

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑲ PL ⑪ 184536

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 318916

⑤① IntCl<sup>7</sup>  
C01G 28/00  
C22B 7/00

㉑ Data zgłoszenia: 10.03.1997

⑤④ Sposób usuwania arsenu z surowej gąbki miedziowo-arsenowej

④③ Zgłoszenie ogłoszono:  
14.09.1998 BUP 19/98

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:  
29.11.2002 WUP 11/02

⑦③ Uprawniony z patentu:  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica,  
Kraków, PL

⑦② Twórcy wynalazku:  
Jerzy Nowakowski, Kraków, PL  
Władysław Bukiej, Kraków, PL

⑦④ Pełnomocnik:  
Postolek Elżbieta, Akademia  
Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica

⑤⑦ Sposób usuwania arsenu z surowej gąbki miedziowo-arsenowej, **znamienny tym**, że do kwaśnej gąbki w postaci pulpy dodaje się taką ilość krystalicznego uwodnionego węgla sodowego, aby uzyskać pH około 9,5, a następnie do pulpy o temperaturze 283 - 298 K wprowadza się podchloryn sodowy i mierzy się spadek potencjału REDOX, a proces utleniania prowadzi się do wartości spadku potencjału wynoszącego co najwyżej -250 mV, po czym utlenioną i podgrzaną do temperatury 353 K przy pH = 9,5 - 11,5 pulpę poddaje się filtracji, przy czym z roztworu, zawierającego arseniany usuwa się arsen znanym sposobem, a uzyskany osad, zawierający tlenki miedzi, kieruje się do pieca szybowego.

PL 184536 B1

# Sposób usuwania arsenu z surowej gąbki miedziowo-arsenowej

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania arsenu z surowej gąbki miedziowo-arsenowej, **znamienny tym**, że do kwaśnej gąbki w postaci pulpy dodaje się taką ilość krystalicznego uwodnionego węgla sodowego, aby uzyskać pH około 9,5, a następnie do pulpy o temperaturze 283 - 298 K wprowadza się podchloryn sodowy i mierzy się spadek potencjału REDOX, a proces utleniania prowadzi się do wartości spadku potencjału wynoszącego co najwyżej -250 mV, po czym utlenioną i podgrzaną do temperatury 353 K przy pH = 9,5 - 11,5 pulpę poddaje się filtracji, przy czym z roztworu, zawierającego arseniany usuwa się arsen znanym sposobem, a uzyskany osad, zawierający tlenki miedzi, kieruje się do pieca szybowego.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania arsenu z surowej gąbki miedziowo-arsenowej, będącej produktem ubocznym przerobu zużytych elektrolitów porafinacyjnych hutnictwa miedzi.

Obecnie stosowana technologia usuwania arsenu z surowej gąbki miedziowo-arsenowej, zawierającej 12 - 20% wagowych arsenu związanego głównie w postaci  $As_2Cu_5$ , składa się z dwóch etapów. Pierwszy etap polega na leżakowaniu gąbki na wolnym powietrzu przez okres 3-4 miesięcy, podczas którego gąbka ulega odwodnieniu i utlenieniu. Zbryloną gąbkę rozdrabnia się i kieruje do ługowania, które stanowi drugi etap procesu. Ługowanie prowadzi się na gorąco w 10 - 14% roztworze NaOH, podczas którego arsen przechodzi do roztworu w postaci arsenianu sodowego. Roztwór po odfiltrowaniu i rozpyłowym wysuszeniu stanowi produkt końcowy, a pozostałość po ługowaniu, zawierająca średnio 6% As zwracana jest do pieca szybowego.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 132 916 sposób odzysku arsenu z bogatych koncentratów miedziowych lub żelazowych, zwłaszcza z gąbki miedziowo-arsenowej polegający na tym, że koncentrat poddaje się procesowi ługowania roztworem wodorotlenku alkalicznego, a następnie filtrat oddziela się od części niewyługowanej, charakteryzuje się tym, że do uzyskanego filtratu dodaje się alkohol wielowodorotlenowy dobrze rozpuszczalny w wodzie w ilości 0,5 do 30 g/dm<sup>3</sup> i chlorek lub tlenek ołowiowy w takiej ilości, aby zawartość jonów ołowiowych w roztworze wynosiła od 10 do 80 g/dm<sup>3</sup>, po czym roztwór poddaje się procesowi elektrolizy. Gąbkę ołowiowo-arsenową uzyskaną w procesie elektrolizy płucze się w wodzie, a następnie stapia się ją w temperaturze około 500°C w atmosferze redukującej, uzyskując w ten sposób gotową zaprawę do stopów ołowiowo-arsenowych lub ołowiowo-antymonowo-arsenowych.

Ponadto, znany jest z polskiego opisu patentowego nr 111 886 sposób usuwania arsenu z elektrolitów, zawierających arsen i miedź, który polega na elektrolitycznym osadzaniu arsenu na katodzie dzięki przepuszczaniu przez elektrolit odpowiedniego prądu, powodującego zmniejszenie do minimum tworzenie się gazowego arsenowodoru podczas wspólnego osadzania miedzi i arsenu na katodzie.

Sposób usuwania arsenu z surowej gąbki miedziowo-arsenowej, polega na tym, że do kwaśnej gąbki w postaci pulpy dodaje się taką ilość krystalicznego uwodnionego węgla sodowego, aby uzyskać pH około 9,5, a następnie do pulpy o temperaturze 283 - 298 K wprowadza się podchloryn sodowy i mierzy się spadek potencjału REDOX. Proces utleniania prowadzi się do wartości spadku potencjału co najwyżej -250 mV, po czym utlenioną i podgrzaną do temperatury 353 K przy pH = 9,5 - 11,5 pulpę poddaje się filtracji, przy czym z roztworu, zawierającego arseniany usuwa się arsen znanym sposobem, a uzyskany osad, zawierający tlenki miedzi, kieruje się do pieca szybowego.

Zaletą sposobu, według wynalazku, jest to, że umożliwia on przeprowadzenie do roztworu ponad 95% As zawartego w surowej gąbce.

#### Przykład I

Surową gąbkę miedziowo-arsenową w ilości 300 g o  $\text{pH} = 0,9$  i zawierającą 17% arsenu rozcieńczono wodą w stosunku 1 : 1, po czym wprowadzono do niej taką ilość krystalicznego uwodnionego węglanu sodowego  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , aby uzyskać  $\text{pH} = 9,5$ , przy czym stosunek ilości  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  do ilości wody w pulpie wynosi 1 : 2. Następnie do zneutralizowanej pulpy o temperaturze 283 K wprowadzono podchloryn sodowy w ilości 200 ml, dawkując  $\text{NaOCl}$  z szybkością 1,7 ml/min i mierzono potencjometrem spadek potencjału REDOX. Proces utleniania prowadzono do uzyskania wartości spadku potencjału wynoszącego -250 mV. Utlenioną pulpę podgrzewano do temperatury 353 K podtrzymując  $\text{pH}$  na poziomie 9,5 wprowadzając małymi porcjami 120 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  i utrzymywano temperaturę 353 K przez okres 1,5 godziny. Po upływie tego okresu pulpę poddano filtracji, otrzymując roztwór, zawierający powyżej 95% As w postaci arsenianów i około 0,2% Cu oraz osad, który zawiera tylko 0,6% As oraz tlenki miedzi.

#### Przykład II

Surową gąbkę miedziowo-arsenową w ilości 300 g o  $\text{pH} = 0,8$  i zawierającą 17% As rozcieńczono wodą w stosunku 1 : 1, po czym wprowadzono do niej taką ilość krystalicznego uwodnionego węglanu sodowego  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , aby uzyskać  $\text{pH} = 9,5$ , przy czym stosunek ilości  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  do ilości wody w pulpie wynosi 1 : 2. Następnie do zneutralizowanej pulpy o temperaturze 283 K, przy ciągłym mieszaniu, wprowadzono podchloryn sodowy w ilości 205 ml, dawkując  $\text{NaOCl}$  z szybkością 1,8 ml/min i mierzono potencjometrem spadek potencjału REDOX. Proces utleniania prowadzono do uzyskania wartości spadku potencjału wynoszącego -250 mV. Utlenioną pulpę podgrzewano do temperatury 353 K podtrzymując  $\text{pH}$  na poziomie 9,5 przez wprowadzanie małymi porcjami 60 g płatkowego wodorotlenku sodowego  $\text{NaOH}$  i przetrzymywano w tej temperaturze przez okres 1,5 godziny, po czym pulpę poddano filtracji. Uzyskany osad, zawierający tlenki miedzi i 0,7% As skierowano do pieca szybowego, a roztwór, zawierający około 0,2% Cu i 94% As w postaci arsenianów poddano znanemu sposobowi w celu usunięcia z niego arsenu.