

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

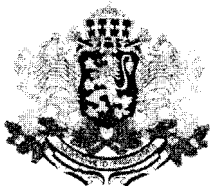
(11) 112689 A

(51) Int.Cl.

C 22 B 15/00

C 22 B 3/12

C 22 B 30/00 (2006.001)



ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 112689 A

(22) Заявено на 21.02.2018

(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31)

(32)

(33)

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 06.1 на 15.06.2018

(45) Отпечатано на

(46) Публикувано в бюлетин №
на

(56) Информационни източници:

(62) рег. №

(72) Изобретател(и):

GRAELL MOORE, GUZMAN MANZO,
PIZARRO HERRERA, SOTO INFANTE

(86) № на PCT заявка:

CL2015050038 02.09.2015

(87) № и дата на PCT публикация:

WO2017035675

09.03.2017

(54) МЕТОД ЗА ОТСТРАНЯВАНЕ НА АРСЕН ОТ МАТЕРИАЛИ, КОИТО ГО СЪДЪРЖАТ

(57) Метод за отстраняване на материали с високо съдържание на арсен или материали с високо съдържание на арсен и селен, който включва: Добавяне на материала в реактор под налягане; Добавяне в реактора на алкален излужващ разтвор на силна основа, разтворена във вода; Добавяне в реактора на окисляващ газ; Смесване на горните компоненти в реактора за получаване на хомогенен пулп и подлагането му на етап на излужване под налягане, който е селективен към арсен, но не и към/по отношение на другите представляващи интерес елементи, налични в подлежащия на обработка материал; Подлагане на пулпа, получен на етапа на излужване, на първи етап на разделяне на твърдото вещество от течността, при което се получава луга с разтворен арсен и твърдо вещество с ниско съдържание на арсен; Подлагане на лугата с разтворен арсен на утаяване на арсена с утаяващо средство, избрано от съединения, които осигуряват следните катиони: Ce^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} и комбинация от Fe^{3+} и Ca^{2+} ; И, подлагане на продукта от етапа на утаяване на арсена на втори етап на разделяне на твърдото вещество от течността, при което се получава продукт, съдържащ твърд арсен, и несъдържаща арсен алкална луга. Опционално, методът включва още: Подлагане на несъдържащата арсен алкална луга на етап на кристализация на натриевия сулфат (Na_2S_04), при което се получава пулп, съставен от Na_2S_04 кристали и алкална луга, несъдържаща Na_2S_04 ; Подлагане на продукта от етапа на кристализация на Na_2S_04 на трети етап на разделяне на твърдото вещество от течността, при което се получава твърдо вещество, съдържащо Na_2S_04 кристали, и алкална луга.

20 претенции, 3 фигури

ОБЛАСТ НА ПРИЛОЖЕНИЕ

Елементи, такива като арсен и селен, се считат за замърсители при производството на мед.

Медните концентрати, използвани в промишлен мащаб от големите минни компании (метални сулфиди), съдържат все по-големи количества арсен ($>0.5\%$), което означава, че те не могат да се използват директно в топилна пещ, без да бъдат нарушени екологичните разпоредби, касаещи съдържанието на арсен в газовете, които се изпускат при процеса на топене. Един от начините за решаване на проблема с високото съдържание на арсен в процеса на топене е чрез смесване с концентрати с ниско съдържание на арсен. Въпреки всичко, доставката на концентрати с ниско съдържание на арсен става все по-дефицитна, което затруднява смесването. За решаването на този проблем са вложени много усилия за проучване и развитие, за да могат минните компании да запазят своята производителност и конкурентоспособност. Индустрията, обаче, все още не разполага с конкурентен метод или доминираща технология, които биха позволили обработката на медни концентрати с високо съдържание на арсен.

Други материали в медната промишленост с високо съдържание на арсен, като цимент и филтърни прахове от процеси на топене или пържене, също изискват методи за намаляване на тяхното съдържание на арсен до много ниски нива, за да могат да се продават или рециклират. Това е едно технологично и методологично предизвикателство.

Други материали с високо съдържание на арсен и с минералогичен състав, подобен на този на съединенията, споменати по-горе, като такива от добива на злато, изискват методи за намаляване на тяхното съдържание на арсен.

Материали от медната промишленост с високо съдържание на селен или с високо съдържание както на селен, така и на арсен, също имат нужда от методи за намаляване на тяхното съдържание на арсен и/или селен.

СЪЩНОСТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО:

Методът, описан в настоящата заявка, се състои в селективно излужване на арсена, присъстващ в медните концентрати, и на други съдържащи арсен материали, с ефективност, по-висока от 90% , при което се получава стабилно твърдо съединение с концентрация на арсен, по-малка или равна на 0.5% . Излужването се извършва в алкална среда с използването на реактор с въздух или чист кислород под свръхналягане и с температура от 100°C до 220°C в продължение на 0.5 – 2.5 часа. След това твърдата и течната фаза се разделят за получаването на твърдо вещество с ниско съдържание на арсен, което отговаря на промишлените спецификации, или което позволява рециклиране или смесване в производствения процес, и на разтвор, който съдържа разтворен арсен в неговата степен на окисляване $+5$ под формата на арсенат (AsO_4^{3-}). Споменатият разтвор се подлага на процес на отстраняване на разтворения арсен чрез добавянето на реагенти, които осигуряват получаване на стабилна в околната среда утайка.

Освен това, методът е приложим към материали, които съдържат арсен и/или селен, като всеки един от тях се излужва селективно. Ако присъства селен, той следва пътя на арсена, доколкото присъства в разтворите. Методите на отстраняване водят до получаването на утайки,

както при арсена.

Методът предвижда частична или цялостна рециркулация на алкалния разтвор с цел оптимизация на разхода на реагент. При метода се получава и натриев сулфат. Той може да бъде изхвърлен или регенериран чрез кристализация или подобен процес с цел рециклиране на водата и получаване на вторичен продукт.

СЪСТОЯНИЕ НА ТЕХНИКАТА:

Търсенето на мед през последните години е увеличено и се очаква да продължава да нараства. Това стимулира развитието на методи, които позволяват обработка на медни концентрати с все по-високи нива на арсен.

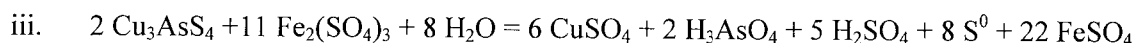
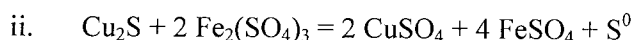
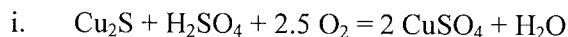
Съдържанието на арсен в медните концентрати по принцип се увеличава, затова стратегиите за смесване на концентрати с цел постигане на нива под 0.5% As, като максимално допустимата концентрация за топилни пещи, вече не могат да се използват. Тази ситуация ще окаже отрицателен ефект върху производителността, рентабилността и конкурентоспособността на минните компании в целия свят.

Арсенът в медните руди е най-често под формата на енаргит (Cu_3AsS_4) и в по-малка степен на тенантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). Арсен може да бъде установен и в други минерали под формата на сулфид, като AsS, As_2S_3 или други арсенови сулфиди, както и в железни руди, като арсенопирит (FeAsS). Освен това, в други материали, като филтърни прахове от процеси на пържене или топене, арсенът може да присъства като оксид, например арсенолит (As_2O_3). Значителна изследователска работа е извършена в областта на обработката на концентрати, които съдържат тези минералогични видове арсен и които представляват голямо предизвикателство, що се отнася до пречистването на концентрата и стабилизирането на арсена, който трябва да се обезвреди по устойчив начин. В литературата се предлагат пирометалургични и хидрометалургични начини. При пирометалургичната обработка се получават летливи арсенови съединения, които навлизат в газовата фаза на системата. Те са много вредни за околната среда и се обработват трудно и неикономично. Ето защо промишлеността предпочита да използва хидрометалургичните методи. Изследванията (в лабораторен и пилотен/експериментален мащаб) са ориентирани към разработването на такъв тип процес, специално на различни типове излужване (селективно, тотално, алкално, кисело, при атмосферно налягане или при свръхналягане).

Понастоящем не съществува доминираща технология на промишлено ниво, която да осигури решаване на проблема, а използваните такива не са дали очакваните резултати.

Сред хидрометалургичните методи на обработка съществуват два начина за обработка на меден концентрат с високо съдържание на арсен: излужване с киселина и алкално излужване. При излужването с киселина като излужващо средство най-общо се използва сярна киселина (H_2SO_4), а излужването в повечето случаи се извършва при атмосферно налягане. В случаите, в които се използва обработка чрез излужване с киселина, разтварянето на арсена от концентрата не е селективно. Това означава, че наред с излужването на арсена от сулфидния материал се

излужват и представляващи интерес елементи, като например медта. Например, в случая на патент US 5,993,635, при метода на Албион са излужени до 95% от медта, съдържаща се в рудата, наред с кобалта, никела и цинка, при използване на излужващ разтвор, съставен от 30–80 g/L сярна киселина и 5–30 g/L феройони, при температури, вариращи от 60°C до температурата на кипене на пулпа, при барботиране на кислород, обогатен въздух или въздух с разход от 400–1000 kg O₂/ton произведен метал. Времето на реакция при този метод е приблизително 10 часа, което показва, че кинетиката на реакцията при тези методи проявява склонност да бъде бавна. Преобладаващите химични реакции при този метод са следните:



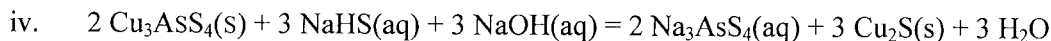
При условие, че при този метод арсенът не се разтваря селективно, когато се работи с медни концентрати, е необходимо да бъдат въведени допълнителни методи за обработка с цел отделяне на арсена от ценните елементи на сулфидната руда, за да може след това медта да се извлече и рафинира по традиционните методи на екстракция с разтворител (SX) и отделяне на метала по електролитен път (EW).

По този начин, ако е желателно пълно разтваряне на сулфидната руда, най-удобното решение е излужване с киселина.

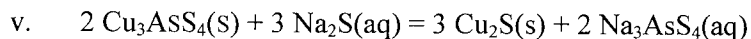
По отношение на хидрометалургичните методи на обработка с алкално излужване, налице са достатъчно данни, които показват тяхната годност за процеси, търсещи селективно разтваряне на арсена от сулфидните материали. Изследваните реагенти за извършване на излужването включват смеси на NaOH със следните реагенти: NaHS или Na₂S, създаващи редукиционни условия; или NaClO, създаващ окислителни условия.

Методите, използващи NaHS или Na₂S в качеството на излужващи средства, се характеризират със своята висока селективност.

При методите, използващи NaHS, химичната реакция е както следва:



От друга страна, при методите, използващи Na₂S, химичната реакция е както следва:



При метода, използващ NaHS като излужващо средство, трудът на Tongamp, W.; Takasaki, Y.; Shibayama, A. Arsenic Removal from Copper Ores and Concentrates Through Alkaline Leaching in NaHS Media. *Hydrometallurgy* **2009**, 98 (3-4), 213–218, осигурява екстракция на над 95% от арсена от първоначалния материал чрез добавяне на NaHS в диапазона 0.68–1.35 M по отношение на сулфида и 1.25 M NaOH по отношение на хидроксида. Изследваното време варира до 120 минути при работна температура до 90°C.

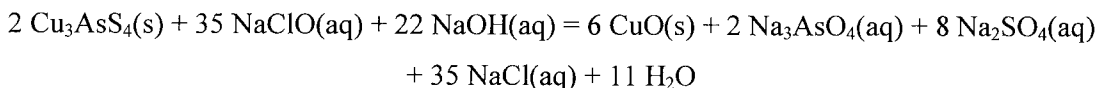
При използване на Na₂S, методът MELT (Baláž, P.; Achimovičová, M. Mechano-chemical Leaching in Hydrometallurgy of Complex Sulphides. *Hydrometallurgy* 2006, 84, 60–68) добавя също етап на предварителна обработка на материала, с механична активация преди излужването. При

изследването, подаваният Na_2S е 100 g/L, а подаваният NaOH е 50 g/L, при температура от 90°C и съотношение течност/твърдо вещество от 400. След 30 минути екстракцията на арсена достига 67% без механична активация; тя се повишава до 92% в случай на предварителна обработка.

При патента на Xstrata US 8,771,619 B2, "Method for Treating Arsenic Containing Materials" (Метод за обработка на съдържащи арсен материали), подаваните количества Na_2S и NaOH са съответно до 140 g/L и 250 g/L, с процент на твърдото вещество в пулпа 25–50%. Екстракцията е добра, доколкото съдържанието на арсен в крайното твърдо вещество е по-малко от 0.5%; за да се достигне тази стойност, обаче, времето на престой е в диапазона 4–8 часа, което е индикация за бавна кинетика на химичните реакции. В същия документ, в Таблица 2, Опити 4, 5 и 6, използването на NaOH като единствено излужващо средство, е дадено като пример: така се прави опит за поддържане на силно редукионни условия в разтвора с цел генериране на Na_2S *in situ*, когато се създават разтвори със силно отрицателни потенциали, които поддържат арсена в редуцирана форма. В метода от настоящата заявка, използването на NaOH е винаги съпроводено с използване на газообразен O_2 (въздух или чист кислород), което благоприятства получаването на арсен в степента му на окисляване +5, под формата на арсенат (AsO_4^{3-}), фундаментална разлика спрямо метода, описан в патента на Xstrata. Освен това, трябва да се подчертае, че друга фундаментална разлика между двата метода се състои в наблюдаваната кинетика на разтварянето. Макар че методът, описан в патента на Xstrata, е с продължителност от порядъка на 4–8 часа, с настоящата заявка се постига кинетика от 0.5–2.5 часа.

Разбираемо е, че основните характеристики на тези методи са свързани с това, че химичните реакции показват висока степен на преобразуване и се изпълняват най-общо при атмосферно налягане и при температури под 90°C, което е благоприятно за редукионната среда и за образуването на разтворимото съединение Na_3AsS_4 . Тези методи изискват също така високи концентрации на реагентите в пулпа с цел създаване на благоприятни условия за химичните реакции; въпреки това, генерираната луга може да бъде рециркулирана след обработка за утаяване на арсена. Въпреки че селективността на тези методи е висока, необходими са допълнителни проучвания за изясняване на начините за стабилизиране на арсена в надеждна и безопасна форма, изхождайки от съединението Na_3AsS_4 , тъй като то е токсично и не може да бъде обезвредено, както е споменато в труда на Safarzadeh, M.S.; Moats, M.S.; Miller, J.D. Recent Trends in the Processing of Enargite Concentrates. *Min. Process. Extract. Metall. Rev.* 2014, 35 (5), 283–367. Не съществува промишлено валидиран метод за ефективно утаяване на Na_3AsS_4 , вследствие на който се получава стабилно арсеново съединение, годно за безопасно обезвреждане. Налице са изследвания, като това на Tongamp, W.; Takasaki, Y.; Shimbayama, A. Precipitation of Arsenic as Na_3AsS_4 from Cu_3AsS_4 – NaHS – NaOH Leach Solutions. *Hydrometallurgy* 2010, 105 (1–2), 42–46, в които Na_3AsS_4 се утаява чрез добавяне на елементарна сяра с ефективност от порядъка на 60%. Следователно, NaHS и Na_2S все още не могат да се използват в промишлен мащаб като излужващи средства за отстраняване на арсен от сулфидни материали с последващо обезвреждане до безопасна форма.

Друга интересна алтернатива е методът на излужване с NaClO при атмосферно налягане в окислителна среда, както е описано в труда на Mihajlovic, I.; Strbac, N.; Zivkovik, Z.; Kovacevic, R.; Stehernik, M. A Potential Method for Arsenic Removal from Copper Concentrates. *Min. Eng.* **2007**, 20 (1), 26–33. Тук е постигната добра кинетика на разтваряне. По този начин се получават CuO и йони на арсенат; последните се разтварят напълно в матерната луга. Химичната реакция, стояща в основата на този метод, е както следва:



Резултатите от този процес показват отстраняване на 99% от арсена при температура 60°C, като диапазонът на времето на престой е до 120 минути. Концентрацията на NaClO е 0.3 М, като към него се добавят 0.05 g/L NaOH, за да може работното рН да бъде близо до 12. Съотношението течност/твърдо вещество при този метод е 1600. При този метод съществуват два проблема: високият разход на NaClO, който повишава себестойността на обработката; и фактът, че той не може да се използва, когато медният концентрат е с високо съдържание на ковелит (CuS), тъй като това съединение е разтворимо в ClO⁻/OH⁻ среда. Този метод не е прилаган в промишлен мащаб.

Може да се направи заключението, че в случай на елиминиране на арсен от медни концентрати, алтернативата за алкално излужване в окислителна среда осигурява най-добри възможности за успешни резултати. От една страна, алкалното излужване има характеристиката да бъде селективно, т.е. то само стимулира разтварянето на арсен от сулфидна руда, без да води до излужване на представляващи интерес материали, като мед, злато и сребро. От друга страна, ако средата за алкално излужване е окислителна, се благоприятства образуването на йон на арсенат (AsO₄³⁻). Това е съединение, което може да бъде утаено с получаването на съединения, които са химично стабилни и подходящи за безопасно обезвреждане.

Освен това, лугите, получени в резултат на алкално излужване под високо налягане на медни концентрати и на други материали с високо съдържание на арсен, могат да достигнат концентрации до 20.0 g/L. Това се превръща в голям проблем, тъй като високото съдържание на арсен ограничава рецикулацията на лугата, поради очевидното акумулиране на арсен в системата. Тя не може да бъде и изхвърлена, поради разпоредбите относно въздействието върху околната среда.

Утаяването на арсена може да се извърши с различни техники. Най-широко използваните и изследваните от тях са следните: утаяване-коагулация (или съвместно утаяване) на неразтворими видове арсен, адсорбция, електрически техники (електрокоагулация, електродиализа и други), нанофилтрация, редуциране и окисляване.

Техниките на утаяване се използват главно за отстраняване на големи количества арсен в разтвор (от порядъка на няколко g/L), но най-общо самите те не позволяват спазване на изискванията, касаещи околната среда (от порядъка на mg/L).

Техниките на окисляване не представляват техники сами по себе си, а етапи на предварителна обработка преди техниките на утаяване. Ако арсенът е предимно As^{5+} , при техниките на утаяване ефективно може да бъде отстранена по-голямата част от него. Ако арсенът е предимно As^{3+} , техниките на утаяване не работят добре сами по себе си и изискват предварителна обработка чрез окисляване с цел преобразуване на As^{3+} до As^{5+} .

Техниките на редуциране се използват най-общо в система с много нисък потенциал, което позволява редукцията на S^0 до сулфиди (S^{2-}), и са насочени към утаяване на арсена под формата на натриев тιοарсенат чрез добавяне на елементарна сяра. Най-общо, те не осигуряват добри нива на отстраняване на арсена (около 60%), тъй като натриевият тιοарсенат е частично разтворим, и се използват само когато се изисква частично отстраняване на арсена, за да е възможна рецикулацията на алкалния разтвор при същевременно избягване на насищането.

При изследванията на излужване на енаргит съгласно литературата, редукцията най-общо се използва като начин за редуциране на арсена в разтвор, за да се даде възможност за рецикулация на разтвора, който продължава да съдържа значителни количества натриев карбонат. Това е така, защото потенциалът на матерната луга е много нисък, а целта е арсенът да се отстрани напълно. Основните недостатъци са свързани с разходите при използване на елементарна сяра и ниската степен на отстраняване на арсена, което означава, че процесът на елиминиране следва да бъде повторен няколко пъти, за да се избегне насищане на разтвора. Накрая възниква въпросът какво да се прави с генерираното твърдо вещество.

Що се отнася до техниките за отстраняване на арсен, анализирани в настоящото изобретение, може да се отбележи следното:

- Използване на REE (редкоземни елементи): Информацията е налична както в научни публикации, така и в патенти. Японският патент JP 2006/341139A включва оптимален диапазон на pH от 8–11. В документа на Ragavan, A.J.; Adams, D.V. Co-precipitation Model Coupled with Prediction Model for the Removal of Arsenic from Ground and Surface Waters Using Lanthanides. *Nucl. Mat.* **2011**, 1–46, е направено заключението, че използването на лантаниди е подходящо за намаляване на арсена до нива под тези, разрешени за питейната вода. При изследванията, проведени във връзка с настоящото изобретение, е направено заключението, че присъствието на силиций (Si) в разтвора води до утаяването му заедно с арсена и REE. В литературата няма информация по последния въпрос. Няма информация и за стабилността на генерираните твърди вещества, затова към момента не е възможно да се направи заключение за това дали те могат да бъдат обезвредени или не.

- Използване на магнезий: Информацията е налична както в научни публикации, така и в патенти. В документа на Park, Y.Y.; Tran, T.; Lee, Y.H.; Nam, Y.I.; Senanayake, G.; Kim, M.J. Selective Removal of Arsenic(V) from a Molybdate Plant Liquor by Precipitation of Magnesium Arsenate. *Hydrometallurgy* 2010, 104 (2), 290–297, се съобщава за остатъчни концентрации на As от <5 ppm при моларно отношение Mg/As от 2 и pH 10.2. Всички документи, съобщаващи за добри резултати при отстраняването на арсен, са базирани на наличието на амоняк в разтвора, какъвто не е случаят в

настоящото изобретение. В лабораторните изпитвания от настоящото изобретение е постигнато оптималното рН, съобщавано в литературата, но не е постигната същата ефективност на отстраняване, вероятно поради отсъствието на амониеви йони в разтвора. Информация за стабилността на генерираните твърди вещества няма, затова към момента не е възможно да се направи заключение за това дали те могат да бъдат обезвредени или не.

■ Използване на желязо: Информацията е налична както в научни публикации, така и в патенти. В документа на Pakzadeh, B.; Batista, J.R. Surface Complexation Modeling of the Removal of Arsenic from Ion-Exchange Waste Brines with Ferric Chloride. *J. Hazard. Mat.* **2011**, 188 (1–3), 399–407, се съобщава за използването на диапазон на рН от 4.5–6.5 при йонообменни отработени солени разтвори, при използване на моларно отношение Fe/As от 1.3–1.7. В документа на Pantuzzo, F.L.; Ciminelli, V.S.T.; De Brito, W. New Evidences for the Role of Precipitation and Adsorption During Fe(III)–As(V) Coprecipitation. *Hydrometallurgy* **2008**, Proceedings of the 6th International Symposium 2008, 130–139, се съобщава, че при моларно отношение Fe/As от 4 и рН 4–8, се елиминира повече от 99% от арсена, като количеството на утаяния и адсорбиран арсен варира съобразно рН. В документа на Laky, D.; Licskó, I. Arsenic Removal by Ferric Chloride Coagulation - Effect of Phosphate, Bicarbonate and Silicate. *Water Sci. Tech.* **2011**, 64 (5), 1046–1055, се съобщава, че ако съдържанието на силиций под формата на силикат в разтвора е високо, генерираното твърдо вещество демонстрира проблеми при филтрацията, изискващи повишаване на дозата за коагулация 2.5–3.5 пъти, което е в съответствие с експерименталните данни, получени при настоящото изобретение. Степените на отстраняване, постигнати при изпитванията съгласно настоящото изобретение, са по-високи от съобщаваните за оптималното рН, възлизащо на 8, макар и при по-висока доза. Повечето документи правят заключението, че утаеното твърдо вещество (скородит) е нестабилно и изисква стабилизатор, ако трябва да бъде обезвредено.

■ Използване на желязо и калций: Информацията е налична както в научни публикации, така и в патенти. Повечето документи, с които бе направена справка, съобщават за оптимално рН от 8. В документа на Guo, L.; Cui, J.; Chen, D.; Du, D. A Comparative Study on Treatment of Impure Acid with Low-Concentration Arsenic. *Chin. J. Environ. Eng.* **2013**, 7 (3), 1005–1009, се съобщава за остатъчна концентрация на арсена <1 ppm при моларно отношение Ca/As >6 и Fe/As >8. В настоящото изобретение се постига практически същата степен на отстраняване с по-ниска доза и същото оптимално рН. В документите на Jia, Y.; Demopoulos, G.P. Coprecipitation of Arsenate with Iron(III) in Aqueous Sulfate Media: Effect of Time, Lime as Base and Co-ions on Arsenic Retention. *Water Res.* **2008**, 42 (3), 661–668 и Camacho, J.; Wee, H.-Y.; Kramer, T.A.; Autenrieth, R. Arsenic Stabilization on Water Treatment Residuals by Calcium Addition. *J. Hazard. Mat.* **2009**, 165 (1–3), 599–603, е направено заключението, че калций е важен като стабилизатор на утайката желязо-арсен, образувайки някакъв вид комбинация $\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{As}^{5+}$. Образуваното твърдо вещество е стабилно и може да бъде обезвредено, докато се избягва директният контакт с CO_2 от околната среда, който може да го разложи в дългосрочен

план. Ако контактът с CO_2 не може да бъде избегнат, се съобщава, че твърдото вещество може да бъде стабилизирано с помощта на портланд цимент.

Изследването при настоящото състояние на техниката показва, че съществуват различни техники за отстраняване на арсена от излужващи разтвори на енаргит и тенантит, повечето от които се получават от разтвори на кисели среди.

При излужващи разтвори на енаргит и тенантит в алкална среда, редукиционният потенциал е много нисък, което позволява използването на елементарна сяра за утаяване на арсена под формата на тиоарсенат. Тези съединения не се считат за стабилни от гледна точка на окончателно обезвреждане и ефективността на утаяването е относително ниска, около 60%.

При метода, който е предмет на настоящата заявка, разтворите показват относително висок потенциал, тъй като арсенът присъства като арсенат (As^{5+}) във висока концентрация (до 20 g/L). Това осигурява ефективно утаяване на арсена с различни реагенти.

Техниките на утаяване, изследвани във връзка с настоящата заявка, се състоят в използването на Ce^{3+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} катиони и на комбинацията от Fe^{3+} и Ca^{2+} , като утаяващи средства. По-специално, като утаяващи средства се използват следните съединения, съдържащи споменатите катиони: CeCl_3 , MgSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Показано е, че от всички техники на утаяване използването на желязо и калций е най-обещаващо при ниски нива на остатъчен арсен за по-добра стабилност на утайката.

Високата ефективност на утаяването на арсен с желязо и калций дава възможност за висока степен на рецикулация на алкалния разтвор, без да се достига насищане на арсена, което е подобрение в сравнение с процесите, за които се съобщава в литературата, и при които отстраняването е по-малко ефективно, ограничавайки рецикулацията на алкалния разтвор.

Може да се направи заключението, че комбинацията от метод на алкално излужване на материали с високо съдържание на арсен и регулиране на производствения потенциал за получаването на арсен в разтвор под формата на арсенат позволява прилагане на техниката на утаяване с желязо и калций, която е нова за този тип излужване.

Целият метод на селективно излужване на арсен, съдържащ се в медни концентрати и други материали с високо съдържание на арсен, предмет на настоящата заявка, не е съобщаван в литературата и следователно може да бъде патентован като нов, притежаващ значителна степен на изобретателност и промишлено приложение.

ОПИСАНИЕ НА ФИГУРИТЕ

Фигура 1: Блок-схема на метода съгласно настоящата заявка, при който арсеновите съединения се солубилизират селективно с цел отстраняване на съдържащия се арсен чрез излужване под налягане, под действието на пресен алкален разтвор и рециклиран разтвор, идващ от етапа на филтрация с натриев сулфат.

Фигура 2: Схематична блок-схема на алтернативна, еднакво задоволителна конфигурация на метода от настоящата заявка, при която лугите със солубилизиран арсен се рециркулират с цел използване на етапа на алкално излужване, като се предвижда и обработка чрез

продушване/прочистване за отстраняване на арсена и кристализация на Na_2SO_4 . Крайният разтвор е техническа вода, подлежаща на рецикулация в инсталацията.

Фигура 3: Схематична блок-схема на алтернативна, еднакво задоволителна конфигурация на метода от настоящата заявка, при която лугите със солубилизиран арсен се обработват с цел отстраняване на арсена и след това се рециркулират с цел използване на етапа на алкално излужване. Предвидено е продушване за отстраняване на излишния Na_2SO_4 .

Схемите, показани на Фигури 1, 2 и 3 са еднакво валидни за материали, които съдържат арсен и/или селен. Селенът следва пътя на арсена, доколкото присъства в разтворите. Методите на отстраняване водят до получаването на същите утайки, както при арсена.

ПОДРОБНО ОПИСАНИЕ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Настоящата заявка се отнася за метод за селективно отстраняване на арсен от медни концентрати и други материали с високо съдържание на арсен. Настоящата заявка се отнася и за селективно отстраняване на арсен и/или селен от материали с високо съдържание на арсен и/или селен. Настоящата заявка включва и утаяване на арсен и/или селен от получените алкални разтвори с цел тяхното безопасно и екологично устойчиво обезвреждане. Целият метод (отстраняване и утаяване) е базиран на резултати от експерименти в лабораторен и пилотен мащаб, при отчитане на техническите аспекти и промишлените критерии за неговото разширяване.

Представени са три блок-схеми и подробно описание на всеки етап на метода. Първата фигура показва общия метод за селективно отстраняване и утаяване на арсен; Фигури 2 и 3 показват еднакво задоволителни алтернативи за изпълнение на метода. В описанието на метода от изобретението са включени и референтни номера, съобразно случая. Едни и същи референтни номера се използват за посочване на едни и същи етапи или блокове от схемите на фигурите.

Настоящата заявка предлага метод за селективно отстраняване на арсен от медни концентрати и други материали с високо съдържание на арсен, както и от други материали, съдържащи споменатия елемент. Настоящата заявка се отнася и за селективно отстраняване на арсен и/или селен от материали с високо съдържание на арсен и/или селен. Този метод описва и етапи на обработка на арсена и/или селена, отстранени от изходния материал, по такъв начин, че да се получат два основни продукта: твърд материал с ниско ниво на арсен и/или селен и друг материал с висок процент на арсен и/или селен, представляващ част от съединение, което е стабилно от екологична гледна точка и позволява безопасно обезвреждане на надлежно разрешени места.

Предпочитаният материал за обработка е меден концентрат, без да се изключва фактът, че методът е приложим и към циментна мед и филтърни прахове от процеси на топене и/или пържене (сулфиди, оксиди, метал и т.н.) с високо съдържание на арсен, които съдържат арсен в концентрации, по-високи от 0.5% по сухо тегло.

При медни концентрати, арсеновите съединения са за предпочитане енаргит (Cu_3AsS_4) и тенантит ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). Освен медни сулфиди и арсенови съединения, медният концентрат може да съдържа железни сулфиди, силициев диоксид, двуалуминиев триоксид, фелдшпат и други

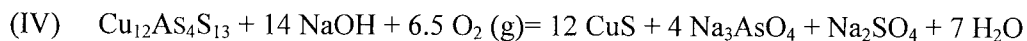
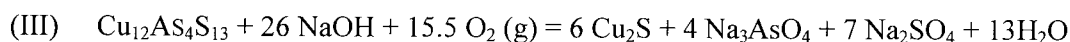
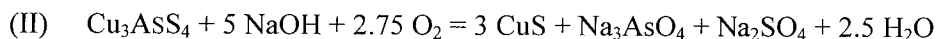
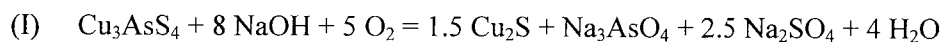
подобни съединения.

Методът от настоящата заявка включва етап на излужване под налягане в реактор под налягане (4), който включва привеждане на подлежащия на излужване материал (1) в контакт с алкален излужващ разтвор на NaOH (2) в окисляваща среда (3) за разтваряне на арсена от материала и получаването на пулп (5), който съдържа лугата с разтворения арсен и твърдия материал с ниско съдържание на арсен.

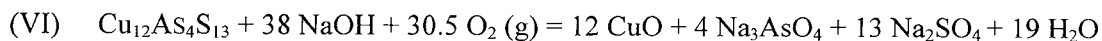
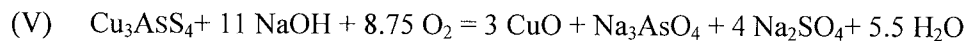
Реагентите се подават на етапа на излужване (4) чрез рекулпация на медния концентрат или друг материал с високо съдържание на арсен (1) с алкалния излужващ разтвор на NaOH (2). Трябва да се осигури възможно най-висока степен на хомогенност на генерирания пулп, за да се поддържа конкретния процент на твърдото вещество на етапа на излужване (4), за предпочитане 10–40 тегловни %.

Етапът на излужване (4) на материала (1) включва разтваряне на арсена, за предпочитане под формата на арсенат (AsO_4^{3-}), като разтворим анион в пулпа (5), получен на етапа на излужване.

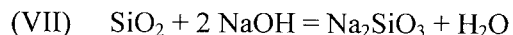
В случай на обработка на медни концентрати, съдържащи енаргит и/или тенантит, химичните реакции, описващи протичащото на етапа на излужване (4) явление, са следните:



Горните химични реакции са базирани на получаването на арсенат (AsO_4^{3-}) и медни сулфиди. Въпреки това, има химични реакции, при които се получават AsO_4^{3-} и меден оксид (CuO), вместо медни сулфиди. Тъй като термодинамичните данни за съединенията, участващи в тези химични реакции (енаргит, тенантит и натриев арсенат) не са известни, протичането на реакции с получаването на арсенат и медни сулфиди може да бъде потвърдено само експериментално. Механизмът, по който може да се получи CuO вместо CuS, е следният:



Содата каустик, използвана в процеса, разтваря и скалния примес от концентрата, както е показано чрез следните реакции:



Методът е приложим и при други материали (1), които съдържат арсен под формата на сулфиди или оксиди, като циментна мед с високо съдържание на арсенов сулфид и филтърни прахове от процеси на топене или пържене на материали, съдържащи сулфиди и оксиди на арсена.

Преобразуването на тези химични реакции зависи от фактори, като времето на престой на пулпа в оборудването, температурата, налягането и качеството на реагента.

Настоящото изобретение включва етап след етапа на излужване (4), който се счита, че е първият етап на разделяне на твърдото вещество и течността (7), а именно на лугата, съдържаща разтворен арсен (9), и твърдото вещество с ниско съдържание на арсен (8).

Съгласно Алтернатива 1, показана на Фигура 1, методът включва етап (11), който включва утаяване на арсена, разтворен в лугите (матерна луга и промивна луга, ако е приложимо) при използване на утаяващо средство (10), за получаването на утайка (12), която представлява стабилно съединение за обезвреждане.

Съгласно Алтернатива 1, методът може да включва втори етап на разделяне на твърдото вещество и течността (13), разделящ утаеното твърдо арсеново съединение (14) от алкалните луги (15). При този етап се получава арсеново съединение, което е стабилно за обезвреждане (14).

В метода, описан по-горе, силициевият диоксид, разтворен под формата на натриев силикат, се подлага на съвместно утаяване, за да стане част от твърдата арсенова утайка.

След втория етап на разделяне на твърдото вещество и течността (7), Алтернатива 1 включва етап, състоящ се от процес на кристализация на Na_2SO_4 (16) от алкалните луги и трети етап на разделяне на твърдото вещество и течността (18) в продукта от етапа на кристализация (17). При този трети етап на разделяне на твърдото вещество и течността (18) се получават твърдо вещество, съставено от Na_2SO_4 кристали (19), и алкална луга (20). В някои случаи последната може да се използва частично (20a) или изцяло като суровина за етапа на излужване под формата на рециклиран разтвор.

В етапа на излужване (4) може да бъде подаден рециклиран разтвор (20a) или пресен алкален разтвор (2). Тъй като рециклираният разтвор може да се използва частично (20a) или изцяло като суровина за етапа на излужване, всяка част, която не се рециркулира към етапа на излужване, може да се използва като техническа вода (20b).

Лугата от излужването съгласно настоящото изобретение е базирана на натриев хидроксид като основен алкален компонент. Въпреки това могат да се използват и други алкални съединения, като например, калиев хидроксид.

Съдържанието на натриев хидроксид в лугата от излужването (2) зависи от съдържанието на арсен в подлежащия на излужване материал (1). Така, дозата на NaOH за извършване на излужването (4) съответства на стойност от 1.87–45 kg NaOH/kg As , съдържащ се в материала.

Температурата на етапа на излужване (4) е в диапазона 100°C – 220°C. Ето защо етапът на излужване (4) трябва да се изпълнява в оборудване, подходящо за такава операция, например, автоклав. Работната база на автоклава(ите) от настоящото изобретение може да бъде партидна или непрекъсната. Самият автоклав може да бъде с различни конструкции, например, хоризонтална или вертикална; независимо от това, при всички такива конструкции автоклавът може да бъде с една или повече бъркалки, с едно или повече отделения, разделени чрез прегради, с ниско и/или високо впръскване на газ.

Освен това, етапът на излужване (4) трябва да се изпълнява с подаване на окисляващ газ (3). Окисляващият газ (3) може да бъде чист кислород, обогатен въздух или въздух. При

настоящото изобретение е установено, че окисляващият газ (3) е за предпочитане въздух, тъй като това позволява по-добро регулиране на редукиционния потенциал на разтвора, за да може разтвореният арсен да остане в зоната на стабилност на арсената. Това улеснява неговото отстраняване като стабилно съединение и дава възможност и за повишаване разтварянето на арсена при същевременно намаляване солубилизациата на медта, златото и среброто.

Свърхналягането на окисляващия газ (3) зависи от целите на метода, които са: отстраняване на арсена от твърдото вещество до окончателна концентрация, по-малка или равна на 0.5%; поддържане на арсена в лугите под формата на арсенат (As^{5+}); и неразтваряне на медта, златото, среброто и/или на други благородни метали. За правилното изпълнение на етапа на излужване (4) от настоящото изобретение свърхналягането трябва да бъде в диапазона 0–100 psig (0–689.5 kPa). Ако се използва въздух, свърхналягането е за предпочитане в диапазона 10–40 psig (68.95–275.8 kPa), по-предпочитано около 20 psig (137.9 kPa).

Пулпът (5), получен от лугата от излужването (2) и твърдия материал (1) на етапа на излужване (4), е за предпочитане да бъде със съдържание на твърдо вещество в диапазона 10–40 тегловни %, като това съотношение твърдо вещество-течност се получава в резултат на комбинацията от налични технологии и нау-хау.

Времето на престой на пулпа в реактора трябва да бъде достатъчно за правилното извършване на химичните реакции. Установено е, че добри резултати от излужването на арсена се получават при времена на престой в диапазона 30–150 минути. При по-продължителни времена на престой в рамките на диапазона, споменат по-горе, нивата на арсена в получения продукт са по-ниски от 0.5%. Това позволява получаването на смеси с материали с високи нива на арсена, при което се получава нов материал с ниво на арсен, което е приемливо за последващите промишлени процеси.

Методът от настоящото изобретение може да се използва за обработка на медни концентрати и всякакъв вид материал с високо съдържание на арсен (1). Това включва материали, като руди, концентрати, циментна мед, филтърни прахове от процеси на топене и/или пържене и/или подобни материали. Методът от настоящото изобретение дава добри резултати при отстраняване на арсена от такива материали с високо съдържание на арсен.

В настоящия документ “добри резултати при отстраняване на арсена” и “ниво на арсен, приемливо за последващите промишлени процеси” означават, че твърдото вещество, получено при метода от изобретението, съдържа най-много 0.5% арсен по сухо тегло.

В зависимост от работните стойности, използвани на етапа на излужване (4) по-горе, е възможно да се получи йон на арсенат (AsO_4^{3-}). Той се разтваря в алкалния разтвор (2), главно благодарение на условията на рН и потенциала на лугата, които позволяват това. рН на пулпа (5), получен като резултат от етапа на излужване (4), е в диапазона 10–14, като редукиционният потенциал на този алкален разтвор е по-висок от -0.5 V в сравнение с SHE.

Методът от настоящото изобретение ефективно отстранява арсена и може и да разтваря и други елементи, като селен и силиций, но не и представляващите интерес елементи, като мед,

сребро и злато.

Във връзка с първия етап на разделяне на твърдото вещество и течността (7), за разделянето на твърдия продукт с ниско съдържание на арсен (8) от алкалната луга с високо съдържание на арсен (9) може да се използва всеки метод за разделяне на твърдо вещество и течност. Най-често използваните техники включват: филтрация, седиментация, избистряне, сгъстяване, центрофугиране, обезводняване и декантация. Изборът на техника за разделяне на твърдото вещество и течността не е от критично значение за успеха на настоящото изобретение.

След като твърдият продукт с ниско съдържание на арсен (8) бъде отделен от матерната луга с високо съдържание на арсен (10), може да се изпълни опционно промиване на твърдия продукт с промивна вода (7) с цел отстраняване на импрегнираната матерна луга в него. И накрая, полученият твърд продукт (9) може да бъде съхранен или транспортиран в друг процес за регенериране на ценните му компоненти.

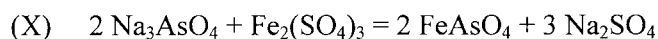
Матерната луга и промивната луга (10), получени на първия етап на разделяне на твърдото вещество и течността (8), трябва да бъдат обработени с цел отстраняване на тяхното съдържание на арсен. Това отстраняване се извършва чрез етап на утаяване на арсена (12). Начинът за утаяване на съдържащия се в лугите арсен, който е за предпочитане под формата на арсенат (AsO_4^{3-}), е да се добавят реагенти (11) за неговото утаяване, след което той се отделя на втория етап на разделяне на твърдото вещество и течността (14). Утаяващите средства (11), използвани на етапа на утаяване на арсена (12), са Ce^{3+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} и комбинацията Fe^{3+} и Ca^{2+} . Има и други реагенти, като Al^{3+} , които също могат да изпълняват функцията на утаяване на арсена.

Когато утаяващото средство (11) е Ce^{3+} , използваният реагент може да бъде цериев хлорид (CeCl_3). Химичната реакция, стояща в основата на това утаяване, е следната:



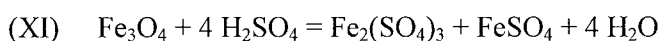
Дозата на CeCl_3 в утаяващия разтвор съответства на стойност от 1.80–7.50 kg Ce/kg As. Условието на извършване на това утаяване са pH за предпочитане 6–12, по-предпочитано 8–10. За предпочитане е стойността на pH да бъде регулирана с H_2SO_4 . Резултатите показват утаяване на арсена по-голямо от 99.16%.

Когато утаяващото средство (11) е Fe^{3+} , използваният реагент може да бъде железен сулфат ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Химичната реакция, стояща в основата на това утаяване, е следната:



Дозата на $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в утаяващия разтвор съответства на стойност от 0.70–8.0 kg Fe^{3+} /kg As. Условието на извършване на това утаяване са pH за предпочитане 6–10, по-предпочитано 7–8. За предпочитане е стойността на pH да бъде регулирана с H_2SO_4 . Резултатите показват утаяване на арсена, по-голямо от 99.31%.

Когато се използва железен сулфат, има възможност за директното му добавяне или предварителното му приготвяне при използване на железен(II, III) оксид и сярна киселина в съответствие със следната химична реакция:



Освен това, железният(II) сулфат може да бъде получен от железен(III) сулфат чрез смесването му с H_2O_2 или друг окислител, сярна киселина и гореща вода:



Освен това, към системата, образувана от железния разтвор и арсената, може да бъде добавено варно мляко за получаването на смесена Fe–Ca–As сол. Ако се използва опцията за утаяване на арсена с желязо и калций, дозите са $0.70\text{--}8.0 \text{ kg Fe}^{3+}/\text{kg As}$ и $0.5\text{--}2.5 \text{ kg Ca}^{2+}/\text{kg As}$. Условието за извършване на това утаяване са рН за предпочитане 6–10, по-предпочитано 7–8. За предпочитане е стойността на рН да бъде регулирана с H_2SO_4 . Резултатите показват утаяване на арсена, по-голямо от 99.09%.

Когато утаяващото средство (11) е Mg^{2+} , използваният реагент може да бъде магнезиев сулфат (MgSO_4). Химичната реакция, стояща в основата на това утаяване, е следната:



Дозата на MgSO_4 в утаяващия разтвор съответства на стойност от $0.45\text{--}1.50 \text{ kg Mg}^{2+}/\text{kg As}$. Условието на извършване на това утаяване са за предпочитане рН в диапазона 7–14, за предпочитане рН в диапазона 8–12 и по-предпочитано рН от около 10. За предпочитане е стойността на рН да бъде регулирана с H_2SO_4 . Резултатите показват утаяване на арсена по-голямо от 71.39%.

По този начин, на втория етап на разделяне на твърдото вещество и течността (14), твърдото арсеново съединение (15) трябва да бъде отделено от алкалната луга (16), която вече не съдържа арсен. Това се извършва по конвенционална техника на разделяне на твърдо вещество и течност, като описаните за първия етап на разделяне на твърдото вещество и течността.

След като от втория етап на разделяне на твърдото вещество и течността (14) бъде получен филтрат, който съответства на алкална луга, несъдържаща арсен (16), се извършва етап на кристализация (17) за кристализация на Na_2SO_4 , разтворен в тази алкална луга. Процесът на кристализация на Na_2SO_4 от тази алкална луга не е от критично значение за успеха на настоящото изобретение, като могат да се използват и конвенционални методи, като изпаряване на постоянен обем (непрекъснато или полу-непрекъснато), периодично изпаряване (кристализация чрез охлаждане или цялостно изпаряване на разтворител) или изпаряване в слънчево езеро.

След като се получи пулп, съставен от Na_2SO_4 кристали (18) и алкална луга, несъдържаща Na_2SO_4 , се изпълнява трети етап на разделяне на твърдото вещество и течността (19) в пулпа (18), получен на етапа на кристализация (17). При този трети етап на разделяне на твърдото вещество и течността (19), се получава твърдо вещество, съставено от Na_2SO_4 кристали (20) и алкална луга (21). Последната може да се използва повторно частично (21a) като излужващ разтвор за излужване (5) на материали с високи нива на арсен (1).

До 100% от алкалния излужващ разтвор, несъдържащ арсен (21), се рециклира с цел използване на етапа на излужване (5). Съгласно посоченото по-горе, етапът на излужване (5) може да бъде конфигуриран така, че да се изпълнява в отворен или затворен контур, като

последният включва рециркулиране на алкална луга от излужването (21).

Трябва да се има предвид, че нивото на арсен в лугата (21b), която не се рециркулира към етапа на излужване (5), може да бъде допълнително понижено чрез вторичен етап, като адсорбция или йонообмен.

5 При друга, еднакво задоволителна конфигурация на метода, дефинирана като Алтернатива 2 и показана на Фигура 2, алкалният пулп от излужването (6) се подлага на начален етап на разделяне на твърдото вещество и течността (8), а фракция от филтратата (10a) се рециклира към етапа на алкално излужване (5) за използване на съдържащия се натриев хидроксид. Другата фракция (10b) (промивка) се изпраща към процеса за утаяване на арсена 10 (12) и втори етап на разделяне на твърдото вещество и течността (14). Новият филтрат (16) се подлага на процес на регенериране на натриевия сулфат чрез кристализация (17) или друг подобен процес. Пулпът (18), получен на етапа на кристализация (17), се подлага на трети етап на разделяне на твърдото вещество и течността (19); филтратът от този последен етап (21) се използва като техническа вода за рецикулация в инсталацията.

15 Критерият за планиране на промивка е базиран на регулиране насищането на натриевия сулфат за предотвратяване на неговата кристализация в реактора за алкално излужване, независимо от това дали процесът се извършва в прекъснат или непрекъснат режим.

При друга, еднакво задоволителна конфигурация на метода, дефиниран като Алтернатива 3 и показан на Фигура 3, алкалният пулп от излужването (6) се подлага на начален етап на разделяне на твърдото вещество и течността (8), а филтратът (10) се изпраща към процеса за утаяване на арсена (12) и втори етап на разделяне на твърдото вещество и течността (14). 20 Фракция (16a) от новия филтрат се рециркулира към етапа на алкално излужване (5), а другата фракция (16b) (промивка) се подлага на процес на регенериране на натриевия сулфат чрез кристализация или друг подобен процес или се изхвърля.

5 Критерият за планиране на промивка е базиран на регулиране насищането на натриевия сулфат за предотвратяване на неговата кристализация в реактора за алкално излужване, независимо от това дали процесът се извършва в прекъснат или непрекъснат режим.

30 Тези описания на метода са приложими и при материали, които съдържат арсен и/или селен. Ако присъства селен, той следва пътя на арсена, доколкото присъства в разтворите. Методите на отстраняване водят до получаването на утайки, както при арсена.

ПРИМЕР 1. Излужване с чист кислород. Изследване на дозата на NaOH и съотношението течност-твърдо вещество.

35 При този пример са показани експерименталните опити, проведени за определяне на дозата на NaOH, необходима за етапа на излужване на меден концентрат със съдържание на мед от 31.6% и на арсен под формата на енаргит от 2.75%. След като дозата, необходима за излужването на арсена, бе получена, бе изследвано влиянието на процента на твърдото вещество в пулпа върху ефективността на екстракцията на арсена. Температурата, времето на престой и свръхналягането на кислорода са поддържани постоянни при всички тези опити.

		Опити						
Променливи	Мерни единици	1	2	3	4	5	6	7
Съотношение течност-твърдо вещество	mL/g	2	2	2	3	4	6	10
Излужващ реагент	***	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Доза на излужващия реагент	kg/kg As	22.2	19.05	7.61	22.2	22.2	22.2	22.2
Температура на излужване	°C	160	160	160	160	160	160	160
Окисляващ газ	***	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂
Свърхналягане на окисляващия газ	Psig kPa	80 551.6	80 551.6	80 551.6	80 551.6	80 551.6	80 551.6	80 551.6
Резултати	Мерни единици							
Отстраняване на арсена	%	98.7	80.7	53.3	96.4	82.8	74.1	47.6

От този пример е направено заключението, че оптималната доза на NaOH е 22.2 kg NaOH/kg As, съдържащ се в медния концентрат. Съотношението течност-твърдо вещество, което дава най-добри резултати при този пример, е между 2/1 и 4/1.

ПРИМЕР 2. Излужване с чист кислород. Изследване на кинетиката на процеса.

5

Този пример показва експерименталните опити, проведени с цел изследване на кинетиката на разтваряне на арсена от медния концентрат, използван и в пример 1. Температурата, съотношението течност-твърдо вещество в пулпа и свърхналягането на кислорода са поддържани постоянни при всички тези опити.

		Опити				
Променливи	Мерни единици	8	9	10	11	12
Арсен в началното твърдо вещество	%	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Излужващ реагент	***	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Температура на излужване	°C	160	160	160	160	160
Време на излужване	Минути	30	60	120	150	180
Окисляващ газ	***	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂
Свърхналягане на окисляващия газ	psig kPa	80 551.6	80 551.6	80 551.6	80 551.6	80 551.6
Резултати	Мерни единици					
Арсен в крайното твърдо вещество	%	0.7	0.5	0.5	0.3	0.2
Отстраняване на арсена	%	75.5	81.5	82.8	88.6	92.6

От този пример е направено заключението, че добри резултати се постигат при време на излужване от 60–180 минути.

ПРИМЕР 3. Изследване на рециклирането.

При тези опити е изследван ефектът на използването на луги, получени при предходните опити (съответно Опити 11 и 12), върху разтварянето на арсена от меден концентрат (съответно Опити 13 и 14). Температурата, времето на престой, съотношението твърдо вещество-течност в пулпа и свърхналягането на кислорода са поддържани постоянни при всички тези опити, а

10

15

концентрацията на натриевия хидроксид е фиксирана при Опити 11 и 12.

Променливи	Мерни единици	Опити	
		13	14
Арсен в началното твърдо вещество	%	2.8	2.8
Съотношение течност-твърдо вещество	mL/g	4	4
Обем на рециклираната матерна луга	%	67	18
Обем на рециклираната промивна луга	%	16	7
Обем на пресния излужващ разтвор	%	17	75
Температура на излужване	°C	160	160
Окисляващ газ	***	O ₂	O ₂
Свърхналягане на окисляващия газ	psig kPa	80 551.6	80 551.6
Резултати	Мерни единици		
Арсен в крайното твърдо вещество	%	0.4	0.4
Отстраняване на арсена	%	86.8	85.2

Този пример показва, че ефективно може да се използва и рециклиран разтвор.

ПРИМЕР 4. Изследване на метода с меден концентрат с различен минералогичен състав и с високо съдържание на арсен.

5

При този пример са показани експерименталните опити, проведени за проверка на ефективността на разтварянето на арсен при метода. Материалът е меден концентрат със съдържание на мед от 19.7% и на арсен под формата на тенантит от 6.11%. Свърхналягането на кислорода е поддържано постоянно при всички тези опити.

Променливи	Мерни единици	Опити		
		15	16	17
Арсен в началното твърдо вещество	%	6.1	6.1	6.1
Съотношение течност-твърдо вещество	mL/g	5	4	4
Излужващ реагент	***	NaOH	NaOH	NaOH
Температура на излужване	°C	160	160	220
Време на излужване	Минути	150	240	240
Окисляващ газ	***	O ₂	O ₂	O ₂
Свърхналягане на окисляващия газ	psig kPa	80 551.6	80 551.6	80 551.6
Резултати	Мерни единици			
Арсен в крайното твърдо вещество	%	3.4	2.8	0.5
Отстраняване на арсена	%	48.8	60.0	92.3

Този пример показва, че методът е ефективен и при материал, който съдържа арсен под формата на тенантит.

10

ПРИМЕР 5. Излужване на медни концентрати с чист кислород. Изследване на разтварянето на мед, злато и сребро.

Опитът при този пример е проведен при неоптимални условия за отстраняване на арсена и разтваряне на медта, златото и среброто; той показва селективността на метода и ниските

стойности на разтваряне на медта, златото и среброто, които могат да се получат.

		Опит
Променливи	Мерни единици	18
Арсен в началното твърдо вещество	%	2.05
Съотношение течност-твърдо вещество	mL/g	4
Излужващ реагент	***	NaOH
Доза на излужващия лиогинт	kg/kg As	22.2
Температура на излужване	°C	160
Време на излужване	минути	150
Окисляващ газ	***	O ₂
Свърхналягане на окисляващия газ	psig kPa	40 275.8
Резултати	Мерни единици	
Отстраняване на арсена	%	82.3
Отстраняване на медта	%	0.05
Отстраняване на златото	%	3.99
Отстраняване на среброто	%	0.31

Този пример показва, че разтварянето на медта е незначително и че разтварянето на златото и среброто е много слабо.

ПРИМЕР 6. Излужване с въздух. Изследване на ефекта на работното налягане.

5

При този пример е изследвано използването като окисляващо средство на въздух, вместо на чист кислород. Използването на чист кислород в промишлен мащаб е свързано със серия от затруднения, които правят метода по-скъп, а инвестициите по-големи, поради необходимостта от по-сложни инсталации и по-фино управление на експлоатацията.

10

При този пример са показани експерименталните опити с меден концентрат със съдържание на мед от 27.6% и на арсен под формата на енаргит от 2.1%.

Той е проведен с цел проверка на ефективността на разтваряне на арсена при променливо работно свърхналягане. При това изследване температурата, времето на престой и съотношението твърдо вещество-течност в пулпа са поддържани постоянни.

		Опити			
Променливи	Мерни единици	19	20	21	22
Арсен в началното твърдо вещество	%	2.1	2.1	2.1	2.1
Съотношение течност-твърдо вещество	mL/g	4	4	4	4
Излужващ реагент	***	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Температура на излужване	°C	160	160	160	160
Окисляващ газ	***	Въздух	Въздух	Въздух	Въздух
Свърхналягане на окисляващия газ	psig kPa	80 551.6	40 275.8	20 137.9	10 68.9
Резултати	Мерни единици				
Арсен в крайното твърдо вещество	%	0.4	0.3	0.2	0.3

Отстраняване на арсена	%	82.8	87.8	91.1	86.0
------------------------	---	------	------	------	------

Този пример показва, че методът работи задоволително в целия изследван диапазон на свръхналягането.

ПРИМЕР 7. Излужване с въздух. Изследване на кинетиката на процеса.

Този пример показва експерименталните опити, проведени с цел изследване на кинетиката на разтваряне на арсен при използване на въздух в качеството на окисляващ газ и на медния концентрат, използван и в пример 5. Температурата, съотношението твърдо вещество-течност в пулпа и свръхналягането на въздуха са поддържани постоянни при всички тези опити.

Променливи	Мерни единици	Опити					
		23	24	25	26	27	28
Арсен в началното твърдо вещество	%	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Съотношение течност-твърдо вещество	mL/g	4	4	4	4	4	4
Излужващ реагент	***	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Температура на излужване	°C	160	160	160	160	160	160
Време на излужване	минути	30	60	90	120	150	180
Окисляващ газ	***	Въздух	Въздух	Въздух	Въздух	Въздух	Въздух
Свръхналягане на окисляващия газ	psig kPa	20 137.9	20 137.9	20 137.9	20 137.9	20 137.9	20 137.9
Резултати	Мерни единици						
Арсен в крайното твърдо вещество	%	0.9	0.5	0.3	0.2	0.2	0.1
Отстраняване на арсена	%	60.4	78.3	84.4	91.2	92.4	95.7

При този пример е направено заключението, че добри резултати се постигат при време на излужване от 60–180 минути при използване на въздух като окисляващ газ.

ПРИМЕР 8. Циментна мед.

Този пример показва опит на разтваряне на арсен от циментна мед, съдържаща 62% Cu, 0.63% Se и 2.40% As под формата на арсенов сулфид (начално твърдо вещество). Целта на този опит е да се провери ефективността на метода при материал, различен от меден концентрат, и при наличието на допълнителен замърсител (Se). Както може да се види, опитът е проведен при следните параметри:

Променливи	Мерни единици	Опит 29
Арсен в началното твърдо вещество	%	2.4
Se в началното твърдо вещество	%	0.6
Cu в началното твърдо вещество	%	62
Съотношение течност-твърдо вещество	mL/g	4
Излужващ реагент	***	NaOH
Температура на излужване	°C	160

Окисляващ газ	***	Въздух
Свърхналягане на окисляващия газ	psig kPa	20 137.9
Резултати	Мерни единици	
Арсен в крайното твърдо вещество	%	0.1
Отстраняване на арсена	%	95.4
Se в крайното твърдо вещество	%	0.05
Отстраняване на селена	%	93.7
Cu в крайното твърдо вещество	%	72.1
Отстраняване на медта	%	0.05

При този пример, при който крайното твърдо вещество съответства на началното твърдо вещество, вече обработено по метода от настоящото изобретение, се показва, че методът ефективно отстранява и арсена, и селена, от циментната мед и че разтварянето на медта е незначително по отношение на селективното излужване на арсена и селена.

5 ПРИМЕР 9. Филтърни прахове от топене.

Този пример показва опит на разтваряне на арсен от филтърен прах от процес на топене на меден концентрат, съдържащ 25.4% Cu и 7.3% As. Целта на този опит е да се провери ефективността на метода при материал, различен от меден концентрат, при който арсенът присъства главно под формата на оксид. Както се вижда, опитът е проведен при следните параметри:

		Опит
Променливи	Мерни единици	30
Арсен в началното твърдо вещество	%	7.3
Съотношение течност-твърдо вещество	mL/g	4
Излужващ реагент	***	NaOH
Температура на излужване	°C	160
Окисляващ газ	***	Въздух
Свърхналягане на окисляващия газ	psig kPa	20 137.9
Резултати	Мерни единици	
Арсен в крайното твърдо вещество	%	0.3
Отстраняване на арсена	%	94.2

Този пример показва, че методът отстранява в задоволителна степен арсена от филтърни прахове от процес на топене.

ПРИМЕР 10. Утаяване на арсен от луги, получени в резултат на отстраняване на арсен от материали.

При утаяване на арсен от алкален разтвор, получен в резултат на отстраняване на арсена от материал, трябва да се проследяват следните променливи: утаяващ реагент, доза на реагента и pH. Регулирането на pH се извършва с NaOH или H₂SO₄. По време на процеса температурата не е регулирана.

		Опит			
Променливи	Мерни единици	31	32	33	34
As в началния разтвор	g/L	2.35	2.35	2.35	2.35
Утаяващ реагент	***	Ce ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺ и Ca ²⁺	Mg ²⁺
Начална температура	°C	25	25	25	25
Резултати					
pH		Отстраняване на арсена			
12		52.89%	36.31%	51.89%	44.20%
11		81.28%	64.15%	95.60%	53.18%
10		99.16%	77.06%	91.13%	71.39%
9		97.73%	97.37%	93.20%	54.09%
8		99.73%	99.31%	99.09%	44.47%
7		91.32%	99.99%	99.99%	32.19%

Този пример показва, че арсенът може ефективно да бъде утаен от алкални луги при използване на различни утаяващи средства.

ПРЕДИМСТВА НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО:

Настоящото изобретение разкрива цялостен метод, който позволява:

- 5 1. Селективно елиминиране на арсен, който се съдържа в медни концентрати и други материали, съдържащи арсен, при незначително разтваряне на медта (по-малко от 0.1%) и при много ниска степен на разтваряне на златото и среброто, като концентратите и другите материали се оставят в състояние, което позволява тяхното използване, без да се нарушават валидните понастоящем екологични разпоредби.
- 10 2. Разтваряне на други замърсители, като селен.
3. Относително бърза кинетика (0.5–2.5 часа) в сравнение с тази при други методи, описани в литературата (4–8 часа).
4. Ефективно утаяване на арсена от луги, получени в резултат на алкално излужване (с ефективност, по-голяма от 99%), под формата на стабилно съединение, което може да бъде
- 15 обезвредено безопасно на разрешени места, под формата на скородит или смесени соли на As⁵⁺, Fe³⁺ и Ca²⁺.

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за отстраняване на арсен от медни концентрати и циментна мед със съдържание на арсен, по-голямо от 0.5% от сухото тегло, или от медни концентрати и циментна мед с високо съдържание на арсен и селен, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че включва:

- 5 – добавяне на медни концентрати и циментна мед в реактор под налягане;
- добавяне в реактора на алкален излужващ разтвор на силна основа, разтворена във вода, като натриев хидроксид (NaOH) или калиев хидроксид (KOH);
- добавяне в реактора на окисляващ газ;
- смесване на горните компоненти в реактора за получаване на хомогенен пулп и
- 10 подлагането му на етап на излужване под налягане, който е селективен към арсен по отношение на другите представляващи интерес елементи, налични в подлежащия на
- обработка материал, като работните условия на етапа на излужване са: температура между 100°C и 220°C, време на престой на пулпа в реактора за излужване между 30 и 150 минути,
- количество на излужващото средство в случай на NaOH между 1.87 и 45.0 kg NaOH/kg As,
- 15 съдържащ се в материала, и свръхналягане на окисляващия газ между 0 и 100 psig (0 и 689.5 kPa), при което разтварянето на медта, присъстваща в материала по време на споменатия етап на излужване, е по-малко от 0.05% от общата мед, разтварянето на златото, присъстващо в материала, е по-малко от 4% от общото злато, а разтварянето на среброто, присъстващо в материала, е по-малко от 0.4% от общото сребро;
- 20 – подлагане на пулпа, получен на етапа на излужване, на първи етап на разделяне на твърдото вещество и течността;
- генериране на мокро твърдо вещество с ниско съдържание на арсен и луга с разтворен арсен в степента му на окисляване +5, под формата на арсенат (AsO_4^{3-}), което улеснява неговото утаяване и обезвреждане по безопасен начин;
- 25 – подлагане на лугата с разтворен арсен на утаяване на арсена с утаяващо средство, избрано от съединения, които осигуряват следните катиони: Ce^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} и комбинация от Fe^{3+} и Ca^{2+} ;
- подлагане на продукта от етапа на утаяване на арсена на втори етап на разделяне на твърдото вещество и течността, при което се получава продукт, съдържащ твърд арсен, и
- 30 несъдържаща арсен алкална луга.

2. Метод за отстраняване на арсен съгласно патентна претенция 1, включващ още:

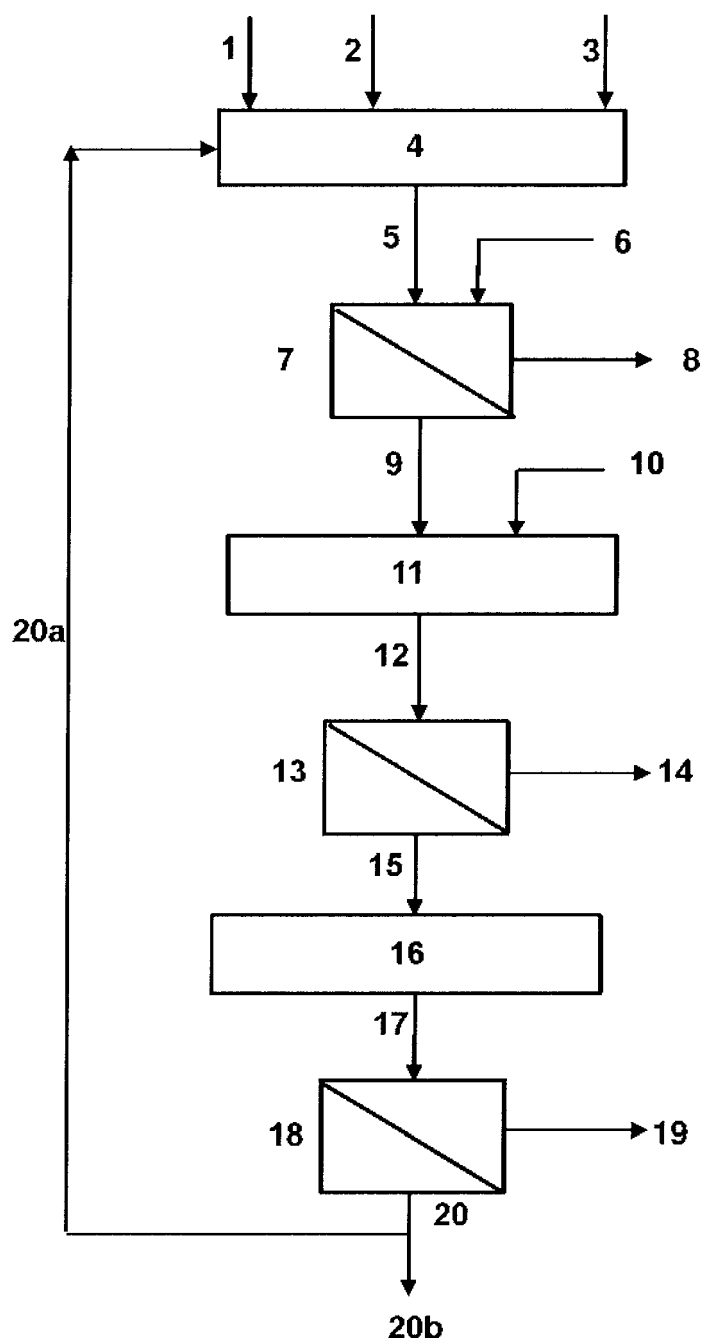
- подлагане на несъдържащата арсен алкална луга на етап на кристализация на натриевия сулфат (Na_2SO_4), при което се получава пулп, съставен от Na_2SO_4 кристали и алкална луга, несъдържаща Na_2SO_4 ;
- 35 – подлагане на продукта от етапа на кристализация на Na_2SO_4 на трети етап на разделяне на твърдото вещество и течността, при което се получава твърдо вещество, съдържащо Na_2SO_4 кристали, и алкална луга.

3. Метод за отстраняване на арсен съгласно патентна претенция 2, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с

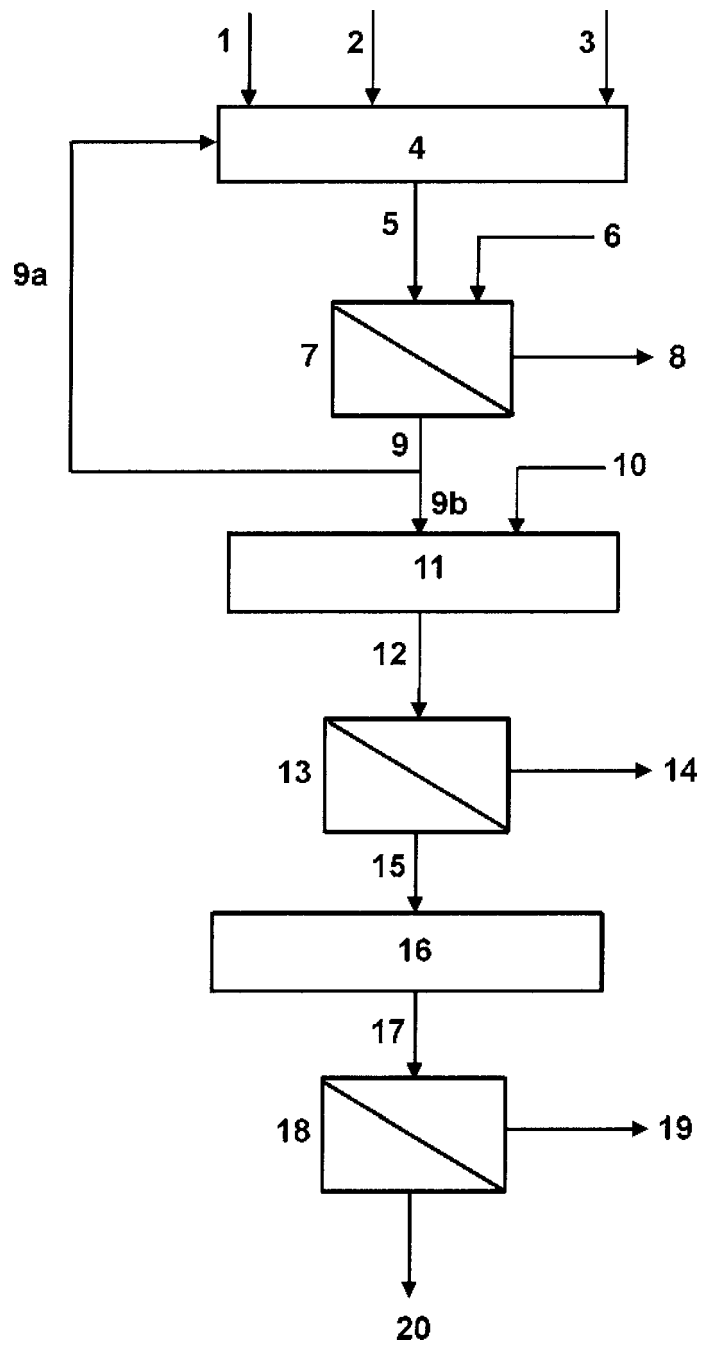
това, че алкалната луга, несъдържаща арсен, от третия етап на разделяне на твърдото вещество и течността може да бъде частично или изцяло рециркулирана като част от излужващия разтвор от етапа на излужване, като лугата, която не е рециркулирана, се подлага на вторични етапи на отстраняване на арсена, като адсорбция или йонообмен, или се използва като техническа вода.

- 5 4. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенция 2, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че фракция на лугата с разтворен арсен от първия етап на разделяне на твърдото вещество и течността, опционно се рециркулира към етапа на алкално излужване, а другата фракция се изпраща към етапа на утаяване на арсена, като алкалната луга, несъдържаща арсен, от третия етап на разделяне на твърдото вещество и течността се използва като техническа вода за рецикулация в инсталацията.
- 10 5. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенция 1, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че фракция на алкалната луга, несъдържаща арсен, от втория етап на разделяне на твърдото вещество и течността опционно се рециркулира към етапа на алкално излужване, а другата фракция се изпраща към етапа на кристализация на Na_2SO_4 или се изпраща към
- 15 хвостохранилище.
6. Метод за отстраняване на арсен съгласно която и да е патентна претенция от 1 до 5, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че съединенията, осигуряващи йоните: Ce^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} и комбинация от Fe^{3+} и Ca^{2+} , са избрани от цериев хлорид (CeCl_3), железен сулфат ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), магнезиев сулфат (MgSO_4) и железен сулфат ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) с добавяне на варно мляко.
- 20 7. Метод за отстраняване на арсен съгласно която и да било патентна претенция от 1 до 6, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че етапът на кристализация на Na_2SO_4 може да включва една от следните техники: изпаряване на постоянен обем (непрекъснато или полунепрекъснато), периодично изпаряване (кристализация чрез охлаждане или цялостно изпаряване на разтворител) или изпаряване в слънчево езеро.
- 25 8. Метод за отстраняване на арсен съгласно патентна претенция 1, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че подлежащият на обработка материал е и с високо съдържание на селен, а етапът на излужване е селективен към разтварянето на арсен и селен по отношение на други представляващи интерес елементи, налични в подлежащия на обработка материал.
9. Метод за отстраняване на арсен съгласно всяка от претенции 1 до 8, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с
- 30 това, че окисляващият газ е избран от: чист кислород, обогатен въздух или въздух, за предпочитане въздух.
10. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенции 1 и 9, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че когато окисляващият газ е въздух, свръхналягането в реактора за излужване е 10–40 psig (68.95–275.8 kPa), за предпочитане 20 psig (137.9 kPa).
- 35 11. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенции 1 до 10, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че реакторът под налягане е автоклав, хоризонтален или вертикален, с една или повече бъркалки, с едно или повече отделения, разделени чрез прегради, с ниско и/или високо впръскване на газ.

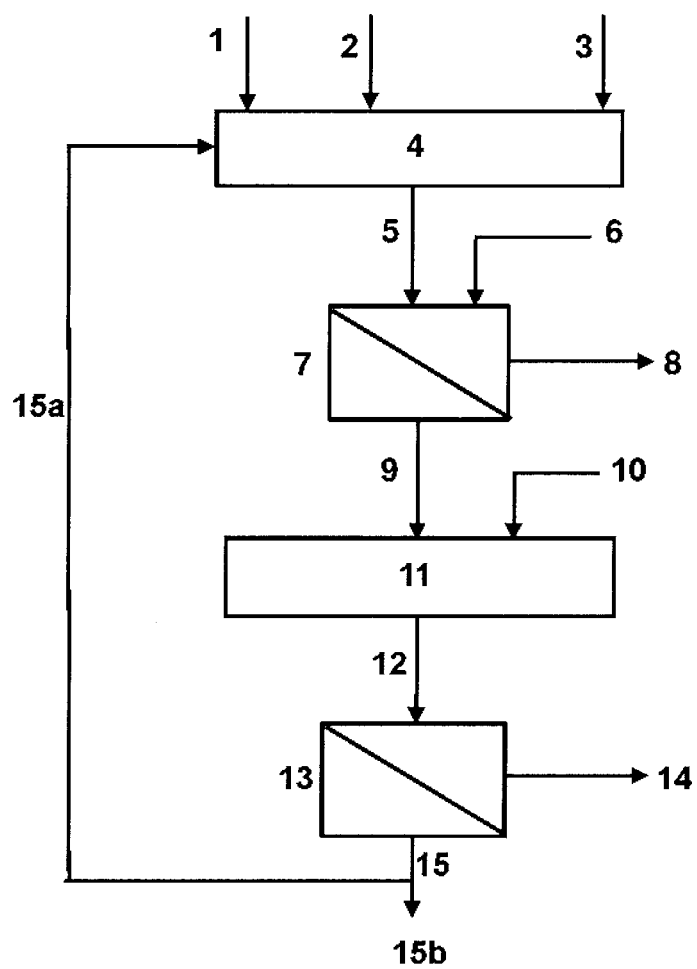
12. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенции от 1 до 11, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че етапът на смесване се извършва чрез рекулпация на материала с алкалния излужващ разтвор и хомогенизиране на пулпа с цел поддържане на процента на твърдото вещество в диапазона 10–40 тегловни %.
- 5 13. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенции от 1 до 12, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че пулпът, получен на етапа на излужване, има рН от 10–14 и редукционен потенциал, по-голям от -0.5 V в сравнение с SHE.
- 10 14. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенции 1 до 13, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че етапите на разделяне на твърдото вещество и течността се извършват чрез: филтрация, седиментация, избистряне, сгъстяване, центрофугиране, обезводняване или декантация.
- 15 15. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенции 1 до 14, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с опционно подлагане на мокрото твърдо вещество с ниско съдържание на арсен, получено на първия етап на разделяне на твърдото вещество от течността на промивка, при което споменатата промивна луга се изпраща към етапа на утаяване на арсена заедно с матерната луга, а промитото твърдо вещество се съхранява или изпраща към процес на регенериране на останалите ценни компоненти в него.
- 20 16. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенции от 6 до 15, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че когато утаяващото средство е CeCl_3 , дозата на средството е $1.80\text{--}7.50\text{ kg Ce}^{3+}/\text{kg As}$ и утаяването се извършва при рН от 6–12, за предпочитане при рН от 8–10, и рН може да бъде регулирано с H_2SO_4 .
- 7 17. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенции от 6 до 15, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че когато утаяващото средство е $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, дозата на средството е $0.70\text{--}8.0\text{ kg Fe}^{3+}/\text{kg As}$ и утаяването се извършва при рН от 6–10, за предпочитане при рН от 7–8, и рН може да бъде регулирано с H_2SO_4 .
- 30 18. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенция 17, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ се добавя директно или е приготвен предварително от железен (II и III) оксид с H_2SO_4 , или от железен сулфат (FeSO_4) с H_2O_2 , H_2SO_4 и гореща вода.
19. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенция 17, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че към утаяващото средство $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ допълнително се добавя варно мляко в доза от $0.50\text{--}2.5\text{ kg Ca}^{2+}/\text{kg As}$.
- 35 20. Метод за отстраняване на арсен съгласно претенции 6 до 15, ХАРАКТЕРИЗИРАЩ СЕ с това, че когато утаяващото средство е MgSO_4 , дозата на средството е $0.45\text{--}1.50\text{ kg Mg}^{2+}/\text{kg As}$ и утаяването се извършва при рН от 7–14, за предпочитане при рН от 8–12 и за предпочитане при рН от около 10, като рН може да бъде регулирано с H_2SO_4 .



ФИГУРА 1



ФИГУРА 2



ФИГУРА 3