



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00369**

(22) Data de depozit: **04.06.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.12.2012** BOPI nr. **12/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.12.2008 BOPI nr. **12/2008**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN
CLUJ-NAPOCA,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **POP ALEXANDRU, STR. ISLAZULUI NR.4,
BL.A 1, AP.38, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **AGACHI PAUL ȘERBAN, STR.GETĂȚII
NR.9, AP.5, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **REKA BARABAS, ALEEA CORNIȘA 2/5,
TÂRGU MUREȘ, MS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
GB 1502775; EP 0389661 B1; RO 60069

(54) **PROCEDEU DE DEZARSENIERE A SOLUȚIILOR EPUIZATE
DE CARBONAT DE POTASIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de dezarseniere a soluțiilor epuizate de carbonat de potasiu, provenite din liniile UHDE de fabricare a amoniacului, și la o instalație pentru aplicarea procedurii. Procedeu conform invenției constă în oxidarea As^{3+} la As^{5+} , precum și a substanțelor organice prezente, în trei trepte: în prima, cu $KMnO_4$ și aer; în a doua treaptă, cu apă oxigenată și aer, și în a treia treaptă, cu bicromat de potasiu, după care se adaugă o sare de fier trivalent, pentru preci-

pitare-coagulare, la un raport Fe:As cuprins între 1,5...3,5:1 și, după sedimentare, se separă, prin filtrare, sedimentul care conține arseniat de fier, care se usucă și se depozitează, iar soluția rezultată se tratează cu sulfură de potasiu, pentru precipitarea urmelor de arsen.

Revendicări: 5
Figuri: 1



RO 123494 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de dezarseniere a soluțiilor epuizate de
carbonat de potasiu, rezultate din liniile UHDE de purificare a gazelor de sinteză.

3 Sunt cunoscute procedee de tratare și dezarseniere a diferitelor surse de ape
reziduale sau efluenți apoși, rezultate din diverse instalații: metalurgie, minerit, fabricarea
5 pesticidelor etc., procedee bazate pe precipitare, coagulare, coagulare - microfiltrare, sorbție
pe schimbători de ioni, adsorbție cu diverși adsorbanti (alumină, zeoliți sintetici sau naturali,
7 cărbune activ etc.), precum și metode ce au la bază reducerea arseniului la arsen metallic,
urmată de separare prin filtrare și microfiltrare.

9 Astfel, din brevetul **GB 1502775**, se cunoaște un procedeu de îndepărtare a arsenului
din efluenții apoși, care cuprinde tratarea soluțiilor apoase acide cu un agent de precipitare
11 a arsenului selectat dintre clor, hipoclorit, permanganat sau peroxid, îndepărtarea
precipitatului și tratarea supernatantului cu o sare ferică, preferabil clorură ferică.

13 Din brevetul **EP 0389661 B1**, se cunoaște un procedeu de îndepărtare a arsenului
din apele uzate, prin precipitarea arsenului, sub formă de arsenati de calciu și magneziu, și
15 separarea precipitatului.

Din brevetul **RO 60069**, se cunoaște un procedeu de epurare a apelor reziduale cu
17 conținut de arsen, prin precipitare, în prezența clorurii ferice.

Caracteristic procedeele de dezarseniere existente este faptul că acestea pot fi
19 aplicate doar apelor cu conținut scăzut de arsen (< 750 mg/L) și conținut mic de săruri, la
care salinitatea nu depășește $7000\div 10000$ g/L.

21 Ca atare, problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în epurarea soluțiilor
epuizate de carbonat de potasiu, cu conținut ridicat de arsen și substanțe organice, printr-un
23 procedeu care permite recuperarea avansată a arsenului și valorificarea reziduurilor lichide,
pentru obținerea îngrășămintelor cu potasiu.

25 Astfel, soluțiile reziduale de carbonat de potasiu, ce fac obiectul dezarsenierii conform
invenției, se caracterizează prin concentrații ridicate ale arsenului ($7000\div 12000$ mg/L) și
27 conținut ridicat de săruri de potasiu ($7\div 10\%_{\text{masa}} \text{K}_2\text{CO}_3$), precum și prin prezența substanțelor
organice (acid formic, aldehydă formică, metanol și compuși de condensare ai acestora), care
29 formează compuși organici ai arsenului. Aceste particularități ale soluțiilor cu arseniu fac ca
metodele cunoscute de dezarseniere să nu poată fi aplicate. În plus, metodele existente
31 conduc la volume mari de deșeuri solide, sărace în arsen ($< 0,5\%$), ceea ce le face
inutilizabile în calitate de materii prime pentru recuperarea arseniului.

33 Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele metodelor existente, prin aceea
că realizează oxidarea As^{3+} la As^{5+} și combustia pe calea umedă compușilor organici
35 conținuți, în două etape, în prima etapă, în mediu bazic, la o valoare de $\text{pH} = 11\div 12,5$, cu
permanganat de potasiu la o concentrație de $40\div 150$ mg/l și apă oxigenată $0,5\div 0,25$ mg/l,
37 cu barbotare de aer, și în etapa a II-a, în mediu acid, la o valoare de $\text{pH} = 3,5\div 4,5$, după
neutralizare cu acid azotic.

39 Prin aplicarea procedeeului conform invenției, se obțin următoarele avantaje:

41 - se utilizează pentru dezarseniere reactivi ieftini, produsele dezarsenierii nefiind
contaminate cu alte substanțe periculoase și agresive asupra mediului;

43 - permite dezarsenierea recuperativă a soluțiilor de carbonat de potasiu provenite din
liniile UHDE de fabricare a amoniacului, soluții caracterizate prin conținut ridicat de arsen,
săruri de potasiu și substanțe organice;

45 - reduce conținutul de arsen al soluțiilor rezultate la o concentrație mai mică de
 $0,1$ mg/L, ceea ce le face utilizabile ca îngrășămintă minerale.

47 Se dau, în continuare, 4 exemple de realizare a invenției.

RO 123494 B1

Exemplul 1. Soluția de carbonat de potasiu, cu concentrația de $70 \div 100$ g/L K_2CO_3 , 5000÷12000 mg/L As^{3+} și As^{5+} și 50÷500 mg/L compuși organici, este supusă procesului de oxidare și combustie umedă a compușilor organici, prin adăugarea unei cantități de permanganat de potasiu, astfel încât concentrația acestuia să fie 100 mg/L. Prin soluția astfel preparată, se barbotează aer, până ce, în urma analizei, consumul de permanganat rămâne constant. Se adaugă apoi apă oxigenată, astfel încât concentrația acesteia să fie 1,5 mg/L, se continuă barbotarea cu aer până la combustia completă a compușilor organici. Se corectează pH-ul masei de reacție la $pH = 3,5 \dots 4,5$, prin adăugare de acid azotic 50%, continuând în acest timp agitarea prin barbotare de aer. Se verifică dacă tot As^{3+} a trecut la As^{5+} . După oxidarea totală a arseniului la As^{5+} , se corectează pH-ul, prin adăugarea uneia dintre bazele KOH, $CaOH_2$, $MgOH_2$, până ce acesta are valoarea cuprinsă în intervalul $pH=5,8 \dots 6,5$. Când pH-ul a atins această valoare, începe procesul de precipitare a arseniului, sub formă de arseniat de Fe^{3+} , în care se adaugă, în fir subțire, o soluție de azotat sau sulfat de potasiu 15%, în care concentrația de $Fe^{3+} = 0,5 \dots 3,5$ g/l (de preferință 2,5 g/l).

Se continuă agitarea prin insuflare de aer, timp de 24 h, pentru maturarea precipitatului, verificând pH-ul, care trebuie să fie cuprins în intervalul $6,5 \dots 7,5$. După filtrare și spălare, rezultă o turtă de precipitat de arseniat de Fe^{3+} , ce poate fi utilizată ca materie primă pentru fabricarea arseniului metalic.

Filtratul, soluție de azotat de potasiu, este tratat cu o soluție de sulfură de sodiu sau potasiu, astfel încât concentrația acesteia, în masa de reacție, să fie $0,05 \dots 0,1$ g/l, după care se adaugă un adsorbant cărbune activ $0,1 \dots 0,5$ g/l, de preferință, $0,15$ g/l. Suspensia rezultată este filtrată. Rezultă o soluție de azotat de potasiu cu concentrația în arsen mai mică decât $0,1$ mg/l.

Exemplul 2. Se procedează la fel ca în exemplul 1, cu deosebire că precipitarea arseniului se efectuează cu o sare solubilă de calciu într-o soluție de 15% de azotat de potasiu în care concentrația Ca^{2+} este $0,5 \dots 3,5$ g/l, de preferință, $2,5$ g/l. Rezultă un precipitat de arseniat de calciu ce poate fi utilizat în industria sticlei. Filtratul, soluție de azotat de potasiu, după tratarea cu sulfură și carbon activ, ca în exemplul 1, poate fi utilizată ca îngrășământ agricol.

Exemplul 3. Identic cu exemplele 1 și 2, cu deosebirea că, în treapta II-a de oxidare, se adaugă și dicromat de potasiu $0,05 \div 0,15$ g/l, pentru combustia umedă a compușilor organici.

Exemplul 4. Identic cu exemplul 2, cu deosebirea că acidularea soluției arsenioase de K_2CO_3 se realizează cu acid sulfuric.

RO 123494 B1

1

Revendicări

3

1. Procedeu de dezarseniere a soluțiilor epuizate de carbonat de potasiu, provenite de la liniile de UHDE de purificare a gazului de sinteză, prin oxidarea arsenului de la As^{3+} la As^{5+} , în prezența unui agent de oxidare, urmată de precipitare-coagulare, în prezența unei sări ferice și de sedimentare, **caracterizat prin aceea că** realizează oxidarea As^{3+} la As^{5+} și combustia pe calea umedă a compușilor organici conținuți, în două etape, în prima etapă, în mediu bazic, la o valoare a pH -ului = 11...12,5, cu permanganat de potasiu la o concentrație de 40...150 mg/l și apă oxigenată 0,5...0,25 mg/l, cu barbotare de aer, și în etapa a II-a, în mediu acid, la o valoare de pH = 3,5...4,5, după neutralizare cu acid azotic.

11

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** utilizează pentru precipitare soluții de azotat sau sulfat de potasiu 10...18%, în care concentrația ionilor Ca^{2+} sau Fe^{3+} este cuprinsă între 1,5 și 5 g/l.

13

15

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în etapa a II-a de oxidare, se adaugă dicromat de potasiu 0,05...0,15 g/l.

17

4. Procedeu conform revendicărilor 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** soluția rezultată după sedimentarea precipitatului este supusă unei etape suplimentare de precipitare cu ioni S^{2-} , proveniți dintr-o soluție de sulfură de sodiu, amoniu sau potasiu, cu formare de coloizi.

19

21

5. Procedeu conform revendicărilor 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** sistemul coloidal format prin adăugare de S^{2-} este separat prin adsorbție cu un adsorbant selectat dintre zeoliți sintetici sau naturali, alumină activă sau cărbune activ în proporție de 0,1...0,5 g/l.

23

(51) Int.Cl.
C22B 30/04 (2006.01),
C02F 1/74 (2006.01)

