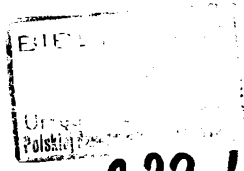


15 października 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



C 22 b 13/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9756.

Kl. ~~12~~ i 92.

40 a 13/10

Henry Harris
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób przeróbki produktów rafinacji ołowiu.

Zgłoszono 24 listopada 1923 r.

Udzielono 12 grudnia 1928 r.

Pierwszeństwo: 4 grudnia 1922 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oddzielania mieszaniny wodorotlenku sodowego ze związkami arsenu albo arsenu i cyny, szczególnie tego rodzaju mieszanin, które zawierają arsen i cynę albo wspólnie obie substancje i często również antymon i które powstają przy rafinowaniu ołowiu wodorotlenkiem sodowym albo wodorotlenkiem sodowym i innymi odczynnikami.

Zasada niniejszego wynalazku polega na strącaniu arsenu z ciepłego roztworu mieszaniny soli jako arsenianu sodowego przez ochłodzenie i krystalizację. Stwierdzono mianowicie, że arsenian sodowy jest trudno rozpuszczalny w wodzie, zawierającej dużo wodorotlenku sodowego.

Dalsza cecha wynalazku polega na oddzieleniu cyny, która może się znajdować w mieszaninie soli, zapomocą arsenu. Znalezione bowiem, że cyna opada jako cynian sodowy, gdy jednocześnie w roztworze znajduje się w dostatecznej ilości arsenian sodowy. W nieobecności arsenianu sodowego cynian sodowy nie opada albo opada niecałkowicie i do całkowitego oddzielenia cyny potrzeba, aby roztwór zawierał przynajmniej trzy wagowe części arsenu na jedną wagową część cyny. W niektórych przypadkach wskazane jest jeszcze większe podniesienie zawartości arsenianu w roztworze dla zupełnie pewnego całkowitego oddzielenia cyny.

Według sposobu, stanowiącego przedmiot niniejszego wynalazku, stężenie roztworu musi być zapomocą rozcieńczenia albo odparowania tak ustalone, aby przy ochłodzeniu roztworu od temperatury, przekraczającej znacznie 30°C , do temperatury około 25°C , wypadały arseniany i cyniany. Stężenie, przy którym ma miejsce osadzenie się tych związków, może się wahać w szerokich granicach. Wskazaniem jest jednak takie stężenie, aby wydzielone kryształy mogły być przez odwirowanie albo sączenie łatwo oddzielone od płynu. Stężenie to zostaje najlepiej określone doświadczalnie, a gdy zostaje ono jeden raz ustalone dla określonej mieszaniny solnej, to ciężar właściwy roztworu, z którego kryształy zostały wydzielone, może służyć jako wskaźnik do nastawiania zgęszczenia tak długo, dopóki przerabiana zostaje ta sama mieszanina soli. Dla mieszaniny o innej zawartości, która zawiera np. mniejsze lub większe ilości chlorku sodowego, musi być na nowo ustalone najodpowiedniejsze stężenie.

Przerabianie mniej lub więcej stałej mieszaniny soli, np. produktu rafinowania ołowiu, wykonywa się według wynalazku w sposób następujący.

1. Wytworzenie gorącego roztworu z mieszaniny soli i oddzielenie nierozpuszczalnej pozostałości, która może się składać z cząstek ołowiu i antymonu, od roztworu przez osadzenie albo zapomocą innych odpowiednich środków.

2. Strącanie arsenianów względnie cynianów sodowych z oczyszczonego roztworu przez dekantację, filtrowanie albo w inny sposób dzięki temu, że roztwór ten zostaje doprowadzony do odpowiedniego zgęszczenia i ochłodzony, przyczem wspomniane sole wykryształizowują.

3. (W obecności chlorku sodowego). Stężenie roztworu, z którego kryształy zostały usunięte w celu wydzielenia chlorku sodowego (który w tym przypadku ma być

oddzielony od wodorotlenku sodowego) i dla ponownego otrzymania wodorotlenku sodowego z końcowego ługu pokryształicznego.

4. (W obecności cyny). Oddzielenie cyny z kryształów przez rozpuszczenie ich w wodzie, strącenie cyny z roztworu wapnem w odpowiedniej postaci, np. węglanem wapniowym, i oddzielenie strąconego związku cyny z roztworu.

5. Strącenie arsenu z tego roztworu, np. przez traktowanie mlekiem wapiennym.

6. Ponowne otrzymywanie wodorotlenku sodowego z tego roztworu przez odparowanie, przyczem odpowiednio do stosowanego sposobu pracy roztwór ten może być poprzednio poddany oczyszczeniu.

W następującym przykładzie przedstawione jest odpowiednie wykonanie sposobu według wynalazku, gdy w mieszaninie soli znajdują się arsen, cyna i antymon, prócz tego mogą być jeszcze zawarte w nieznanym stopniu zanieczyszczenia.

1. Mieszaninę rozpuszcza się w gorącej wodzie, której ilość, jak to jest niżej podane, zostaje określona i która powinna być możliwie wolna od węglanu wapniowego. Podczas gdy zawarte sole antymonowe w większej części pozostają nierozpuszczone, sole kwasu cynowego i arsenowego, jak również wodorotlenek i chlorek sodowy, przechodzą do roztworu. Gorący roztwór zostaje ostrożnie poruszany w ten sposób, że nierozpuszczone sole antymonowe pozostają w zawieszeniu, a cząsteczki ołowiu osadzają się. Podczas poruszania gorący roztwór wraz ze znajdującymi się w zawieszeniu solami antymonowymi zostaje odciągnięty z naczynia, w którym miało miejsce rozpuszczenie, do innego zbiornika, przyczem cząsteczki ołowiu pozostają.

2. Z gorącego roztworu osadza się nierozpuszczone sole antymonowe. Roztwór nie należy o tyle ochłodzić, aby rozpoczęło się kryształizowanie arsenianu i cynianu, co występuje przy temperaturze około 70°C .

Roztwór zostaje oddzielony od osadu antymonowego przez dekantację.

3. Dekantowany roztwór, który musi mieć odpowiednie stężenie, ochładza się do 25 — 30°C w tym celu, aby sole kwasu arsenowego i cynowego wykryształizowały. Jak już wspomniano, sól kwasu arsenowego wykryształizowuje i w tym przypadku, gdy w roztworze niema cyny, ale sól kwasu cynowego kryształizuje tylko w obecności arsenu i przytem tylko wtedy całkowicie, gdy w roztworze znajdują się arsen i cyna w odpowiednich stosunkach ilościowych, to jest gdy przynajmniej na trzy części wagowe arsenu przypada jedna część wagowa cyny. Z powyższego względu należy starać się, aby przy rafinowaniu ołowiu i jego stopów rodzaje ołowiu i stopów ołowio- wych mieszać w ten sposób, aby podlegający rafinowaniu metal i odpowiednio do tego otrzymana z rafinowania mieszanina soli zawierała przynajmniej trzykrotną ilość wagową arsenu w stosunku do zawartości cyny. W przypadku, gdy niemożliwe jest mieszanie metalu w ten sposób, wytwarza się zapasowy roztwór, bogaty w arsen i cynę, który, przy obróbce odpowiedniego stopu ołowiowego podług sposobu stanowiącego przedmiot wynalazku, dodaje się do przerabianego roztworu w zależności od tego, czy należy dodać arsen lub cynę. Arsen można dodawać również i w innej odpowiedniej postaci, np. jako roztwór kwasu arsenowego, który zostaje otrzymany w dalszym przebiegu procesu. Dla umożliwienia oddzielania przez kryształizację roztwór musi posiadać zgęszczenie, przy którym kryształy oddzielają się w postaci odpowiedniej do oddzielania od roztworu. Odpowiednie stężenie może być ustalone przez doświadczenia, przy których próbka roztworu zostaje ochłodzona, poczem powstające kryształy zostają usunięte i ustalony ciężar właściwy ługu macierzystego. Gdy np. stosowana do rafinowania oleju mieszanina soli zawiera wodorotlenek so-

dowy i sól kuchenną mniej więcej w stosunku wagowym 3 : 1, to do uwolnionego od ołowiu i antymonu roztworu dodaje się tyle wody, aby jego ciężar właściwy wynosił około 1,35. Gdy zupełnie niema soli kuchennej, to ciężar właściwy roztworu również utrzymany jest przy około 1,35. Gdy jednak całkowita potrzebna ilość wody ma być dodana już przy rozpuszczaniu mieszaniny soli, to ilość wody musi być fak wymierzona, aby roztwór, po usunięciu cząsteczek ołowiu, nierozpuszczalnej soli kwasu antymonowego i wykryształizowanego arsenu i soli kwasu cynowego, również miał podany powyżej ciężar właściwy.

Przy opisanym sposobie, przy którym główne ilości arsenianu i cynianu otrzymuje się przez kryształizację, mogą kryształy być zanieczyszczone antymonianem. Kryształy te zostają oddzielone od roztworu przez filtrowanie albo zapomocą odwirowania.

4. Oddzielony od kryształów roztwór zawiera cały wodorotlenek sodowy i sól kuchenną, oprócz tego, który został zatrzymany przy oddzielaniu soli kwasu antymonowego. Roztwór zostaje odparowany do ciężaru właściwego 1,6. Przy tem stężeniu wydziela się sól kuchenna i pozostaje roztwór wodorotlenku sodowego, który jest dosyć czysty dla zastosowania go przy rafinowaniu ołowiu.

5. Kryształy arsenianu i cynianu sodowego, otrzymane przy opisanym pod 3 sposobie, zostają celowo oczyszczone od przylegających do nich ilości nierozpuszczalnego antymonianu i od roztworu wodorotlenku sodowego. Oczyszczanie wykonywa się przez rozpuszczenie kryształów w gorącej wodzie, osadzenie nierozpuszczalnego antymonianu z gorącej wody, chłodzenie tej wody po oddzieleniu osadu antymonowego. Wydzielone kryształy uwalnia się od roztworu przez odwirowanie albo przez sączenie. Roztwór i osad antymonowy podaje się dalszemu traktowaniu.

6. Kryształy zostają następnie znów rozpuszczone w wodzie. Roztwór traktuje się określoną ilością zawierającego wapno materiału, jak np. węglan wapniowy, przeważnie w postaci mielonej kredy, przy czym roztwór może być gorący albo zimny. W celu strącenia np. 100 g cyny należy użyć 150 g kredy, zawierającej 52% CaO . Osad zawiera praktycznie całą cynę i tylko niewiele arsenu. Zostaje on oddzielony od roztworu, w którym zawarty jest arsen.

7. Roztwór (według 6), który po strąceniu cyny węglanem wapniowym z roztworu węglanu alkalicznego zawiera jeszcze arsen, może być poddany dalszej obróbce dla otrzymania arsenu. W tym celu roztwór gotuje się z mlekiem wapiennym, przy czym arsen wypada jako arsenian wapniowy. Roztwór rozcieńcza się wtedy i traktuje dalszą ilością mleka wapiennego celem przeprowadzenia znajdującego się jeszcze w roztworze węglanu sodowego w wodorotlenek sodowy, który następnie może być znów użyty do rafinacji ołowiu.

Do opisanego sposobu można wprowadzić pewne zmiany, a mianowicie:

6a. Kryształy cynianu i arsenianu sodowego zostają, jak pod 6, traktowane wystarczającą ilością wapna, np. w ten sposób, że zostają one rozpuszczone w wodzie i do zimnego roztworu dodaje się po 472 g CaO w postaci mleka wapiennego na każde 1000 g cyny. Otrzymuje się osad, zawierający całą cynę i nieco arsenu. Główna ilość arsenu znajduje się w roztworze, który zostaje oddzielony od osadu cyny.

7a. Z roztworu (według 6a) oddziela się wtedy arsen, co może być wykonane w ten sposób, że roztwór gotuje się z nadmiarem wapna, przy czym arsen wydziela się jako arsenian wapniowy albo w ten sposób, że roztwór zgęszcza się przez odparowanie do stężenia, w którym arsenian sodowy wykryształizowuje. Powstający przytem ług macierzysty zawiera całkowitą ilość wodorotlenku sodowego, który był zawarty w

pierwotnej mieszaninie soli. Po wydzieleniu z roztworu arsenianu obrabia się go dalej celem ponownego otrzymania wodorotlenku sodowego, który znów zostaje stosowany przy rafinowaniu ołowiu.

6b. W celu oddzielenia kryształy cynianu i arsenianu sodowego (p. 6) mogą być traktowane również węglanem alkalicznym albo kwasem węglowym. Zostają one np. rozpuszczone w wodzie i roztwór gotuje się z dwuwęglanem sodowym, albo przez gorący roztwór zostaje przeprowadzony strumień CO_2 , przy czym cyna opada jako tlenek albo kwas cynowy, a arsenian pozostaje w roztworze. Alkalja, które początkowo w cynianie sodowym tworzyły z cyną chemiczny związek, pozostają w roztworze w postaci węglanów.

7b. Roztwór, zawierający arsen rozpuszczony w węglanie alkalicznym, traktuje się nadal w celu ponownego otrzymania arsenu, co może się odbywać sposobem, podanym w punkcie 7.

6c. Kryształy arsenianu sodowego i cynianu sodowego (punkt 6) mogą być również traktowane nadmiarem wapna, np. w ten sposób, że rozpuszcza się je w gorącej albo zimnej wodzie i gotuje z nadmiarem mleka wapiennego. Z roztworu wypadają razem cyna i arsen, które można oddzielić znanymi sposobami. Roztwór zawiera wówczas całkowite alkalja, które były początkowo związane z cyną i arsenem, i może być dalej traktowany w celu ponownego otrzymania wodorotlenku sodowego, który może być znów stosowany do rafinowania ołowiu. W danym razie mogą być z zawierającego arsen roztworu po oddzieleniu cyny sposobem, stanowiącym przedmiot niniejszego wynalazku, otrzymane inne związki arsenowe.

Wynalazek nie ogranicza się do obróbki wspomnianych mieszanin soli, które odpadają przy rafinacji ołowiu, ale może być również zastosowany do przeróbki podobnie zanieczyszczonego wodorotlenku sodo-

wego innego pochodzenia, np. wodorotlenku sodowego, zastosowanego do traktowania innych metali i rud, np. rud cynowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wydzielania antymonu, arsenu i cyny z mieszanin soli, powstających przy rafinowaniu ołowiu lub związków ołowiwych potasowcami albo z mieszanin soli o podobnym składzie, powstających przy innych metalurgicznych albo chemicznych procesach, znamieny tem, że arsen wydziela się w postaci arsenianu sodowego przez ochłodzenie z gorącego roztworu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny takim stosunkiem pomiędzy arsenem i cyną, że wydajność cyny przy oddzielaniu w obecności arsenu zostaje znacznie powiększona.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny wytworzeniem nadmiaru arsenu w stosunku do cyny, tak że przez ten nadmiar arsenu ilość cyny, która może być wydzielona z roztworu przez ochłodzenie i krystalizację, zostaje znacznie powiększona.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny wytworzeniem takiego nadmiaru arsenu w stosunku do cyny, że przynajmniej trzy części wagowe arsenu występują na jedną wagową część cyny, co ułatwia opadanie ze związku cyny z arsenem przez ochłodzenie i krystalizację z gorącego roztworu w postaci soli sodowych, arsenowych i cynowych.

5. Sposób oddzielania arsenu i cyny według zastrz. 1 — 4 ze stężonego roztworu wodorotlenku sodowego, znamieny tem, że arsen i cyna zostają strącone razem w postaci arsenianu sodowego i cynianu sodowego.

6. Sposób według zastrz. 2 — 4, znamieny tem, że do roztworu dodaje się arsen w takiej ilości, aby przynajmniej trzy wagowe części arsenu przypadały na jedną wagową część cyny i żeby cyna wy-

dała razem z arsenem w postaci arsenianu i cynianu sodowego.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że z mieszaniny wytwarza się gorący wodny roztwór, zawierający wodorotlenek sodowy w takim zgęszczeniu, że przy ochłodzeniu roztworu wykrystalizuje arsenian i cynian sodowy.

8. Sposób według zastrz. 4, znamieny tem, że roztwór w zależności od potrzeby stęża się albo rozcieńcza wodą dla doprowadzenia go do takiego stężenia, aby próbka gorącego roztworu, ochłodzona do około 25° i oddzielona od wydzielonych stałych składników, miała ciężar właściwy około 1,35, poczem roztwór ochładza się i oddziela od wydzielonych kryształów arsenianu i cynianu sodowego.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, w których oba składniki znajdują się jako arsenian względnie cynian, znamieny tem, że związany z cynianem sól zostaje przeprowadzony w węglan sodowy, np. przez gotowanie roztworu z dwuwęglanem sodowym albo przez przepuszczanie strumienia CO₂ do roztworu, przez co spowodowane zostaje strącenie związku cynowego.

10. Sposób według zastrz. 1, w którym obie substancje znajdują się jako arseniany i cyniany, znamieny tem, że roztwór traktuje się związkiem wapniowym tego rodzaju, że cynian wapniowy opada bez strącania godnych uwagi ilości arsenianu wapniowego.

11. Sposób według zastrz. 10, znamieny tem, że jako związek wapniowy stosuje się tlenek wapnia bez ogrzewania roztworu.

12. Sposób według zastrz. 10, znamieny tem, że jako związek wapniowy stosuje się węglan wapniowy, np. kreda.

13. Sposób według zastrz. 1, do wspólnego oddzielania arsenu i cyny z roztworu, zawierającego obie substancje jako arseniany i cyniany, znamieny tem, że roztwór gotuje się z wapnem w celu strącania arsenianu i cynianu wapniowego.

14. Proces kołowy przy rafinowaniu ołowiu według zastrz. 1, znamienny tem, że stopiony ołów traktuje się odczynnikami, zawierającym wodorotlenek sodowy, przy czem użyty odczynnik zostaje oddzielony od ołowiu, a arsen oddziela się z użytego odczynnika przez ochłodzenie i krystalizację z gorącego stężonego roztworu, mającego ciężar gatunkowy około 1,35, i że roztwór zostaje oddzielony od wydzielonych kryształów i znów użyty.

15. Proces kołowy według zastrz. 14, znamienny tem, że zarówno cyna i arsen zostają wydzielone, przyczem ustalony jest

taki stosunek arsenu do cyny, przed ochłodzeniem i krystalizacją z roztworu, że przynajmniej 3 wagowe części arsenu przypadają na jedną wagową część cyny.

16. Proces kołowy według zastrz. 14 albo 15, znamienny tem, że kryształy zostają rozpuszczone i że w roztworze rozpuszcza się odczynniki, uwalniające wodorotlenek sodowy, który powraca do procesu kołowego.

Henry Harris.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.

