



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.01.76 (P. 186940)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.77

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

Int. Cl.². C01B 19/00

Twórcy wynalazku: Maria Panek, Stanisław Koperski, Krystyna Jarosińska,
Magdalena Heród, Jerzy Szulc, Grażyna Włoch

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica,
Kraków (Polska)

Sposób odzyskiwania selenu z materiałów selenonośnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania selenu z materiałów selenonośnych takich jak: szlamy, żużle i pyły, stanowiące odpady z procesu otrzymywania miedzi.

Dotychczas selen odzyskuje się bezpośrednio ze szlamów anodowych, bogatych w selen, metodą prażenia sulfatyzującego. W metodzie tej szlam anodowy traktuje się kwasem siarkowym, oddzielając srebro, miedź oraz inne składniki. Pozostałość praży się w podwyższonej temperaturze, oddestylowując dwutlenek selenu, który następnie absorbowany jest w odpowiednich pochłaniaczach.

Inny sposób odzyskiwania selenu polega na spiekaniu szlamu anodowego z sodą i równoczesnym przepuszczaniu przez mieszaninę tlenu z następnym oddestylowaniem dwutlenku selenu względnie ługowaniu wodą. Ze względu na agresywność środowiska jak i stosowanie podwyższonej temperatury wymagane są urządzenia, wykonane z materiału odpornego na działanie tych czynników. Ponadto, wydzielające się podczas procesu toksyczne produkty gazowe, powodują konieczność montowania większej ilości zbiorników absorbujących te produkty.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu, który umożliwi przeprowadzenie selenu, zawartego w materiale selenonośnym, w rozpuszczalne w wodzie sole, co powoduje oddzielenie go od innych składników i wyodrębnienie w postaci wolnej.

Istotą wynalazku jest sposób odzyskiwania selenu, który polega na tym, że sypki materiał selenonośny poddaje się procesowi spiekania z mieszaniną węgla sodowego i tlenku cynkowego w temperaturze 650–680°C w czasie od jednej do kilku godzin, po czym spiek ługuje się wodą a następnie wydziela selen na drodze redukcji. Redukcję selenu przeprowadza się za pomocą znanych reduktorów, korzystnie siarczanem żelazawym, w środowisku kwaśnym. Po oddzieleniu selenu, tlenki metali wykorzystuje się do kolejnych spieków.

Zaletą sposobu, według wynalazku, jest duża wydajność procesu oraz wysoka czystość produktu końcowego, co znacznie ułatwia rafinację selenu. Technologia odzyskiwania selenu jest prosta i nie wymaga stosowania skomplikowanych urządzeń. Ponadto, odzyskiwane po oddzieleniu selenu tlenki metali mogą być

zawracane do następnych spieków w miejsce tlenku cynkowego. Wzbogacone w ten sposób w srebro odpady, mogą stanowić surowiec dla odzysku tego metalu.

Rozdrobniony materiał selenonośny przerabia się dla odzyskania selenu w dwóch etapach. W pierwszym etapie sporządza się wsad, składający się z materiału selenonośnego i mieszaniny spiekającej korzystnie w proporcji 1:2. Mieszaninę spiekającą sporządza się z trzech części wagowych węglanu sodowego i dwóch części wagowych tlenku cynkowego. Proces spiekania prowadzi się w naczyniu porcelanowym lub emaliowanym w temperaturze 650–680°C, w czasie od jednej do kilku godzin, w zależności od wielkości wsadu oraz rozdrobnienia materiału. W wyniku spiekania, związki selenu ulegają utlenieniu i tworzą rozpuszczalne w wodzie sole sodowe. Pozostałe składniki materiału selenonośnego tworzą nierozpuszczalny w wodzie osad. W drugim etapie chłodzony spiek ługuje się wodą. Po dokładnym wymieszaniu pozostawia się, aż do opadnięcia osadu. Następnie roztwór odfiltrowuje się i kilkakrotnie przemycza wodą dla całkowitego wymycia związków selenu. Roztwór zagęszcza się, zakwasza kwasem solnym i ogrzewa w celu usunięcia dwutlenku węgla. Przed przystąpieniem do redukcji selenu wprowadza się dodatkowo odpowiednią ilość kwasu solnego, aby uzyskać środowisko silnie kwaśne.

Proces redukcji przeprowadza się na gorąco, w celu uzyskania szarej odmiany selenu, za pomocą znanych reduktorów takich jak: dwutlenek siarki, siarczan hydrazyny, chlorowoderek hydroksyloaniczny, korzystnie siarczan żelazawy. Po opadnięciu selenu, roztwór filtruje się, a osad przemycza wodą, po czym poddaje się suszeniu w temperaturze 110–120°C. Pozostały po oddzieleniu selenu osad węglanów, po odpowiednim przygotowaniu, można użyć kilkakrotnie do sporządzania mieszaniny spiekającej, zamiast tlenku cynkowego. Sposób ten może być stosowany do wszystkich sypkich materiałów selenonośnych.

Przykład. 100 g pyłu o zawartości 19,40% selenu z dodatkiem 200 g mieszaniny spiekającej umieszcza się w naczyniu porcelanowym i spieka w temperaturze 670°C przez okres trzech godzin. Otrzymany spiek po ochłodzeniu wysypuje się do dużego naczynia szklanego i ługuje się zimną wodą, dokładnie mieszając. Roztwór, zawierający całkowitą ilość selenu, filtruje się, a osad przemycza kilkakrotnie wodą. Następnie filtrat zagęszcza się i zakwasza kwasem solnym, po czym redukuje się selen siarczanem żelazawym. Wydzielony wolny selen, oddziela się od roztworu przez filtrowanie. Osad ponownie przemycza się wodą z dodatkiem kwasu solnego, następnie wodą i alkoholem. W ten sposób odzyskany z pyłu selen, suszy się w temperaturze 120°C. Odzysk selenu z odważonej porcji pyłu wynosi średnio z kilku równoległych oznaczeń 97,38%, a jego czystość 98,99%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania selenu z materiałów selenonośnych, z n a m i e n n y t y m, że sypki materiał selenonośny poddaje się procesowi spiekania z mieszaniną węglanu sodowego i tlenku cynkowego w temperaturze 650–680°C w czasie od jednej do kilku godzin, po czym spiek ługuje się wodą, a następnie wydziela selen na drodze redukcji.

2. Sposób według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że redukcję selenu przeprowadza się za pomocą znanych reduktorów korzystnie siarczanem żelazawym, w środowisku kwaśnym.

3. Sposób według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że pozostałe po oddzieleniu selenu tlenki metali wykorzystuje się do kolejnych spieków.