas dwukrotnego ługowania żużla srebronośnego roztworem NH_3 ($25 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) + NH_4Cl ($50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Stopień ługowania	Metal	Stężenie w roztworze, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Uwagi
I	Cu	2,15	roztwór po ogrzaniu w autoklawie do 110°C bez tlenu
	Ag	0,11	
I	Cu	2,84	roztwór po dwugodzinnym ługowaniu w autoklawie w obecności tlenu
	Ag	2,32	
II	Cu	2,22	przesącz po I stopniu ługowania
	Ag	1,85	
II	Cu	4,76	po ogrzaniu do temperatury 110°C bez tlenu
	Ag	0,075	
II	Cu	5,04	po dwugodzinnym ługowaniu w obecności tlenu
	Ag	2,76	

Tabela 3. Stężenie Cu i Ag w roztworach podczas dwukrotnego ługowania żużla srebronośnego roztworem NH_3 ($25 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Stopień ługowania	Metal	Stężenie w roztworze, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Uwagi
I	Cu	2,29	roztwór po ogrzaniu w autoklawie do 110°C bez tlenu
	Ag	0,087	
I	Cu	2,76	roztwór po dwugodzinnym ługowaniu w autoklawie w obecności tlenu
	Ag	2,26	
II	Cu	2,42	przesącz po I stopniu ługowania
	Ag	1,86	
II	Cu	4,84	po ogrzaniu do temp. 110°C bez tlenu
	Ag	0,075	
II	Cu	4,95	po dwugodzinnym ługowaniu w obecności tlenu
	Ag	4,35	

W kolejnych stopniach ługowania ciśnieniowego obserwowano wzrost stężenia miedzi w roztworze. Stężenie srebra ulegało obniżeniu w kontakcie ze świeżą porcją fazy stałej wskutek sorpcji aminakompleksów srebra lub wytrącania AgCl , po czym ponownie rosło po wprowadzeniu tlenu. Można więc przyjąć, że zastosowanie dwukrotnego lub wielokrotnego ługowania żużla tym samym roztworem ługującym w celu zwiększenia stężenia srebra w roztworze jest skuteczne przy zachowaniu optymalnych parametrów ługowania.

Eksperymenty ciśnieniowego ługowania amoniakalnego (tabela 2) potwierdziły zatem wcześniejsze wyniki. Obserwowano systematyczny wzrost stężenia miedzi (II) w roztworze (również bez obecności tlenu) oraz spadek stężenia srebra w warunkach beztlenowych.

Aby sprawdzić przyjętą hipotezę, że obecność jonów chlorkowych może wpływać na proces wytrącania AgCl i w efekcie obniżyć skuteczność ługowania srebra, wykonano eksperymenty z zastosowaniem siarczanu amonowego (zamiast chlorku amonowego) jako czynnika buforującego. Wyniki tych doświadczeń pokazano w tabeli 3. Stwierdzono, że podobnie jak w roztworach chlorkowych, obserwuje się roztwarzanie miedzi w roztworze amoniakalnym bez obecności tlenu, nie następuje natomiast ługowanie srebra w warunkach beztlenowych. Końcowe stężenia Ag w roztworach zawierających chlorki i siarczany są podobne (tabela 2 i 3).

Powtórne zastosowanie roztworu po I stopniu ługowania do ługowania II stopnia nowej partii żużla wykazało (tabela 3), że – podobnie jak w beztlenowym roztworze zawierającym NH_4Cl – następuje obniżenie stężenia srebra w obecności świeżej partii żużla. Końcowe stężenie srebra w roztworze zawierającym siarczan amonowy wynosiło $4,35 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i było znacznie wyższe od obserwowanego w roztworze po II stopniu ługowania lecz zawierającym chlorki ($2,76 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, tabela 2). Potwierdza to przyjętą wcześniej hipotezę o możliwości zarówno wytrącania AgCl z roztworu, jak i selektywnej sorpcji jonów diaminasrebra na powierzchni grafitu podczas amoniakalnego ługowania w warunkach beztlenowych.

Wydzielanie srebra i miedzi na drodze redukcji ciśnieniowej

Wydzielanie srebra i miedzi z roztworów amoniakalnych po ługowaniu ciśnieniowym żużla najlepiej prowadzić na drodze redukcji ciśnieniowej gazowym wodorem w warunkach hydrotermalnych. Proces ten można w praktyce prowadzić w tym samym reaktorze, w którym przebiegało ługowanie ciśnieniowe żużla.

Roztwory amoniakalne Ag i Cu (stężenie Ag – $4,35 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, stężenie Cu – $4,95 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) poddawano wydzielaniu metali w temperaturze $160 \text{ }^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 20 atm . Proces redukcji trwał 180 min . W wyniku redukcji ciśnieniowej następuje najpierw całkowite wytrącenie z roztworu srebra metalicznego w postaci proszku. Analizy srebra w roztworze po redukcji wykazały ślady Ag (na poziomie oznaczalności metody). Miedź, jako metal mniej szlachetny od srebra, wytrąca się w tych warunkach w drugiej kolejności, po wytrąceniu srebra.

Można zatem oczekiwać, że w przypadku prób ciągłych, z zamkniętym obiegiem roztworów, wytrącanie miedzi wraz ze srebrem będzie miało miejsce w kolejnych zawrotach roztworów w cyklu: ługowanie–redukcja ciśnieniowa, po osiągnięciu krytycznego poziomu stężenia tego metalu. Produktem redukcji w zamkniętym cyklu będzie więc proszek Ag–Cu, w którym stosunek Ag:Cu będzie zbliżony do tego, jaki jest w kierowanym do ługowania żużłu. Proszek taki powinien być następnie poddawany procesowi rafinacji.

Wnioski

- Proces odzysku srebra i miedzi z odpadowego żużła srebronośnego jest możliwy z dużym uzyskiem na drodze selektywnego ługowania amoniakalnego w obecności tlenu pod zwiększonym ciśnieniem, stosowanego jako utleniacz srebra, a następnie redukcji ciśnieniowej wodorem. Roztwór po wydzieleniu metali kierowany będzie ponownie do procesu ługowania po korekcji pH za pomocą amoniaku. Aby ograniczyć wytrącanie AgCl z roztworu, zaleca się użycie siarczynu amonowego jako czynnika buforującego roztwór kierowany do ługowania i redukcji.

- Po osiągnięciu warunków równowagi zamkniętego cyklu: ługowanie–redukcja ciśnieniowa, produktem wydzielenia będzie metaliczny, mieszany proszek Cu–Ag, w którym stosunek zawartości Cu:Ag będzie odpowiadał stosunkowi zawartości tych metali w żużlu. Proszek taki powinien być następnie poddawany procesowi rafinacji dla otrzymania czystych metali: Cu i Ag.

- Grafit jako składnik żużła może mieć niekorzystny wpływ na proces ługowania. Ujawnia on bowiem swoje selektywne właściwości sorpcyjne w stosunku do aminokompleksów srebra, obniżając przez to stężenie srebra w roztworze w przypadku braku tlenu. Wydaje się, że należy rozważyć możliwość ograniczenia zawartości grafitu w żużlu (np. na drodze prażenia utleniającego lub wyflotowania). Dwustopniowe ługowanie fazy stałej powinno ograniczyć do minimum straty srebra.

LITERATURA

- ALMEIDA M. F., AMARANTE M. A., 1995, *Leaching of a silver bearing sulphide by-products with cyanide, thiourea, and chloride solutions*, Min. Engng., 8(3) 257–271.
- ANDERSON C. G., HARRISON K. D., KRYS L. E., 1993, *Process integration of sodium nitrate oxidation and fine grinding in refractory precious metal concentrate pressure leaching*, 17th Int. Precious Metals Institute Conference, 1993, Newport.
- CHEN., DUTRIZAC J. E., 1990, *Mineralogical characterization of anode slimes, Part 6, Pressure leached slimes from the CCR Division of Noranda Minerals Inc.*, Can. Met. Q., 29(4) 293–305.
- DRAKE H. J., 1978, *Silver, Mineral-Commodity Profiles MCP-24*, US Department of the Interior.
- FLEMING C. A., 1992, *Hydrometallurgy of precious metals recovery*, Hydrometallurgy, 30, 127–162.
- HABASHI F., 1993, *A Textbook of Hydrometallurgy*, Libr. Press. Univ. Laval.
- ŁĘTOWSKI F., 1975, *Podstawy Hydrometalurgii*, PWN, Warszawa.

MURTHY D. S. R., PRASAD P. M., 1996, *Leaching of gold and silver from Miller process dross through non-cyanide leachants*, Hydrometallurgy 42, 27–33.

VON MICHAELIS H., 1987, *The prospects for alternative leach reagents – Can precious metal producers get along without cyanide*, Eng. Min. J., 188, 42–44.

Chmielewski T., Wódka J., Recovering of silver and copper from silver-bearing waste slag by ammonia leaching., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31 51–61 (in Polish)

The results are presented on hydrometallurgical recovering of silver and copper from silver-bearing waste slag containing 0,95–4% Ag, 0,5–2% Cu, and about 50 ppm Au. The waste slag originates from metallurgical processing of anodic slimes from copper electroraffination. The ammonia-based method was proposed involving the oxygen pressure leaching in $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ solution and then selective hydrothermal precipitation of silver and copper with hydrogen under pressure. This method appeared to be efficient while the concentration of metals (Ag, Cu) in the leaching solution can be substantially elevated in a multiple leaching with circulating leaching solution.