



54

Sposób przerobu elektrolitu po elektrorafinacji miedzi
oraz kwaśnych roztworów siarczanowych

43

Zgłoszenie ogłoszono:
20.12.1999 BUP 26/99

45

O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.05.2003 WUP 05/03

73

Uprawniony z patentu:
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. St. Staszica, Kraków, PL

72

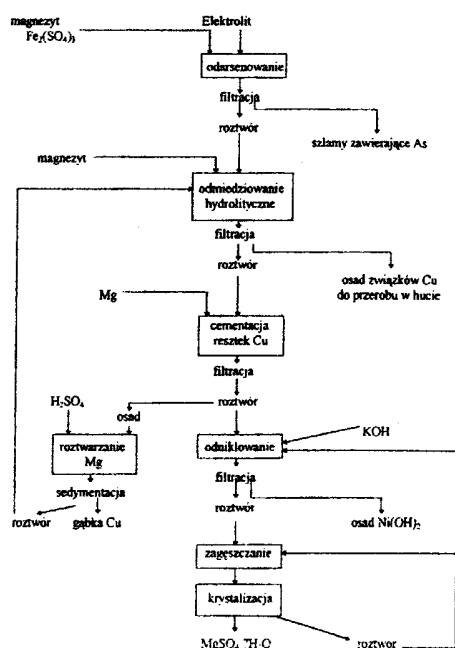
Twórcy wynalazku:
Czesław Malinowski, Kraków, PL
Stanisław Małecki, Kraków, PL
Kazimiera Malinowska, Kraków, PL
Wiesław Koprowski, Kraków, PL

74

Pełnomocnik:
Kopta Barbara, Akademia Górniczo-Hutnicza
im. St. Staszica

57

1. Sposób przerobu elektrolitu po elektrorafinacji miedzi oraz kwaśnych roztworów siarczanowych, polegający na odzyskiwaniu z nich w kolejnych etapach miedzi, niklu i krystalizacji siarczanu magnezu, **znamienny tym**, że odzyskuje się selektywnie na drodze hydrolizy związki arsenu, miedzi i niklu, przy czym w pierwszym etapie do elektrolitu wprowadza się magnezyt prażony w takiej ilości, aby utrzymać pH roztworu na poziomie 3,0 - 3,5 oraz temperaturę procesu w granicach 60 - 80°C, wraz z magnezylem dodaje się dwustopniowo jony Fe³⁺, na drodze hydrolizy na tym etapie wydziela się w postaci osadu związki arsenu, żelaza i antymonu, po odfiltrowaniu pozostały roztwór zawierający miedź, nikiel i magnez kieruje się do odmiedziowania, na tym etapie przerobu elektrolitu podnosi się pH roztworu do wartości 5 - 5,5 poprzez dalsze roztrawianie w nim magnezylu prażonego następuje hydroliza siarczanu miedzi z wytrąceniem jej w postaci związków, po oddzieleniu osadu związków miedzi pozostała w roztworze miedź wydziela się na drodze cementacji z pomocą metalicznego magnezu, po czym uzyskany z cementacji osad poddaje się ewentualnie przerobowi, a roztwór pozostały po odmiedziowaniu kieruje się do trzeciego etapu, odzyskiwania soli niklu, podnosi się za pomocą KOH lub NaOH, pH roztworu do wartości 8,5 - 9 oraz utrzymuje temperaturę na poziomie około 80°C, po wydzieleniu związków niklu temperaturę obniża się po czym osad odfiltruje, natomiast roztwór zagęszcza się i przeprowadza krystalizację MgSO₄·7H₂O, a pozostały po krystalizacji roztwór zwraca do procesu odniklowania.



Sposób przerobu elektrolitu po elektrorafinacji miedzi oraz kwaśnych roztworów siarczanowych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu elektrolitu po elektrorafinacji miedzi oraz kwaśnych roztworów siarczanowych, polegający na odzyskiwaniu z nich w kolejnych etapach miedzi, niklu i krystalizacji siarczanu magnezu, **znamienny tym**, że odzyskuje się selektywnie na drodze hydrolizy związki arsenu, miedzi i niklu, przy czym w pierwszym etapie do elektrolitu wprowadza się magnezyt prażony w takiej ilości, aby utrzymać pH roztworu na poziomie 3,0 - 3,5 oraz temperaturę procesu w granicach 60 - 80°C, wraz z magnezytem dodaje się dwustopniowo jony Fe^{+3} , na drodze hydrolizy na tym etapie wydziela się w postaci osadu związki arsenu, żelaza i antymonu, po odfiltrowaniu pozostały roztwór zawierający miedź, nikiel i magnez kieruje się do odmiedziowania, na tym etapie przerobu elektrolitu podnosi się pH roztworu do wartości 5 - 5,5 poprzez dalsze roztwarzanie w nim magnezytu prażonego następuje hydroliza siarczanu miedzi z wytrąceniem jej w postaci związków, po oddzieleniu osadu związków miedzi pozostała w roztworze miedź wydziela się na drodze cementacji za pomocą metalicznego magnezu, po czym uzyskany z cementacji osad poddaje się ewentualnie przerobowi, a roztwór pozostały po odmiedziowaniu kieruje się do trzeciego etapu, odzyskiwania soli niklu, podnosi się za pomocą KOH lub NaOH, pH roztworu do wartości 8,5 - 9 oraz utrzymuje temperaturę na poziomie około 80°C, po wydzieleniu związków niklu temperaturę obniża się po czym osad odfiltrowuje, natomiast roztwór zagęszcza się i przeprowadza krystalizację $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, a pozostały po krystalizacji roztwór zawraca do procesu odniklowania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jony Fe^{+3} wprowadza się w postaci $Fe_2(SO_4)_3$ dwustopniowo, przy czym pierwsza ilość Fe^{+3} wynosząca w stosunku do zawartości arsenu jak 1:2 wprowadza się przy pH około 1, a pozostałą ilość żelaza wprowadza się po osiągnięciu pH roztworu 2 - 2,5.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że osad po cementacji miedzi zawierający metaliczną miedź i magnez roztwarza się w kwasie siarkowym po czym oddziela się gąbką miedzi od roztworu siarczanu magnezowego, który zawraca się do odmiedziowania hydrolitycznego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie niklu w roztworze po hydrolitycznym oczyszczeniu obniża się wytrącając pozostały nikiel przy użyciu Na_2S lub $(NH_4)_2S$.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu elektrolitu po elektrorafinacji miedzi oraz kwaśnych roztworów siarczanowych.

Koncentraty miedzi zawierają pewną ilość arsenu, który w stosowanych technologiach przechodzi do miedzi hutniczej, a także do pyłów i żużli. W czasie procesu rafinacji elektrolitycznej zawarty w miedzi anodowej arsen przechodzi do elektrolitu, w którym jego stężenie osiąga 6 - 8 g/dm³. Zawarty w elektrolicie arsen stwarza zagrożenia w operacjach związanych z przerobem elektrolitu porafinacyjnego. W czasie jego odmiedziowania część arsenu wydziela się na katodzie razem z miedzią, co z uwagi na jej zawracanie do procesu powoduje kumulację arsenu w obiegu technologicznym. W czasie odmiedziowania arsen może wydzielać się w postaci bardzo toksycznego arsenowodoru. Pozostały w odmiedziowanym elektrolicie arsen zanieczyszcza otrzymywany z niego uwodniony siarczan niklu, po jego wydzieleniu uzyskuje się roztwór o dużym stężeniu kwasu siarkowego, w którym stężenie arsenu wynosi 20 - 30 g/dm³. Roztwór ten zawierający mniejsze ilości metali ciężkich, zwany kwasem odpadowym jest neutralizowany mlekiem wapiennym i wylewany do stawów osadowych.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 129135 sposób odzysku miedzi i niklu z roztworów kwaśnych, zwłaszcza z elektrolitów wycofanych z elektrorafinacji miedzi polega na

tym, że kwaśny roztwór zawierający miedź i nikiel kontaktuje się z rozdrobnioną skałą zawierającą minerały magnezu i korzystnie niklu, to jest z serpentynitem i/lub magnezytem w wielostopniowym układzie przeciwwprądowym, a pomiędzy stopniami tego kontaktowania jak i po jego zakończeniu ekstrahuje się miedź za pomocą związku lub mieszaniny związków organicznych zawierających grupy funkcyjne hydroksylowe i oksymowe. Ilość skały zawierającej minerały magnezu i korzystnie niklu, którą doprowadza się do kontaktu z kwaśnym roztworem zawierającym miedź i nikiel, dobiera się tak, aby roztwór kierowany do ekstrakcji miedzi miał $\text{pH} = 1 - 3$, a po ekstrakcji miedzi z roztworu wodnego usuwa się zanieczyszczenia, po czym roztwór ten zawierający nikiel i siarczan magnezu zobojętnia się amoniakiem do uzyskania $\text{pH} = 6 - 8,5$ i ekstrahuje się nikiel znanymi odczynnikami, a następnie z roztworu, z którego wyekstrahowano nikiel wydziela się mieszaninę siarczanu magnezowego i siarczanu amonowo-magnezowego, natomiast z roztworów organicznych zawierających odpowiednio wyekstrahowaną miedź i wyekstrahowany nikiel metale te przez reekstrakcję przeprowadza się do roztworów, z których wydziela się je znanymi sposobami.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 158541 sposób odmiedziowania elektrolitu wycofywanego z procesu elektrorafinacji miedzi, zawierającego w 1 dm^3 około 35 - 55 g miedzi, 150 - 200 g kwasu siarkowego, 5 - 20 g niklu i 2 - 15 g arsenu, drogą elektrolizy, którą prowadzi się przy gęstości prądu 50 - 25- A/m^2 , w temperaturze 20 - 65°C, charakteryzuje się tym, że w trakcie procesu odmiedziowania po uzyskaniu w elektrolicie zawartości miedzi 15 - 20 g/dm^3 do elektrolitu doprowadza się powietrze w ilości 10 - 100 dm^3/min , korzystnie 50 dm^3/min na m^2 czynnej powierzchni katodowej i kontynuując proces elektrolizy miesza się elektrolit powietrzem aż do osiągnięcia w elektrolicie stężenia jonów miedzi w zakresie 2 - 5 g/dm^3 , a dalej, aż do uzyskania w elektrolicie zawartości miedzi poniżej 1 g/dm^3 , proces elektrolizy prowadzi się w znany sposób.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu kompleksowego przerobu elektrolitu porafinacyjnego, który umożliwi usunięcie z niego arsenu i odzysk metali użytecznych.

Sposób przerobu elektrolitu według wynalazku polega na selektywnym odzyskiwaniu na drodze elektrolizy, w kolejnych etapach związków arsenu, miedzi i niklu i obejmuje cztery etapy: usuwanie arsenu, usuwanie miedzi, usuwanie niklu i krystalizację siarczanu magnezowego. W pierwszym etapie z elektrolitu zawierającego Cu, Ni, As, Sb, i H_2SO_4 eliminuje się arsen w postaci trudno rozpuszczalnych w wodzie związków. W tym celu roztwarza się w nim magnezyt prażony w takiej ilości aby uzyskać $\text{pH} 3 - 3,5$ i wprowadza jony Fe^{+3} , przy czym jony te korzystnie wprowadza się dwustopniowo. Pierwsza wprowadzona ilość Fe^{+3} przy pH roztworu około 1 wynosi w stosunku do zawartości As jak 1:2 i stanowi około 75% całkowitej ilości żelaza. Pozostałą ilość żelaza wprowadza się gdy pH roztworu osiągnie wartość 2 - 2,5. Wskutek reakcji hydrolizy w tym czasie następuje wydzielenie z roztworu związków arsenu, żelaza i antymonu. Temperaturę reakcji utrzymuje się na poziomie 60 - 80°C, przy czym reguluje się ją szybkością dozowania magnezytu. Po zakończeniu reakcji gęstwę poddaje się filtracji. Powstały osad, zawierający trudno rozpuszczalne związki As i Sb, może stanowić surowiec do otrzymywania tych metali i ich związków. Pozostały po odfiltrowaniu osadu roztwór zawierający miedź, nikiel i magnez kieruje się do kolejnego etapu - odmiedziowania. W celu oddzielenia miedzi na tym etapie procesu przerobu elektrolitu podnosi się pH roztworu do wartości 5 - 5,5, poprzez dalsze roztwarzanie w nim magnezytu prażonego. Po osiągnięciu odpowiedniego pH w wyniku zachodzącej w tych warunkach reakcji hydrolizy siarczanu miedzi wytrąca się z roztworu około 98% miedzi w postaci wodorotlenku i zasadowych siarczanów. Osad związków miedzi po odfiltrowaniu przeznaczają się do przerobu w hucie, a z pozostałego roztworu resztę miedzi usuwa się na drodze cementacji poprzez dodanie metalicznego magnezu. Powstały osad poddaje się przeróbce, a roztwór kieruje się do kolejnego etapu - odzyskiwania niklu. Wartość pH podnosi się do 8,5 - 9 przy użyciu zasady korzystnie sodowej lub potasowej, stwarzając warunki do przebiegu reakcji hydrolizy, w czasie której nikiel wytrąca się w postaci wodorotlenku. Reakcję tę prowadzi się w temperaturze około 80°C. Po zakończeniu reakcji temperaturę obniża się, po czym osad odfiltruje się. Powstały osad zawiera około 45% niklu, natomiast stężenie niklu w roztworze po

hydrolitycznym oczyszczeniu wynosi 40 mg/dm^3 i jeśli jest to konieczne może zostać obniżone przez dodanie $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lub Na_2S i wytrącenie niklu w postaci siarczku.

Z pozostałego po odniklowaniu roztworu produkuje się poprzez zagęszczenie i krystalizację $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że umożliwia on usunięcie z elektrolitu porafinacyjnego arsenu w postaci związków trudno rozpuszczalnych o małej szkodliwości dla środowiska. Produkt w którym koncentruje się arsen może stanowić surowiec wyjściowy do otrzymywania arsenu lub jego związków. Odzyskuje się także metale użyteczne w postaci soli, które mogą być zwracane tak jak sole miedzi do obiegu technologicznego lub jak sole niklu mogą stanowić produkt handlowy.

P r z y k ł a d:

Sposób według wynalazku ilustruje rysunek, który przedstawia schemat technologiczny procesu.

Do procesu użyto elektrolitu po wstępnym odmiedziowaniu o następującym składzie wyjściowym: Cu - $8,06 \text{ g/dm}^3$, Ni - $7,40 \text{ g/dm}^3$, As - $5,70 \text{ g/dm}^3$, Sb - $0,45 \text{ g/dm}^3$, H_2SO_4 - $216,5 \text{ g/dm}^3$.

W pierwszym etapie z elektrolitu zawierającego Cu, Ni, As, Sb, i H_2SO_4 eliminuje się arsen w postaci trudno rozpuszczalnych w wodzie związków. W tym celu roztwarza się w nim magnezyt prażony w takiej ilości, aby uzyskać pH około 3,2 i wprowadza jony Fe^{+3} , w postaci siarczanu żelaza, przy czym jony te wprowadza się dwustopniowo. Pierwsza wprowadzona ilość Fe^{+3} przy pH roztworu około 1 wynosi w stosunku do a wartości As jak 1:2 i stanowi około 75% całkowitej ilości żelaza. Pozostałą ilość żelaza wprowadza się gdy pH roztworu osiągnie wartość 2 - 2,5. Wskutek reakcji hydrolizy w tym czasie następuje wydzielenie z roztworu związków arsenu, żelaza i antymonu. Temperaturę reakcji utrzymuje się na poziomie $60 - 80^\circ\text{C}$, przy czym reguluje się ją szybkością dozowania magnezytu. Po zakończeniu reakcji gęstwę poddaje się filtracji. Powstały osad, zawierający trudno rozpuszczalne związki As i Sb odfiltrowuje się. Może on stanowić surowiec do otrzymywania tych metali i ich związków. Osad zawiera As - 18,8 - 19,8%, Sb - 1,15 - 1,30%, Ni - 0,23 - 0,28%, Cu - 2,5 - 2,7%.

Po odarsenowaniu pozostały roztwór zawiera As $< 20 \text{ mg/dm}^3$, Sb - $< 20 \text{ mg/dm}^3$. Pozostały po odfiltrowaniu osadu roztwór zawierający miedź, nikiel i magnez kieruje się do kolejnego etapu - odmiedziowania. W celu oddzielenia miedzi na tym etapie procesu przerobu elektrolitu podnosi się pH roztworu do wartości 5 - 5,5, poprzez dalsze roztwarzanie w nim magnezytu prażonego. Po osiągnięciu odpowiedniego pH w wyniku zachodzącej w tych warunkach reakcji hydrolizy siarczanu miedzi wytrąca się z roztworu około 98% miedzi w postaci wodorotlenku i zasadowych siarczanów. Osad związków miedzi po odfiltrowaniu przeznaczają się do przerobu w hucie. Po odmiedziowaniu hydrolitycznym osad zawiera Cu - 14 - 14,88%, Ni - 0,6 - 0,8%, As - $< 0,06\%$, Sb - $< 0,04\%$, a roztwór Cu - $< 0,1 \text{ g/dm}^3$, As - $< 1 \text{ mg/dm}^3$, Sb - $< 2 \text{ mg/dm}^3$. Z pozostałego roztworu resztę miedzi usuwa się na drodze cementacji poprzez dodanie metalicznego magnezu. Powstały po cementacji osad, zawierający metaliczną miedź i metaliczny magnez poddaje się przeróbce, roztwarzając magnez w kwasie siarkowym i oddzielając powstałą gąbkę Cu od roztworu siarczanu magnezowego, który zwraca się do odmiedziowania hydrolitycznego. Natomiast roztwór po cementacji zawierający Cu $< 1 \text{ mg/dm}^3$ kieruje się do kolejnego etapu - usuwania niklu. Wartość pH podnosi się do 8,5 - 9 przy użyciu zasady korzystnie sodowej lub potasowej, stwarzając warunki do przebiegu reakcji hydrolizy, w czasie której nikiel wytrąca się w postaci wodorotlenku. Reakcję tę prowadzi się w temperaturze 80°C . Po zakończeniu reakcji temperaturę obniża się, po czym osad odfiltrowuje się. Powstały osad zawiera około 45% niklu, natomiast stężenie niklu w roztworze po hydrolitycznym oczyszczeniu wynosi $< 40 \text{ mg/dm}^3$ i może zostać obniżone do śladowych zawartości przez dodanie Na_2S , przy czym wytrąca się siarczki niklu.

Z pozostałego po odniklowaniu roztworu produkuje się poprzez zagęszczenie i krystalizację $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Gęstość wyjściowa roztworu wynosi $1,2 \text{ kg/dm}^3$

Gęstość po odparowaniu $1,38 \text{ kg/dm}^3$

Zawartość Ni w $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,014% (bez operacji strącania niklu za pomocą Na_2S).

