



(54) **Sposób odzyskiwania metali, głównie arsenu i cynku z odpadowych materiałów pochodzących z produkcji miedzi**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.01.2002 BUP 01/02

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2006 WUP 02/06

(73) Uprawniony z patentu:

**Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Jerzy Nowakowski, Kraków, PL
Władysław Bukiej, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Postołek Elżbieta,
Akademia Górniczo-Hutnicza**

(57) Sposób odzyskiwania metali, głównie arsenu i cynku z odpadowych materiałów pochodzących z produkcji, miedzi, na drodze kwaśnego ługowania, **znamienny tym**, że odpadowe materiały w postaci polimetalicznych pyłów i/lub szlamów poddaje się ługowaniu odpadowym wstępnie odmiedziowanym elektrolitem porafinacyjnym w temperaturze 15 - 60°C przez okres do 2 godzin, przy ciągłym mieszaniu i ewentualnie dokwaszaniu zawiesiny roztworem kwasu siarkowego, a po odfiltrowaniu osadu, zawierającego siarczan ołowiu, roztwór neutralizuje się wodorotlenkiem sodu do uzyskania pH = 12,0 - 13,5, a otrzymaną pulpę gotuje się przez okres do 4 godzin, następnie po odfiltrowaniu brunatnego osadu, roztwór neutralizuje się roztworem kwasu siarkowego do uzyskania pH = 8,0 - 8,5, po czym odsącza się osad wodorotlenku cynku, który poddaje się suszeniu i prażeniu, otrzymując techniczny tlenek cynku, natomiast pozostały w roztworze arsen odzyskuje się znanymi sposobami.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania metali, głównie arsenu i cynku z odpadowych materiałów pochodzących z produkcji miedzi.

Otrzymywanie miedzi z koncentratów siarczkowych powoduje powstawanie w poszczególnych ogniwach cyklu technologicznego produktów odpadowych zawierających obok miedzi, ołowiu i innych pierwiastków także podwyższoną ilość arsenu i cynku, przy czym zawartość cynku wynosi nawet do 17%. Materiały te kieruje się na wydział ołowiu, gdzie w procesie produkcji surowego ołowiu, cynk oraz arsen przechodzą do żuźla oraz pyłów, które sprzedaje się jako koncentrat ołowiowo-cynkowy.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 81 890 sposób ograniczenia ilości arsenu obiegowego w piecu szybowym przy jednoczesnej produkcji cynku i ołowiu polega na tym, że zgary zwrotne przed zawróceniem ich do pieca szybowego nawilża się i podgrzewa w temperaturze 907°C.

Ponadto w znanym z polskiego opisu patentowego nr 112 776 sposobie przez zgary zawierające arsen i cynk przepuszcza się gaz redukujący o temperaturze co najmniej 800°C, a powstały gaz redukcyjny poddaje się w kolumnie, działaniu przeciwbieżnego strumienia ciekłego ołowiu. Zawarte w gazie redukcyjnym pary arsenu rozpuszczają się w ołowiu tworząc stop Pb-As. Gaz wydobywający się z kolumny, a zawierający śladowe ilości arsenu, kierowany jest do drugiej kolumny, gdzie jest zraszany wodnym roztworem wodorotlenku, sodu, który wiąże arsen w arseniny sodu. Gaz redukcyjny można poddawać także procesowi kondensacji. Także znany jest z polskiego opisu patentowego nr 138 027 sposób odzyskiwania głównie arsenu i cynku z roztworów kwaśnych, powstających w procesie produkcji miedzi, który polega na wytrącaniu metali za pomocą tiosiarcznanu sodowego. Powyższe sposoby przedstawiają metody usuwania głównie arsenu z materiałów odpadowych hutnictwa miedzi, natomiast nie są podane sposoby odzysku cynku.

Sposób odzyskiwania metali, głównie cynku i arsenu z odpadowych materiałów pochodzących z produkcji miedzi na drodze kwaśnego ługowania, charakteryzuje się tym, że odpadowe materiały w postaci polimetalicznych pyłów i/lub szlamów poddaje się ługowaniu odpadowym wstępnie odmiedziowanym elektrolitem porafinacyjnym w temperaturze 15 - 60°C przez okres do 2 godzin, przy ciągłym mieszanii i ewentualnie dokwaszaniu zawiesiny roztworem kwasu siarkowego. Po odfiltrowaniu osadu, zawierającego siarczan ołowiu, roztwór neutralizuje się wodorotlenkiem sodu do uzyskania pH = 12,0 - 13,5, a otrzymaną pulpę gotuje się przez okres do 4 godzin. Następnie po odfiltrowaniu brunatnego osadu, roztwór neutralizuje się roztworem kwasu siarkowego do uzyskania pH = 8,0 - 8,5, po czym odsącza się osad wodorotlenku cynku, który poddaje się suszeniu i prażeniu, otrzymując techniczny tlenek cynku. Pozostały, w roztworze arsen odzyskuje się znanymi sposobami.

Sposób według, wynalazku umożliwia wysoki odzysk cynku i arsenu z materiałów odpadowych.

P r z y k ł a d I.

Do 3 dm³ ml odpadowego wstępnie odmiedziowanego elektrolitu porafinacyjnego zawierającego w 1 dm³ 12,45 g. miedzi, 6,38. g arsenu oraz 0,32 g cynku wprowadzono 450 g pyłów, zawierających wagowo: 0,92% miedzi, 59% ołowiu, 3,2% arsenu, 11% cynku, 20% wody i podgrzano do temperatury 60°C. Ługowanie prowadzono przez 1,5 godziny przy ciągłym mieszanii i dokwaszaniu zawiesiny stężonym roztworem H₂SO₄. Następnie odfiltrowano osad PbSO₄, a klarowny roztwór zawierający 16% Zn, 12,24% As, 13,8% Cu zneutralizowano płatkowym NaOH do uzyskania pH = 12,5 -13,5 i gotowano przez 3 godziny. Po odfiltrowaniu brunatnego osadu, roztwór, zawierający w 1dm³ 15,88 g Zn i 11,8 g As neutralizowano roztworem H₂SO₄ do uzyskania pH = 8,5. Po odsączeniu osad Zn(OH)₂ poddano suszeniu i prażeniu otrzymując techniczny tlenek cynku, a w roztworze pozostał arsen w ilości 12,11 g/dcm³ oraz cynk w ilości 0,12 g/dcm³. Stopień usunięcia cynku z wilgotnych pyłów wynosi 96%, a arsenu 98%.

P r z y k ł a d II.

Do 3 dm³ ml odpadowego wstępnie odmiedziowanego elektrolitu porafinacyjnego o składzie jak w przykładzie I wprowadzono 400 g szlamów, zawierających wagowo: 1,28% miedzi, 56% ołowiu, 4,0% arsenu, 8,5% cynku, 32% wody i prowadzono proces ługowania jak w przykładzie I. Następnie odfiltrowano osad PbSO₄, a klarowny roztwór zawierający 10,48% Zn, 10,76% As, 13,72% Cu zneutralizowano płatkowym NaOH do uzyskania pH = 12,5 - 13,5 i gotowano przez 3 godziny. Po odfiltrowaniu brunatnego osadu, roztwór, zawierający w 1 dm³ 10,48 g Zn i 10,76 g As neutralizowano roztworem H₂SO₄ do uzyskania pH = 8,0 - 8,5. Po odsączeniu osad Zn(OH)₂ poddano suszeniu i praże-

niu otrzymując techniczny tlenek cynku, a w roztworze pozostał arsen w ilości 10,54 g/dm³ oraz cynk w ilości 0,35 g/dm³. Stopień usunięcia cynku z wilgotnych szlamów wynosi 92%, a arsenu 95%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania metali, głównie arsenu i cynku z odpadowych materiałów pochodzących z produkcji, miedzi, na drodze kwaśnego ługowania, **znamienny tym**, że odpadowe materiały w postaci polimetalicznych pyłów i/lub szlamów poddaje się ługowaniu odpadowym wstępnie odmiedzianym elektrolitem porafinacyjnym w temperaturze 15 - 60°C przez okres do 2 godzin, przy ciągłym mieszaniu i ewentualnie dokwaszaniu zawiesiny roztworem kwasu siarkowego, a po odfiltrowaniu osadu, zawierającego siarczan ołowiu, roztwór neutralizuje się wodorotlenkiem sodu do uzyskania pH = 12,0 - 13,5, a otrzymaną pulpę gotuje się przez okres do 4 godzin, następnie po odfiltrowaniu brunatnego osadu, roztwór neutralizuje się roztworem kwasu siarkowego do uzyskania pH = 8,0 - 8,5, po czym odsącza się osad wodorotlenku cynku, który poddaje się suszeniu i prażeniu, otrzymując techniczny tlenek cynku, natomiast pozostały w roztworze arsen odzyskuje się znanymi sposobami.

