



(54) **Sposób odzyskiwania arsenu w postaci arsenianu magnezowo-amonowego z odpadowych roztworów powstających przy produkcji miedzi**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

14.01.2002 BUP 02/02

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2006 WUP 11/06

(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:

**Elżbieta Postołek,
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. St. Staszica**

(57) Sposób odzyskiwania arsenu w postaci arsenianu magnezowo-amonowego z odpadowych roztworów powstających przy produkcji miedzi na drodze hydrometalurgicznej polegający na utlenieniu jonów As^{+3} do jonów As^{+5} , korzystnie podchlorynem sodu, **znamienny tym**, że utleniony roztwór zakwasza się do $pH = 1,5 - 2,0$ i wprowadza się do niego w obecności bufora jony Mg^{+2} , korzystnie w postaci chlorku lub siarczanu magnezu, w ilości stechiometrycznej w stosunku do ilości jonów arsenu, a następnie po doprowadzeniu roztworu do wrzenia, poddaje się go neutralizacji jonami NH_4^+ do pH maksymalnie $8,0$ i oddziela strącony osad arsenianu magnezowo-amonowego.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania arsenu w postaci arsenianu magnezowo-amonowego z odpadowych roztworów powstających przy produkcji miedzi, zwłaszcza z roztworów po ługowaniu gąbki miedziowo-arsenowej.

W wyniku procesu elektrolitycznej rafinacji miedzi powstaje odpadowy elektrolit, z którego odzyskuje się zawartą w nim miedź, przy czym równocześnie razem z miedzią wydziela się osad w postaci szlamu tzw. gąbka miedziowo-arsenowa, zawierająca do 30% arsenu, której zagospodarowanie jest kłopotliwe, a zwracanie jej ponownie do procesu technologicznego powoduje cyrkulację arsenu, a w konsekwencji jego koncentrację.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 129 510 sposób odzyskiwania metali z gąbki miedziowo-arsenowej polega na tym, że gąbkę ługuje się odmiedziowanym elektrolitem-zawierającym - kwas siarkowy w temperaturze 10 - 50°C w ciągu 2 - 5 godzin. Podczas ługowania zawieszinę miesza się i napowietrza, a następnie oddziela się osad i kieruje do pieca szybowego, a z roztworu wykryształizuje się w temperaturze 0 - 20°C siarczan miedziowy, który oddziela się od ługu pokryształizacyjnego, który odmiedziowuje się elektrolitycznie. Wydzieloną miedź kieruje się do pieca anodowego, a roztwór zwraca się do ługowania kolejnej porcji gąbki, powtarzając cały proces, aż stężenie arsenu w elektrolicie osiągnie wartość co najmniej 70 g/dcm³, po czym odzyskuje się znanymi metodami arsen i antymon np. poprzez ich redukcję do postaci metalicznej przy użyciu podfosforynu sodowego.

Także znany jest z polskiego opisu patentowego nr 138 027 sposób odzyskiwania głównie renu i arsenu z roztworów kwaśnych, powstających w procesie produkcji miedzi, który polega na wytrącaniu metali za pomocą tiosiarczanu sodowego.

Ponadto znany jest z polskiego opisu patentowego nr 184536 sposób usuwania arsenu z surowej gąbki miedziowo-arsenowej, który polega na tym, że kwaśną gąbkę w postaci pulpy poddaje się neutralizacji solami sodu do uzyskania pH około 9,5, a następnie utlenianiu związkami sodu. Po zakończeniu procesu utleniania pulpę podgrzewa się do temperatury 353K i poddaje się ją filtracji, przy czym otrzymany osad, zawierający związki miedzi, kieruje się do pieca szybowego, a z roztworu, zawierającego arseniany, usuwa się arsen znanym sposobem.

Sposób odzyskiwania arsenu w postaci arsenianu magnezowo-amonowego z odpadowych roztworów powstających przy produkcji miedzi, według wynalazku, polega na tym, że jony As⁺³ utlenia się do jonów As⁺⁵, korzystnie podchlorynem sodu, po czym roztwór doprowadza się do pH = 1,5 - 2,0 i wprowadza się do niego w obecności buforu jony Mg⁺², korzystnie w postaci chlorku lub siarczanu magnezu, w ilości stechiometrycznej w stosunku do ilości jonów arsenu. Następnie po doprowadzeniu roztworu do wrzenia, poddaje się go neutralizacji jonami NH₄⁺ do pH maksymalnie 8,0 i oddziela strącony osad arsenianu magnezowo-amonowego.

Powstający arsenian magnezowo-amonowy jest trwałym związkiem i w związku z tym może być bezpiecznie składowany.

P r z y k ł a d I. Roztwór już utleniony a pH = 10,5 i temperaturze 20°C w ilości 1 dm³, zawierający 24,8 g As zakwasza się stężonym kwasem solnym w ilości 220 ml, otrzymując roztwór o pH = 2,0. Następnie wprowadza się 100 g wodnego roztworu, zawierającego 85,42 g MgCl₂ · 6H₂O i 10 g NH₄Cl, po czym roztwór podgrzewa się do temperatury 100°C i do wrzącego roztworu ostrożnie wprowadza się 12,5% roztwór amoniaku w ilości 820 ml, jednocześnie dokonując korekty pH do wartości 8,0 wprowadzając w tym celu 5 ml HCl. W wyniku tak przeprowadzonego procesu otrzymuje się gruboziarnisty osad arsenianu magnezowo-amonowego.

P r z y k ł a d II. Roztwór już utleniony o pH = 9,75 i temperaturze 20°C w ilości 10 dm³, zawierający 16,9 g/dm³ As zakwasza się przy ciągłym mieszaniu stężonym kwasem solnym w ilości 1510 ml, otrzymując roztwór o pH = 1,5. Następnie wprowadza się 100 g NH₄Cl oraz wodny roztwór, zawierający 920 g MgSO₄ · 7H₂O rozpuszczonego w zakwaszonej wodzie, po czym roztwór podgrzewa się do temperatury 100°C i do wrzącego roztworu ostrożnie wprowadza się 12,5% roztwór amoniaku w ilości 4190 ml, jednocześnie dokonując korekty pH do wartości 8,0. W wyniku tak przeprowadzonego procesu otrzymuje się gruboziarnisty osad arsenianu magnezowo-amonowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania arsenu w postaci arsenianu magnezowo-amonowego z odpadowych roztworów powstających przy produkcji miedzi na drodze hydrometalurgicznej polegający na utlenieniu jonów As^{+3} do jonów As^{+5} , korzystnie podchlorynem sodu, **znamienny tym**, że utleniony roztwór zakwasza się do $\text{pH} = 1,5 - 2,0$ i wprowadza się do niego w obecności bufora jony Mg^{+2} , korzystnie w postaci chlorku lub siarczanu magnezu, w ilości stechiometrycznej w stosunku do ilości jonów arsenu, a następnie po doprowadzeniu roztworu do wrzenia, poddaje się go neutralizacji jonami NH_4^+ do pH maksymalnie 8,0 i oddziela strącony osad arsenianu magnezowo-amonowego.

