

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238448**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430604**

(22) Data zgłoszenia: **15.07.2019**

(51) Int. Cl.

B01J 20/34 (2006.01)

C01B 19/00 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01)

(54)

Sposób zagospodarowania zużytych sorbentów selenowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.01.2021 BUP 02/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

23.08.2021 WUP 21/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

PIOTR RADOMSKI, Kraków, PL
ZBIGNIEW WZOREK, Niepołomice, PL
BARTOSZ CZUCZKO, Łętownia, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Andrzej Stachowski

PL 238448 B1

Opis wynalazku

DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku jest sposób zagospodarowania (utyliczacji) zużytych sorbentów selenowych z filtrów i płuczek selenowych, stosowanych do oczyszczania przemysłowych gazów odlotowych zawierających pary rtęci, zwłaszcza w zakładach przetwarzających rudy miedzi oraz w zakładach przetwarzających zużyte świetlówki i lampy rtęciowe.

Po chemicznej obróbce zużytych sorbentów selenowych sposobem według wynalazku, otrzymuje się stabilny odpad rtęciowy w postaci selenku rtęci, który można bezpiecznie składować oraz selen amorficzny (czerwony) o czystości ponad 90% mas., z możliwością dalszego zagospodarowania go.

STAN TECHNIKI

Selenek rtęci powstaje w wyniku reakcji rtęci z selenem. Wynika to z wysokiego powinowactwa rtęci do selenu oraz tworzonych przez nie silnych i trwałych połączeń, wykazujących bardzo niską rozpuszczalność w wodzie i dużą odporność chemiczną. Czyni to otrzymany związek trwałym chemicznie, a tak związana rtęć nie ulega emisji do środowiska.

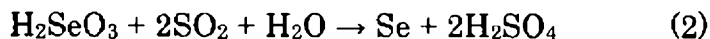
Powyższa reakcja wykorzystywana jest do usuwania par rtęci z gazów zawierających SO₂, które powstają głównie podczas prażenia rudy miedzi i które są wykorzystywane do produkcji kwasu siarkowego(VI). Gazy te muszą zostać oczyszczone z par rtęci, aby uniknąć zanieczyszczenia wytwarzanego kwasu siarkowego siarczanem(VI) rtęci, tworzącym się w wyniku reakcji tego kwasu z parami rtęci.

Z praktyki przemysłowej znane są dwie metody usuwania par rtęci z gazów przy zastosowaniu selenu – metoda sucha oraz mokra. Zastosowanie danej metody jest uzależnione od zawartości rtęci w oczyszczanych gazach.

Metoda sucha usuwania par rtęci polega na zastosowaniu filtrów selenowych, które zawierają wkład z porowatego materiału, zwykle ceramicznego, nasyanego roztworem zawierającym dwutlenek selenu lub kwas selenowy(IV) i następnie suszonego. Selen amorficzny powstaje w porowatym wkładzie w toku pracy filtra z gazami zawierającymi tlenki siarki:



lub



Równocześnie, gdy gazy przepuszczane przez filtr zawierają pary rtęci, następuje jej absorpcja poprzez reakcję z wytworzonym wcześniej selenem. Filtry selenowe pracują do temperatury około 110°C, gdyż powyżej tej temperatury może następować odparowanie selenu, skutkiem czego jest spadek wydajność filtrów.

Poza tym filtry selenowe pracują w sposób okresowy, do osiągnięcia zawartości rtęci w zakresie 10–15% masy wkładu filtra. Powyżej tej zawartości następuje dość znaczny spadek wydajności filtracyjnej. Takie zużyte wkłady poddaje się regeneracji, podczas której przereagowany selen (związany w postaci selenku rtęci) oraz wolny, niezwiązany selen amorficzny (który nie uległ reakcji z parami rtęci), zostają usunięte z porowatego nośnika i zastąpione nowym sorbentem (tj. dwutlenkiem selenu lub kwasem selenowym(IV), z których podczas pracy filtra powstaje selen amorficzny zgodnie z zapisem reakcji 1 i 2).

Wydajność filtrów selenowych sięga 99% przy czym metoda ta jest stosowana do gazów o niskiej zawartości par rtęci (do kilku mgHg/m³ gazów).

W metodzie mokrej do usuwania par rtęci z gazów wykorzystywany jest skrubler selenowy, w którym selen czerwony (amorficzny) jest zdyspergowany w roztworze kwasu siarkowego(VI). Zawiesina selenu i kwasu siarkowego(VI) poddawana jest recyrkulacji z uzupełnianiem ubytku wolnego selenu. Rtęć w procesie usuwana jest z gazów poprzez wytrącanie selenku rtęci w postaci osadu.

Płuczki selenowe charakteryzują się wydajnością na poziomie 90% i są stosowane do oczyszczania gazów o wysokiej zawartości rtęci (nawet do kilkudziesięciu mgHg/m³ gazów).

Obowiązujące przepisy zalecają składować zużyty sorbent z filtrów i skrublerów selenowych jako odpad niebezpieczny, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 23 września 2016 r. w sprawie szczegółowych warunków uznania odpadów niebezpiecznych za odpady inne niż niebezpieczne (Dz.U. 2016 poz. 1601).

Odpad ten zawiera do 45% mas. s.m. rtęci związanej w postaci selenku rtęci oraz około 30% mas. s.m. wolnego, nieprzereagowanego selenu amorficznego, a poza tym inne składniki w niewielkiej

ilości, jak jod, żelazo, miedź, srebro, arsen (łącznie do kilku procent), które mogą występować w oczyszczanych gazach i w toku procesu mogą ulegać absorpcji.

W zależności od zakładu generującego, odpad ten występuje pod kodami: 06 04 04* (odpady zawierające rtęć) lub 10 06 07* (szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych).

W warunkach krajowych odpad w postaci zużytych sorbentów selenowych, pochodzący zarówno z regeneracji filtrów jak i skruberów selenowych (odpady te zwykle są łączone) nie jest przetwarzany a jedynie składowany w pojemnikach w postaci szlamu zawierającego nawet powyżej 40% mas. wody, jako stabilny odpad rtęciowy, który oprócz składnika głównego (selenek rtęci) zawiera także wolny, nie-przereagowany selen amorficzny, oraz w niewielkiej ilości inne składniki jak jod, żelazo, miedź, srebro, arsen. W bazach literatury fachowej i patentowej patentowych RP nie natrafiono na rozwiązania dotyczące zagospodarowania zużytych (odpadowych) sorbentów selenowych z filtrów i płuczek selenowych, stosowanych do oczyszczania przemysłowych gazów zawierających pary rtęci, w celu pozyskania selenu czerwonego (amorficznego).

ISTOTA WYNAŁAZKU

Zgodnie z wynalazkiem, sposób zagospodarowania (utylicacji) zużytych sorbentów selenowych z filtrów i płuczek selenowych, stanowiących odpad w postaci szlamu zawierającego selenek rtęci i wolny, nie związany chemicznie selen, charakteryzuje się tym, że w znany sposób oznacza się w szlamie zużytych sorbentów selenowych średnią zawartość suchej masy odpadu i średnią zawartość wolnego selenu, sporządza się wodną zawiesinę zużytych sorbentów selenowych z filtrów i płuczek selenowych, do której wprowadza się cyjanek potasu lub sodu w postaci soli lub wodnego roztworu o stężeniu 20% mas., z nadmiarem cyjanku względem zawartości wolnego selenu w zużytym sorbencie, wynoszącym do 5% ponad ilość stechiometryczną w stosunku do wolnego selenu, zachowując w mieszaninie stosunek masowy wody do odpadu przeliczonego na suchą masę nie większy od 5 : 1, po czym miesza się całość przez 10 do 30 min., w temperaturze 20–70°C, a korzystnie 20–55°C, i łączy się wolny selen, przeprowadzając go w kompleks cyjankowo-selenowy. Mieszaninę filtruje się, a oddzieloną fazę stałą przemywa wodą do ustąpienia jonów cyjankowych, po czym fazę stałą którą stanowi stabilny selenek rtęci kieruje się do składowania, a do filtratu dodaje się stężony kwas solny w ilości potrzebnej do osiągnięcia pH roztworu 2–4, a korzystnie 2, miesza całość przez czas do 30 min., korzystnie utrzymując temperaturę w zakresie 20–40°C, po czym wytrącony osad selenu czerwonego oddziela przez filtrację i przemywa wodą do ustąpienia jonów chlorkowych, a następnie kieruje do wykorzystania, zwłaszcza wytwarzania nowych sorbentów selenowych dla filtrów i płuczek selenowych. Filtrat pozostały po oddzieleniu selenu czerwonego podgrzewa się, korzystnie do wrzenia i wydziela cyjanowodor, który adsorbuje się w wodnym roztworze wodorotlenku potasu lub sodu o stężeniu 10–15% mas., a tak otrzymaną sól cyjankową zwraca się do ługowania wolnego selenu ze zużytych sorbentów selenowych, a z roztworu pozostałego po wydzieleniu cyjanowodoru odzyskuje się chlorek potasu lub sodu.

Korzystnie do ługowania selenu stosuje się wodny roztwór cyjanku potasu lub sodu o stężeniu 10–15% mas.

Korzystnie osad selenu czerwonego suszy się w temperaturze do 40°C bez dostępu powietrza.

Korzystnie przed ługowaniem selenu, ze zużytego sorbentu selenowego wymywa się rozpuszczalne związki miedzi przez przemycie wodą w temperaturze do 30°C w stosunku masowym wody do wilgotnego odpadu (zużytego sorbentu) 2:1 i oddzielenie przez filtrację fazy ciekłej zawierającej związki miedzi, którą kieruje się do zatężenia.

Praktyczne aspekty realizacji sposobu, przydatne do właściwego rozumienia istoty wynalazku, przedstawiono poniżej.

Wynalazek obejmuje sposób otrzymywania selenu czerwonego (amorficznego) z odpadowego sorbentu, pochodzącego z filtrów oraz płuczek selenowych stosowanych przy usuwaniu par rtęci, charakteryzującego się wysoką zawartością wilgoci (około 40% mas.) oraz wolnego selenu (około 30% mas. s.m.), nie związanego w postaci selenku rtęci. Selenek rtęci jest trwały chemicznie oraz praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. Z odpadu można w pierwszej kolejności wydzielić ewentualne związki miedzi (stanowi to etap opcjonalny wynalazku) a następnie wolny selen na drodze dwuetapowego ługowania. Związki miedzi (głównie CuSO_4) występują w odpadowym sorbencie otrzymanym ze skruberów i filtrów selenowych, stosowanych przy oczyszczaniu gazów z par rtęci w procesach przetwórstwa rud miedzi. Opcjonalne ługowanie obejmuje wymycie/wyługowanie rozpuszczalnych związków miedzi przy zastosowaniu wody jako czynnika ługującego (proces przebiega w temperaturze od 20–30°C). Ilość

wody zależy od zawartości miedzi. Proces ługowania prowadzi się do całkowitego usunięcia rozpuszczalnych związków miedzi z odpadowego sorbentu. Po zakończeniu procesu zawiesinę się rozdziela poprzez filtrację. Z otrzymanego roztworu możliwy jest odzysk soli miedzi (np. poprzez ich krystalizację z otrzymanego roztworu pofiltracyjnego, po jego zateżeniu).

Zasadniczy etap procesu obejmuje wyługowanie wolnego selenu ze zużytego (odpadowego) sorbentu oczyszczonego ze związków miedzi. W odpadowym sorbencie, w którym nie występują związki miedzi, procesowi temu poddaje się zużyty sorbent bez wstępnego oczyszczania z w/w związków. Ługowanie to jest realizowane z zastosowaniem cyjanku potasu lub sodu (korzystniej potasu) w postaci wodnych roztworów lub stałej soli. Proces ługowania prowadzi się z niewielkim nadmiarem (do 5%) soli cyjankowej względem zawartości wolnego selenu w odpadzie:



Proces ługowania można prowadzić w szerokim zakresie temperatur 20–70°C, jednakże zbyt wysoka temperatura może skutkować przechodzeniem do roztworu selenku rtęci.

W procesie ługowania korzystnie stosuje się roztwory soli cyjankowych o stężeniu 5–20% mas., których stężenie i ilość dobiera się na podstawie ilości selenu nie związanego w postaci selenku rtęci oraz zawartości wody w odpadzie. W czasie procesu ługowania woda wniesiona z odpadem oraz woda wprowadzona z roztworem soli cyjankowej nie powinna przekroczyć stosunku masowego 5 : 1 (masa wody do masy suchego odpadu). Po zakończeniu procesu ługowania mieszaninę filtruje się i przemywa wodą do ustąpienia jonów cyjankowych w filtracie (ilość wody zastosowanej do przemywania osadu po filtracji zasadniczo nie powinna przekroczyć masy odpadowego sorbentu selenowego, wprowadzonego do procesu). Otrzymaną fazę stałą stanowi selenek rtęci, oczyszczony z selenu amorficznego, a faza ciekła zawiera rozpuszczalny kompleks cyjankowo-selenowy, z którego otrzymuje się następnie selen amorficzny.

W celu otrzymania selenu amorficznego, do otrzymanego wcześniej roztworu kompleksu cyjankowo-selenowego go wprowadza się stężony kwas solny (35–38%) do osiągnięcia pH roztworu w zakresie 2–4 (najkorzystniej 2). W czasie wprowadzania kwasu następuje wytrącanie się selenu czerwonego (amorficznego). Proces ten przebiega niezależnie od temperatury (ale najkorzystniejsza temperatura to 20–40°C).



Po zakończeniu dozowania kwasu solnego, zawiesinę miesza się około 30 minut, po tym czasie filtruje. Otrzymany osad selenu czerwonego przemywa się wodą (do ustąpienia jonów chlorkowych). Otrzymany osad można suszyć, jednakże proces ten należy prowadzić w temperaturze do 40°C i bez dostępu powietrza, gdyż selen czerwony na powietrzu utlenia się tworząc lotne tlenki selenu które są trujące (selen w postaci amorficznej jest wysoce reaktywny i palny). Dodatkowo w podwyższonej temperaturze selen może zmieniać strukturę i przechodzić (rekrystalizować) do selenu szarego (metalicznego) z przejściem przez stan pośredni. Selen szary charakteryzują strukturą metaliczną i wykazuje wyższą odporność chemiczną niż selen amorficzny. Otrzymany selen czerwony (amorficzny) można zastosować ponownie do wytwarzania filtrów selenowych lub do skrubarów selenowych.

Z filtratu otrzymanego po oddzieleniu selenu, wydziela się cyjanowodór po podgrzaniu roztworu do temperatury bliskiej wrzenia, lub temperatury wrzenia. Cyjanowodór absorbuje się w wodnym roztworze wodorotlenku sodu lub potasu (najkorzystniej potasu) o stężeniu 10–15% mas. Otrzymaną sól cyjankową zwraca się do ługowania wolnego selenu z odpadu.

Z roztworu, pozostałego po wydzieleniu cyjanowodoru, odzyskuje się następnie chlorek potasu lub chlorek sodu (w zależności jaka sól cyjankowa stosowana była do ługowania selenu amorficznego), przez zateżenie roztworu i krystalizację soli.

Oczyszczony z wolnego selenu selenek rtęci (powyżej 90% HgSe) można składować jako stabilny odpad rtęciowy lub przetworzyć do innych soli selenowych.

P R Z Y K Ł A D Y

Wynalazek w praktycznych przykładach realizacji przedstawiono poniżej.

P r z y k ł a d 1

Zużyty (odpadowy) sorbent selenowy w postaci szlamu, pochodzący ze skrubarów i filtrów selenowych, stosowanych do oczyszczania gazów odlotowych z par rtęci w zakładach przetwórstwa rud

miedzi, suszono do stałej masy w temperaturze 40–50°C z wymuszonym obiegiem powietrza. W wysuszonej próbce zawartość rtęci oraz selenu oznaczono metodą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XRF). Średnia zawartość rtęci wynosiła 28–35% mas. w s.m., i selenu 54–60% mas. w s.m., w tym ok. 30% mas. w s.m. selenu niezwiązanego. Zrozumiałym jest, że wyznaczenie średniej zawartości wolnego selenu w próbce można także przeprowadzić analitycznie, np. poprzez ługowanie z próbki wolnego selenu roztworem cyjanku potasu lub sodu, filtrowanie i przemywanie osadu wodą, suszenie oraz oznaczenie spadku masy wysuszonej próbki.

Odpad w ilości 100 g poddano ługowaniu z zastosowaniem cyjanku sodu celem związania wolnego selenu.

Proces prowadzono przy stosunku masowym wody do odpadu, przeliczonego na suchą masę, wynoszącym 5 : 1. Przy zachowaniu stosunku masowego wody do suchego odpadu uwzględniono początkową zawartość wilgoci w odpadzie, która kształtowała się na poziomie 42% mas. Ługowanie prowadzono następująco. Po wstępnym ujednoliceniu odpadu z wodą wprowadzano stały cyjanek sodu w ilości 19,5 g. Proces ługowania prowadzono przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 55°C. Czas ługowania wynosił 10 minut. Po tym czasie zawiesinę filtrowano próżniowo, a otrzymany osad przepłukano wodą w ilości 100 cm³. Otrzymany osad zawierał selenek rtęci, zaś filtrat zawierał selen w postaci kompleksu cyjankowego.

Następnie otrzymany filtrat z ługowania zakwaszono stężonym kwasem solnym do osiągnięcia końcowej wartości pH 3. Zużyto około 20 cm³ stężonego kwasu solnego. Proces ten prowadzono w temperaturze otoczenia (około 25°C). Po zakończeniu dozowania kwasu otrzymaną zawiesinę filtrowano próżniowo, a otrzymany osad przemywano wodą do ustąpienia jonów chlorkowych (wykonywano próbę wobec 5% roztworu AgNO₃). Zużyto około 200 cm³ wody.

Otrzymanym osadem był selen czerwony, co potwierdzono analizą XRF. Kwaśny filtrat następnie podgrzewano do temperatury około 85–95°C celem odpędzenia cyjanowodoru (proces prowadzono z przedmuchem powietrza). Otrzymany roztwór zawierał głównie chlorek sodu i niewielkie ilości nierozłożonego cyjanku sodu oraz związki miedzi.

Otrzymany selen zawierał niewielkie (do 0,5% mas.) ilości związków miedzi. Potwierdzone zostało to analizą chemiczną AAS (ang. atomic absorption spectrometry – absorpcyjna spektroskopia atomowa) i analizą XRF. Stopień wyługowania wolnego selenu z odpadu (zużytego sorbentu selenowego) wynosił około 80% mas. Otrzymano 22 g selenu czerwonego.

Przykład 2

Zużyty (odpadowy) sorbent selenowy w postaci szlamu, pochodzący jak w przykładzie 1 ze skrubów i filtrów selenowych stosowanych do oczyszczania gazów odlotowych z par rtęci w przetwórstwie rud miedzi, w ilości 100 g przed ługowaniem cyjankami odfiltrowano celem wydzielenia wody w nim zawartej, a następnie przemywano czystą wodą w stosunku masowym 2 : 1 względem masy odpadu (zużytego sorbentu) wziętego do ługowania. Do przemywania zużyto 200 cm³ wody.

Proces przemywania wodą prowadzono w temperaturze otoczenia (około 25°C). Po zakończeniu procesu przemywania mieszaninę rozdzielono przez filtrację. Na bazie otrzymanego szlamu pofiltracyjnego sporządzano zawiesinę z wodą w stosunku masowym wody do suchego odpadu wynoszącym 5 : 1, i dalej postępowano z zawiesiną tak, jak to opisano w przykładzie 1.

Jak wykazały przeprowadzone badania filtrat z przemywania szlamu wodą zawierał miedź głównie w postaci siarczanu(VI) miedzi oraz chlorku(II) miedzi. Po całkowitym odparowaniu wody krystalizowano sól zawierającą wyżej wskazane związki miedzi, co potwierdzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej – XRD. Wykonano analizę chemiczną, która wykazała, iż wykrystalizowane sole miedzi są wolne od selenu i jego związków, a także od związków rtęci. W otrzymanych solach znajdowały się nieznaczne ilości rozpuszczalnych związków żelaza oraz arsenu (na granicy wykrywalności stosowanych metod).

Z użytej w przykładzie próby 100 g odpadu otrzymano około 2,5 g uwodnionych soli miedzi.

Natomiast stopień wyługowania wolnego selenu, po ługowaniu przemytego szlamu pofiltracyjnego, prowadzonego jak w przykładzie 1, wynosił około 80% mas., zaś masa otrzymanego produktu w postaci selenu czerwonego 22 g.

Produkty otrzymane po ługowaniu przemytego odpadowego (zużytego) sorbentu selenowego charakteryzowały się nieznaczną zawartością miedzi (na granicy wykrywalności stosowanych metod), a otrzymany selen czerwony w porównaniu do selenu otrzymanego wg przykładu 1 (bez wstępnego przemywania odpadu wodą), zawierał o 90% mniej miedzi jako zanieczyszczenia.

Przykład 3

Prowadzono proces ługowania zużytego (odpadowego) sorbentu selenowego w postaci szlamu, pochodzącego jak w przykładzie 1 ze skrubarów i filtrów selenowych, stosowanych do oczyszczania gazów odlotowych z par rtęci w przetwórstwie rud miedzi. Ługowanie prowadzono w czasie 10 minut jak w przykładzie 1, z tym, że prowadzono je w dwóch temperaturach: 35 i 55°C oraz zamiast stałej postaci cyjanku sodu stosowano jego 20% roztwór. Proces prowadzono dla próby 100 g odpadowego sorbentu selenowego. Po ługowaniu postępowano dalej, jak omówiono w przykładzie 1.

Otrzymane produkty były analogiczne jak w przykładzie 1, z tym że osiągnięto wyższy stopień wyługowania niezwiązanego selenu, wynoszący około 85% mas. przy ługowaniu cyjankiem sodu w temperaturze 35°C (otrzymano 23,5 g selenu czerwonego) oraz około 90% mas. przy ługowaniu w temperaturze 55°C (otrzymano 26 g selenu czerwonego).

Jak wykazały przeprowadzone badania, zwiększenie temperatury wpływa korzystnie na stopień wyługowania wolnego (niezwiązanego) selenu z odpadowego selenku rtęci.

Zawartość selenu w otrzymanym produkcie wynosiła 97,6% mas. dla ługowania w temperaturze 35°C i 97,7% mas. dla ługowania w temperaturze 55°C. Zawartość miedzi wynosiła odpowiednio 1,91% i 1,81% mas.

Aby zapobiec kumulacji związków miedzi w produkcie po ługowaniu, można zastosować wstępne przemywanie wodą surowego odpadu, analogicznie jak opisano w przykładzie 2, wówczas otrzymuje się dodatkowo roztwór soli miedzi.

Przykład 4

Uwolniony (jak opisano w przykładzie 2) z jonów miedzi odpad (zużyty sorbent selenowy) w ilości 100 g podano procesowi ługowania wodnymi roztworami cyjanku potasu o stężeniach 1, 5, 10, 15, 20% mas. w ilości stechiometrycznej do zawartości wolnego selenu w próbce. Proces ługowania prowadzono w czterech temperaturach: 25, 35, 45 i 55°C. Proces prowadzono przy stosunku masowym wody do suchego odpadu 5 : 1.

Do przygotowanej zawiesiny wprowadzano roztwór cyjanku potasu o zadanym stężeniu. Proces ługowania prowadzono dla każdej z temperatur przez okres 10 minut, intensywnie mieszając zawiesinę. Po zakończeniu ługowania mieszaninę sączono i przemywano wodą dejonizowaną do otrzymania odcieku o obojętnym pH. Otrzymany, przemyty osad stanowił selenek rtęci niezawierający wolnego selenu.

Do otrzymanego filtratu wprowadzono stężony kwas solny (35–38% mas.) do osiągnięcia końcowej wartości pH około 2. Proces prowadzono w temperaturze otrzymanego filtratu (25°C), przy intensywnym mieszanii tworzącej się zawiesiny selenu amorficznego. Po osiągnięciu ustalonej wartości pH mieszaninę mieszano jeszcze przez 10 minut, po czym filtrowano. Otrzymany osad przemywano wodą dejonizowaną do ustąpienia jonów chlorkowych w osadzie (wykonywano próbę wobec 5% roztworu AgNO_3). Otrzymano osad selenu amorficznego o średniej zawartości wilgoci 10–30% mas. (w zależności, od stopnia zdyspersgowania oraz czasu filtracji).

Najwyższy stopień wyługowania selenu otrzymano w temperaturze 45°C w zakresie stężeń czynnika ługującego 10–20% oraz w temperaturze 55°C w zakresie stężenia czynnika ługującego do 10%. Średnia zawartość selenu we wszystkich otrzymanych produktach wynosiła min., 97,0% mas. a max. 97,7% mas., niezależnie od temperatury oraz stężenia czynnika ługującego. Zawartość miedzi nie przekraczała 2%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zagospodarowania zużytych sorbentów selenowych z filtrów i płuczek selenowych, stanowiących odpad w postaci szlamu zawierającego selenek rtęci i wolny, nie związany chemicznie selen, **znamienny tym**, że oznacza się w szlamie zużytych sorbentów selenowych średnią zawartość suchej masy odpadu i średnią zawartość wolnego selenu, sporządza się wodną zawiesinę zużytych sorbentów selenowych z filtrów i płuczek selenowych, do której wprowadza się cyjanek potasu lub sodu w postaci soli lub wodnego roztworu o stężeniu 1–20% mas., z nadmiarem cyjanku względem zawartości wolnego selenu w zużytym sorbencie, wynoszącym do 5% ponad ilość stechiometryczną w stosunku do wolnego selenu, zachowując w mieszaninie stosunek masowy wody do odpadu przeliczonego na suchą masę nie większy od 5 : 1, po czym miesza się całość przez 10 do 30 min., w temperaturze 20–70°C,

- a korzystnie 20–55°C, i ługuje się wolny selen, przeprowadzając go w kompleks cyjankowo-selenowy, następnie mieszaninę filtruje się, a oddzieloną fazę stałą przemycia wodą do ustąpienia jonów cyjankowych, po czym fazę stałą, którą stanowi stabilny selenek rtęci kieruje się do składowania, a do filtratu dodaje się stężony kwas solny w ilości potrzebnej do osiągnięcia pH roztworu 2–4, a korzystnie 2, miesza całość przez czas do 30 min., korzystnie utrzymując temperaturę w zakresie 20–40°C, po czym wytrącony osad selenu czerwonego oddziela przez filtrację, przemycia wodą do ustąpienia jonów chlorkowych i kieruje do wykorzystania, zwłaszcza wytwarzania nowych sorbentów selenowych dla filtrów i płuczek selenowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że filtrat pozostały po oddzieleniu selenu czerwonego podgrzewa się, korzystnie do wrzenia i wydziela cyjanowodor, który adsorbuje się w wodnym roztworze wodorotlenku potasu lub sodu o stężeniu 10–15% mas., a tak otrzymaną sól cyjankową zawraca się do ługowania wolnego selenu ze zużytych sorbentów selenowych, zaś z roztworu pozostałego po wydzieleniu cyjanowodoru odzyskuje się chlorek potasu lub sodu.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do ługowania selenu stosuje się wodny roztwór cyjanku potasu lub sodu o stężeniu 10–15% mas.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że osad selenu czerwonego, po oddzieleniu przez filtrację i przemyciu wodą, suszy się w temperaturze do 40°C bez dostępu powietrza.
 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed ługowaniem selenu cyjankiem, ze zużytego sorbentu selenowego wymywa się rozpuszczalne związki miedzi przez przemycie wodą w temperaturze do 30°C, w stosunku masowym wody do wilgotnego odpadu 2 : 1, i oddzielenie przez filtrację fazy ciekłej zawierającej związki miedzi, którą kieruje się do zatężenia.