

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **192682**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **341263**

(51) Int.Cl.⁸
C22B 7/00
C01G 28/00
C25C 1/12

(22) Data zgłoszenia: **05.07.2000**

(54) **Sposób odzyskiwania arsenu w postaci arsenianu żelaza lub glinu 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) 1. Sposób odzyskiwania arsenu w postaci arsenianu żelaza lub glinu z odpadowych roztworów powstających przy produkcji miedzi drogą hydrometalurgii, polegający na utlenieniu jonów As^{+3} do jonów As^{+5} , korzystnie podchlorynem sodu, **znamienny tym**, że utleniony roztwór zakwasza się do pH = 4 - 5 i wprowadza się do niego w obecności buforu, korzystnie octanu sodowego, jony Fe^{+3} lub Al^{+3} , a następnie otrzymaną zawiesinę poreakcyjną poddaje się dekantacji, a strącony osad stanowi arsenian żelaza lub glinu.

PL 192682 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania arsenu w postaci arsenianu żelaza lub glinu 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 wykrystalizowuje 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 tiosiarcznanu sodowego.

Ponadto znany jest z polskiego opisu patentowego nr 184 536 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 żelaza lub glinu 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 zakwasza się do pH = 4 - 5 i wprowadza się do niego w obecności buforu, korzystnie octanu sodowego jony Fe⁺³ lub Al⁺³. Następnie otrzymaną zawieszinę poreakcyjną poddaje się dekantacji, a strącony osad stanowi arsenian żelaza lub glinu.

Korzystnie jony Fe⁺³ wprowadza się w postaci wodnego roztworu chlorku lub siarcznanu żelazowego, a jony Al⁺³ w postaci wodnego roztworu chlorku lub siarcznanu glinowego.

Sposób, według wynalazku, umożliwi prawie całkowite związanie arsenu znajdującego się w odpadowych roztworach, a powstający arsenian żelaza lub glinu jest związkiem trwałym i w związku z tym może być bezpiecznie składowany.

P r z y k ł a d I. Roztwór już utleniony w ilości 1 litra zawierający 25 g As zakwasza się stężonym kwasem solnym w ilości 212 ml uzyskując pH = 4,5. Następnie do roztworu wprowadza się 320 ml octanu sodowego oraz roztwór jonów żelaza sporządzony z Fe₂(SO)₄ o stężeniu 100 g/l w ilości 700 ml i o pH = 0,5 z szybkością 2,4 l/h. W wyniku procesu otrzymuje się gęstą pulpę, którą poddaje się dekantacji, po czym odsącza się osad arsenianu żelaza w ilości 64,9 grama, co stanowi 98,5% arsenu zawartego w roztworze wyjściowym.

P r z y k ł a d II. Roztwór już utleniony w ilości 1 litra, zawierający 97,5 g arsenu zakwasza się stężonym kwasem solnym w ilości 200 ml uzyskując roztwór o pH = 5. Następnie sporządza się roztwór o pH = 0,5, zawierający 89 g AlCl₃·6H₂O rozpuszczonego w 1500 ml wody zakwaszonej 678 ml HCl oraz 148 ml octanu sodowego, który wprowadza się w ilości 920 ml do roztworu, zawierającego jony As⁺⁵. W wyniku procesu otrzymuje się gęstą pulpę, którą poddaje się dekantacji, po czym odsącza się osad arsenianu glinu w ilości 62,3 grama, co stanowi 95,3% arsenu zawartego w roztworze wyjściowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania arsenu w postaci arsenianu żelaza lub glinu z odpadowych roztworów powstających przy produkcji miedzi drogą hydrometalurgii, polegający na utlenieniu jonów As^{+3} do jonów As^{+5} , korzystnie podchlorynem sodu, **znamienny tym**, że utleniony roztwór zakwasza się do $\text{pH} = 4 - 5$ i wprowadza się do niego w obecności buforu, korzystnie octanu sodowego, jony Fe^{+3} lub Al^{+3} , a następnie otrzymaną zawiesinę poreakcyjną poddaje się dekantacji, a strącony osad stanowi arsenian żelaza lub glinu.

2. Sposób odzyskiwania arsenu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jony Fe^{+3} wprowadza się w postaci wodnego roztworu chlorku lub siarczanu żelazowego.

3. Sposób odzyskiwania arsenu, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jony Al^{+3} wprowadza się w postaci wodnego roztworu chlorku lub siarczanu glinowego.

