



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 96-00998

(22) Data de depozit: 16.05.1996

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.10.1999 BOPI nr. 10/1999

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 60849

(71) Solicitant: INSTITUTUL DE METALE NEFEROASE ȘI RARE IMNR-S.A., BUCUREȘTI, RO;

(73) Titular: INSTITUTUL DE METALE NEFEROASE ȘI RARE IMNR-S.A., BUCUREȘTI, RO;

(72) Inventatori: MICLEA LUCIAN, BUCUREȘTI, RO; PREDICĂ VASILE, BUCUREȘTI, RO; PARPARITA
ADRIAN, BUCUREȘTI, RO; TANASE DUMITRU, BUCUREȘTI, RO; DUMITRESCU
DANIELA, BUCUREȘTI, RO;

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE RECUPERARE A ARSENULUI DIN
APELE DE SPĂLARE A GAZELOR**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de separare și recuperare a arsenului din apele de spălare a gazelor, de la fabricile de acid sulfuric, realizat prin mai multe faze hidrometalurgice, în care aceste ape reziduale sunt tratate cu o soluție de sulfură de sodiu, la temperaturi între 20 și 40°C, precipitatul de sulfură de arsen, format, fiind tratat cu o soluție de sulfat de cupru, la temperaturi de peste 70°C, iar după răcire sub 30°C, se separă un amestec de sulfuri de cupru și trioxid de arsen, care se repulpează în continuare într-o soluție de sulfat de cupru, barbotându-se aer oxigen, la temperaturi de peste 70°C, pentru solubilizarea și oxidarea arsenului la As^{5+} , iar după separarea sulfurii de cupru, soluția se supune barbotării cu dioxid de sulf sau cu gaze folosite la fabricarea acidului sulfuric, la temperaturi între 20 și 30°C, pentru reducerea As^{5+} la As^{3+} și cristalizarea trioxidului de arsen, care este filtrat, spălat și uscat, ca produs finit.

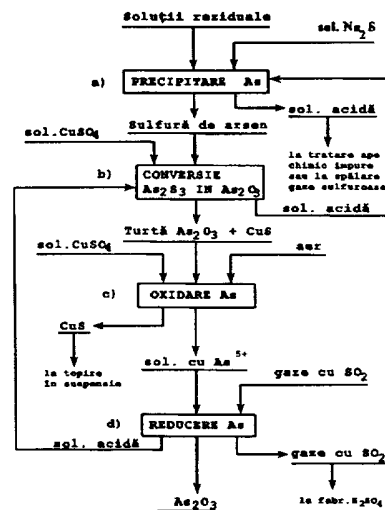


Fig. 1

Revendicări: 2
Figuri: 1

RO 115068 B1

Invenția se referă la un procedeu hidrometalurgic de separare și recuperare a arsenului din apele de spălare a gazelor de la fabricile de acid sulfuric, sub formă de trioxid de arsen de puritate ridicată.

Este cunoscut procedeu actual de eliminare a arsenului din apele de spălare a gazelor de la fabricile de acid sulfuric, prin precipitarea acestuia cu lapte de var, sub formă de arseniat de calciu care se haldează. Procedeu prezintă dezavantajul că arsenul nu este recuperat, deși trioxidul de arsen este un produs cu o valoare economică ridicată, precum și pericolul poluării mediului, fiind cunoscut faptul că arseniatul de calciu nu este complet insolubil.

De asemenea, se cunoaște un procedeu de separare a arsenului din soluții de acid sulfuric sub formă de sulfură de arsen, prin precipitare cu Na_2S sau H_2S ; (rev. *Metalurgia* nr. 8/1988).

Se cunosc, de asemenea, procedee de obținere a trioxidului de arsen prin precipitare cu var stins, clorură ferică și cărbune activ, a sărurilor de arsen din soluție, și prăjirea volatilizantă a masei solide cu conținut de sulfură de arsen sau arseniat de calciu, la circa 800°C , urmată de condensarea prin răcire a trioxidului de As; (**RO 60849**). Dezavantajele principale ale acestor procedee constau în riscul foarte mare de poluare a atmosferei, trioxidul de arsen fiind un compus toxic, precum și obținerea unui material cu puritate scăzută (90...95% As_2O_3) care necesită rafinare ulterioară prin volatilizare - condensare, proces laborios, consumator de energie și riscant din punct de vedere al poluării.

Problema care apare, în cazul recuperării arsenului din apele reziduale de spălare a gazelor de la fabricile de acid sulfuric, constă în găsirea unui procedeu simplu și cât mai economic, de recuperare a arsenului sub formă de trioxid de arsen cu puritate ridicată.

Procedeu conform invenției rezolvă această problemă printr-o tratare, într-o primă fază, a apelor reziduale cu arsen cu o soluție de sulfură de sodiu, la temperaturi între 20°C și 40°C , tratarea, într-o a doua fază, a precipitatului de sulfuri de As format cu o soluție de sulfat de cupru, la temperatură de peste 70°C , iar după răcire sub 30°C , separarea, într-o a treia fază, a amestecului de sulfură de Cu și trioxid de As și repulparea ei într-o soluție de sulfat de Cu cu barbotare de aer sau oxigen, la temperatură de peste 70°C , pentru solubilizarea și oxidarea As^{5+} , iar după separarea sulfurii de Cu, într-o a patra fază, soluția se supune barbotării cu dioxid de sulf sau cu gaze folosite la fabricarea acidului sulfuric, la temperaturi între 20°C și 30°C , pentru reducerea As^{5+} , la As^{3+} și cristalizarea trioxidului de As, care este filtrat și uscat ca produs finit.

Procedeu de recuperare a arsenului, conform invenției, prezintă următoarele avantaje.

- permite obținerea de trioxid de arsen de puritate ridicată (99,90%) care nu necesită rafinare ulterioară;

- este în totalitate hidrometalurgic și asigură condiții de lucru foarte bune, fără a exista pericolul contaminării personalului din exploatare și întreținere, cu As_2O_3 toxic;
- necesită utilaje de construcție simplă, (vase cu agitator, decantoare, filtre presă și centrifuge, pompe centrifugale);

- permite eliminarea conținutului de arsen din apele de spălare a gazelor de la fabricarea acidului sulfuric fără a genera produse secundare care, prin depozitare, ar putea polua mediul înconjurător;

- poate fi integrat în fluxul tehnologic al fabricilor de acid sulfuric.

Invenția este prezentată în continuare, în legătură și cu figura care reprezintă

RO 115068 B1

fluxul tehnologic al procedeului conform invenției.	50
Procedeul de recuperare a arsenului din apele reziduale conform invenției, cuprinde următoarele faze:	
1. Precipitarea arsenului ca As_2S_3 din apele de spălare a gazelor de la fabricarea acidului sulfuric în flux continuu, cu soluție de sulfură de sodiu, care se dozează astfel, încât potențialul de oxido - reducere al soluției, considerat ca parametru de lucru, să fie menținut între 0 și 50 mV, procesul având loc sub agitare la temperaturi între 20 și 40°C;	55
2. Tratarea precipitatului de sulfură de arsen, obținut după filtrarea cu soluție de sulfat de cupru, la temperaturi de peste 70°C, când are loc trecerea arsenului în soluție, în scopul cristalizării trioxidului de arsen și separarea unui amestec de As_2O_3 și CuS; soluția rămasă se recirculă la faza 1;	60
3. Tratarea amestecului de la pct. 2 cu o soluție de sulfat de cupru la temperaturi de peste 70°C și barbotare de aer sau oxigen, când are loc solubilizarea totală a arsenului și oxidarea acestuia la As^{5+} , urmată de separarea unui precipitat de sulfură de cupru care poate fi prelucrat în amestec cu concentratele cuproase la topirea în suspensie;	65
4. Reducerea arsenului din soluția rezultată la pct.2 prin barbotare de SO_2 sau gaze cu 7...8% SO_2 utilizate la fabricarea acidului sulfuric, la temperaturi între 20 și 30°C, când are loc cristalizarea trioxidului de arsen care este filtrat, spălat și uscat ca produs finit; gazele rezultate se pot recircula la fabricarea acidului sulfuric, iar soluția acidă se recirculă la etapa de la pct.2.	70
Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției conform fluxului tehnologic prezentat în figură.	
Exemplul 1. Dintr-o soluție rezultată la spălarea gazelor de la fabricarea acidului sulfuric, care conține 5,3g/l As; 1,4g/l Fe și 35,5g/l H_2SO_4 se precipită arsenul sub formă de sulfură de arsen cu o soluție cu 100g/l Na_2S în exces de 50% față de necesarul stoechiometric. Soluția acidă reziduală ce conține 0,1...0,2g/l As; 1,1 g/l Fe și 16,5g/l H_2SO_4 , se recirculă la spălarea gazelor sau se prelucurează în continuare pe linia tratării apelor chimic impure. Precipitatul de sulfură de arsen care are un conținut de 26% As și 40,5%S se repulpează într-o soluție de sulfat de cupru cu 35g/l Cu, timp de 2h la 70°C, apoi pulpa se răcește sub 25°C, se filtrează, soluția recirculându-se la faza de precipitate a arsenului cu sulfură de sodiu. Amestecul de sulfuri de arsen și sulfură de cupru format este tratat în continuare, prin repulpare într-o soluție cu 35g/l Cu, cu barbotare de aer timp de 10 h la 70°C. După filtrare s-a obținut un precipitat de sulfură de cupru cu 53% Cu; 43% S; 1,25% As, care poate fi prelucrat în amestec cu concentrate cuproase, la topirea în suspensie, și o soluție în care se barbotează SO_2 la 20°C timp de 6h, în scopul reducerii arsenului și cristalizării trioxidului de arsen. Soluția limpede se recirculă la faza de conversie a sulfurii de arsen, iar trioxidul de arsen format este centrifugat, spălat și uscat ca produs finit.	75 80 85 90
Randamentul global de recuperare a arsenului este de 94% iar trioxidul de arsen are o puritate de 99,9%.	
Exemplul 2. Se procedează ca în exemplul 1, cu deosebirea că dozarea soluției de sulfură de sodiu se face în flux continuu, astfel încât potențialul de oxido - reducere al soluției să fie menținut între 0...50mV. La aceste valori ale potențialului, excesul de sulfură de sodiu este de cca. 50%, iar randamentul de precipitare a arsenului este de peste 95%.	95

RO 115068 B1

Revendicări

- 100 1. Procedeu de recuperare a arsenului din apele de spălare a gazelor de la
fabricile de acid sulfuric, **caracterizat prin aceea că**, în scopul separării și valorificării
arsenului, aceste ape reziduale sunt tratate cu o soluție de sulfură de sodiu, în exces
cu circa 50% față de necesarul stoechiometric, la temperaturi între 20 și 40°C,
105 precipitatul de sulfură de arsen este tratat cu o soluție de sulfat de cupru la tempe-
raturi de peste 70°C, iar după răcire sub 30°C, se separă un amestec de sulfură de
cupru și trioxid de arsen, care se repulpează în continuare într-o soluție de sulfat de
cupru, barbotându-se aer sau oxigen, la temperaturi de peste 70°C, când are loc
solubilizarea și oxidarea arsenului, iar după separarea sulfurii de cupru, soluția se
110 supune barbotării cu dioxid de sulf sau cu gaze folosite la fabricarea acidului sulfuric
la temperaturi între 20 și 30°C, când are loc reducerea As^{5+} la As^{3+} și cristalizarea
trioxidului de arsen care este filtrat, spălat și uscat ca produs finit.
2. Procedeu de recuperare a arsenului, conform revendicării 1, **caracterizat
prin aceea că**, în scopul precipitării arsenului sub formă de sulfură de arsen cu un
randament cât mai mare și cu un exces de sulfuri de sodiu cât mai mic, dozarea solu-
115 ției de sulfură de sodiu se face în flux continuu, astfel încât potențialul de oxido - redu-
cere al soluției, considerat ca parametru de lucru, să fie menținut între 0 și 50mV.

Președintele comisiei de invenții: **ing. Anghel Radu**

Examinator: **ing. Arghirescu Marius**

