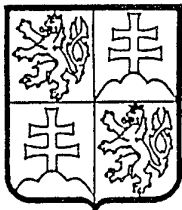


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 055

(21) Číslo přihlášky : 2121-90.Q

(22) Přihlášeno : 27 04 90

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 02 F 1/58

C 01 G 28/00

(40) Zveřejněno : 15 01 92

(47) Uděleno : 22 01 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(73) Majitel patentu : TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH,
KOŠICE

(72) Původce vynálezu : VIRČÍKOVÁ EDITA ing. CSc.,
REITZNEROVÁ EVA ing. CSc.,
JAVORKA JOZEF ing.,
BOBOK LUDOVÍT ing. CSc., KOŠICE,
FEDOR JAROSLAV ing., JAKLOVCE

(54) Název vynálezu : Spôsob odstraňovania arzénu zo sulfidicko-alkalických
roztokov

(57) Anotace :

Sulfidicko-alkalický roztok sa oxiduje peroxidom vodíka, pričom sa oxiduje trojmocný arzén na päťmocný a síra na síran sodný. Po okyslení roztoku zriedenou kyselinou sírovou sa do roztoku pridáva oxid vápenatý, čím sa odstráni arzén vo forme nerozpustného deponovateľného arzeničnanu vápenatého. Dočistenie roztoku od arzénu sa robí prídavkom síranu železnatého na deponovateľný arzeničnan železnatý. Konečný roztok síranu sodného sa odparí, vysuší a získa sa predajný kryštalický síran sodný. Tento je možné redukovať na sulfid sodný, ktorý je možný použiť opät na lúhovanie odpadov s obsahom arzénu.

Vynález spadá do oboru chemických technológií spracovávajúcich odpadné roztoky. Rieši sa spôsob spracovania toxického roztoku z hydrometalurgického spracovania odpadov a medziproduktov s obsahom arzénu. Účelom vynálezu je spracovať alkalicko-sulfidický roztok na deponovateľnú zlúčeninu a síran sodný. Uvedeného účelu sa dosiahne upravením roztoku oxidáciou a okyslením a následným zrážaním oxidom vápenatým.

Doteraz sa vyššie uvedené sulfidicko-alkalické roztoky po selektívnom lúhovaní odpadov a medziproduktov spracovávajú na sanitárnu formu elektrolytom s obsahom síranu zinočnatého. Po odstránení síry vo forme sulfidu zinočnatého sa získa sulfid arzénu, pričom v druhom stupni sa roztok zmieša s roztokom zelenej skalice a arzén sa odstraňuje vápenným mliekom na nerozpustný arzeničnan vápenatý. Druhou metódou je čistenie roztokov kyselinou fosforečnou a odstránenie arzénu vo forme tioarzeničnanu a tioarzenitanu sodíka. Konečným krokom je opäť odstránenie arzénu vo forme arzeničnanu vápenatého.

Pri rozklade priemyselných sulfidicko-alkalických roztokov kyselinami značná časť arzénu v roztoku vo forme oxiatioarzeničnanu sodného, ktorý sa ďalej rozkladá.

Pri všetkých doteraz známych metódach je možnosť tvorby sírovodíka. Pri konečnom kroku odstraňovania arzénu prídavkom vápna sa dosahujú koncentrácie arzénu v odpadnom roztoku od 0,2 do 2 g.l⁻¹.

Vyššie uvedené nedostatky sa odstránia spôsobom spracovania sulfidicko-alkalického roztoku podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sulfidicko-alkalický roztok o koncentrácii 0,1 až 20 g.l⁻¹ arzénu, 2 až 30 g.l⁻¹ síry a 0,1 až 50 g.l⁻¹ sodíka sa oxiduje peroxidom vodíka za účelom oxidácie síry na síran a oxidácie trojmocného arzénu na päťmocný arzén, okyslí sa zriedenou kyselinou sírovou na hodnotu pH = 1,5-4. Prídavkom oxidu vápenatého s 2 až 6násobným prebytkom stechiometrického množstva vápnika vzhľadom na obsah síry sa počas doby 60 min pri teplote 70 až 100 °C odstráni arzén z roztoku zrážaním až na deponovateľnú, sanitárnu formu arzeničnanu vápenatého a hydroxidu vápenatého. Roztok s obsahom síranu sodného o koncentrácii arzénu menej ako 2 mg.l⁻¹ sa dočistí prídavkom síranu železnatého. Železo sa odstráni vo forme hydroxidu železitého a roztok o koncentrácii menej ako 0,6 mg.l⁻¹ arzénu sa odparí a vysuší, čímž sa získa predajný kryštalický síran sodný, ktorý je možné tepelnou úpravou v redukčných podmienkach previesť opäť na sulfid sodný.

Výhodou podľa vynálezu je spracovanie sulfidicko-alkalických roztokov po hydrometalurgickom spracovaní úletov z výroby medi tým, že sa z roztoku odstráni arzén pod koncentráciu 0,6 mg.l⁻¹ bez možnosti vzniku jedovatej sírovodíka. Navrhovaným postupom sa získa deponovateľná forma arzeničnanu vápenatého a predajný produkt síran sodný.

Spôsob podľa vynálezu je popísaný v príkladoch.

Príklad 1

Sulfidicko-alkalický roztok po lúhovaní úletov z výroby medi o koncentrácii 1,72 g.l⁻¹ arzénu, 10,22 g.l⁻¹ sodíka a 4,84 g.l⁻¹ síry, hodnote pH = 8,71 sa oxidoval peroxidom vodíka na hodnotu pH = 6,5. Okyslením roztoku kyselinou sírovou na hodnotu pH = 2,5 a zrážaním oxidom vápenatým v 4násobnom prebytku vápnika vzhľadom na obsah arzénu počas doby 60 min. pri teplote 90 °C, sa odstráni arzén do deponovateľnej zlúčeniny arzeničnanu vápenatého s prebytkom hydroxidu vápenatého s obsahom 23 % hmotnosti arzénu a 22,05 % hmotnosti vápnika. Roztok po odstránení arzénu obsahuje síran sodný o koncentrácii 7,66 g.l⁻¹ síry, 11,55 g.l⁻¹ sodíka a menej ako

2 mg.l⁻¹ arzénu. Odparením roztoku sa získa kryštalický síran sodný. Tento sa podrobil tepelnej úprave pri teplote 850 °C pri redukčných podmienkach a získal sa sulfid sodný, ktorý sa použil späť na lúhovanie arzénu z roztokov.

Príklad 2

Sulfidicko-alkalický roztok po lúhovaní úletov z výroby medi o koncentrácii 2,46 g.l⁻¹ arzénu, 10,44 g.l⁻¹ sodíka a 4,96 g.l⁻¹ síry, hodnote pH = 10,08 sa oxidoval peroxidom vodíka na hodnotu pH = 9,27. Okyslením roztoku kyselinou sírovou na hodnotu pH = 2,5 a zrážaním oxidom vápenatým v 4násobnom prebytku stechiometrického množstva vápnika vzhľadom na obsah arzénu počas doby 60 min pri teplote 90 °C, sa odstráni arzén do deponovateľnej zlúčeniny arzeničnanu vápenatého s prebytkom hydroxidu vápenatého s obsahom 18,65 % hmotnosti arzénu a 24,75 % hmotnosti vápnika. Roztok po odstránení arzénu obsahuje síran sodný o koncentrácii 7,24 g.l⁻¹ síry, 12,50 g.l⁻¹ sodíka a menej ako 2 mg.l⁻¹ arzénu. Na jemné dočistenie síranu sodného sa použije síran železnatý. Železo sa z roztoku odstráni vo forme hydroxidu železitého, koncentrácia arzénu klesne pod 0,6 mg.l⁻¹ odparením a kryštalizáciou roztoku sa získa kryštalický síran sodný. Síran sodný sa spracoval podobne, ako je to uvedené v príklade 1.

Príklad 3

Sulfidicko-alkalický roztok po lúhovaní úletov z výroby medi o koncentrácii 5,12 g.l⁻¹ arzénu, 9,72 g.l⁻¹ síry a 21,88 g.l⁻¹ sodíka, hodnote pH = 12,0 sa oxidoval peroxidom vodíka na hodnotu pH = 10. Okyslením roztoku kyselinou sírovou na hodnotu pH = 2,5 a zrážaním oxidom vápenatým so 4násobným prebytkom stechiometrického množstva vápnika vzhľadom na obsah arzénu počas doby 60 min pri teplote 90 °C, sa odstráni arzén do deponovateľnej zlúčeniny vyššie popísaného zloženia s obsahom 15,62 % hmotnosti arzénu a 26,3 % hmotnosti vápnika. Roztok po odstránení arzénu obsahuje síran sodný o koncentrácii 14,14 g.l⁻¹ síry, 25,6 g.l⁻¹ sodíka a menej ako 1,5 mg.l⁻¹ arzénu. Neutralizáciou roztoku kyselinou sírovou na hodnotu pH = 7, odparením a sušením sa získa kryštalický síran sodný o zložení 31,10 % hmotnosti sodíka, 21 % hmotnosti síry, 0,29 % hmotnosti vápnika a 0,015 % hmotnosti arzénu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Spôsob odstraňovania arzénu zo sulfidicko-alkalických roztokov z hydrometalurgického spracovania úletov z výroby medi, vyznačený tým, že sa na roztok pôsobí peroxidom vodíka a po oxidácii sa kyselinou sírovou upraví pH roztoku na hodnotu 1,5 až 4 na okyslený roztok sa pôsobí oxidom vápenatým v 2 až 6 násobnom prebytku stechiometrického množstva vápnika vzhľadom na obsah arzénu počas doby 60 minút pri teplote 90 °C, zrazenina arzeničnanu vápenatého sa odfiltruje, vysuší a deponuje, roztok s obsahom arzénu menej ako 2 mg.l⁻¹ sa dočistí prídavkom síranu železnatého, po odfiltrovaní hydroxidu železitého sa roztok o koncentrácii menej ako 0,5 mg.l⁻¹ arzénu odparí, vysuší a získa sa kryštalický síran sodný, ktorý sa tepelnou úpravou pri teplote 800 až 950 °C v redukčných podmienkach dá previesť späť na sulfid sodný.