



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 310

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 02 75
(21) PV 746-75

(51) Int. Cl. C 22 B 1/11

(40) Zveřejněno 31 12 79
(45) Vydáno 30 04 83

(75)
Autor vynálezu

RYCHNOVÁ ALENA ing., PARDUBICE

(54)

Způsob odstraňování sirníků arsenu - realgaru As_2S_2
a auripigmentu As_2S_3 z kolemanitu

1

Vynález se týká způsobu odstraňování sirníků arsenu realgaru As_2S_2 a auripigmentu As_2S_3 - z kolemanitu před zpracováním kolemanitu zejména na borité sloučeniny jako borax nebo kyselinu boritou.

V kolemanitové rudě v současné době zpracovávané se obsah arsenu As z původně požadované hodnoty 0,01 % hmotnostního vzhledem k výskytu v ložisku zvýšil na 0,06 % až 0,35 % hmotnostního. Boritá ruda se i nadále zpracovává dosavadní technologií na borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ a na kyselinu boritou H_3BO_3 .

Při výrobě boraxu se rozkládá kolemanit sodou a bikarbonátem sodným, uhličitanový kal se odfiltruje, po ochlazení filtrátu se vykrytalovaný borax odstřeďuje a suší.

Při výrobě kyseliny borité se kolemanit rozkládá kyselinou sírovou, odfiltruje se sádra a ochlazením filtrátu vykrytalizuje kyselina boritá, která se odstřeďuje a suší.

U výroby boraxu byla provedena úprava technologie, která spočívá v dávkování vodného roztoku chloridu železitého $FeCl_3$ o koncentraci cca 40 % hmotnostních do autoklávu před dávkováním kolemanitu do předloženého matečného roztoku.

Tato úprava řeší jednak kvalitu výrobku - boraxu, jednak se jí dosahuje snížení obsahu arsenu As v cirkulujících matečných lousích na koncentraci nižší než 1 g/l. Dávkování roztoku

chloridu železitého FeCl_3 do matečného roztoku snižuje se vyluhovatelnost arsenu As z odpadních uhličitánových kalů výroby boraxu.

Dosavadní způsoby neřeší však předčištění boritých surovin s nežádoucím obsahem arsenu As ještě před vlastním zpracováním borité rudy, jako kolemanitu, na borité sloučeniny.

Uvedený nedostatek odstraňuje způsob odstraňování siřníků arsenu - realgaru As_2S_2 a auripigmentu As_2S_3 - z kolemanitu před zpracováním zejména na borité sloučeniny, jako borax nebo kyselinu boritou, jehož podstata spočívá v tom, že se rozemletý kolemanit suspenduje za míchání ve vodě nebo v matečných loužích z předcházející výrobní operace požadované borité sloučeniny při hmotnostním poměru 1 : 2 až 1 : 5, za přidání 0,04 % až 0,5 % hmotnostního roztoku flotačních činidel, jako kyseliny olejové nebo xanthogenátu ethylnatého, vztaženo na celkovou hmotnost míchané suspenze, a vytvořená pěna s obsahem siřníků arsenu se po přerušení míchání od povrchu vodné suspenze oddělí.

Při způsobu podle předmětu vynálezu může být postupováno též tak, že se rozemletý kolemanit suspenduje za míchání ve vodě nebo v matečných loužích za současného uvádění vzduchu do reakční směsi.

Postup podle vynálezu umožní zpracovat kolemanitovou rudu s nepřijatelným obsahem arsenu, kterou by jinak nebylo možno použít pro výrobu následných sloučenin boraxu nebo kyseliny borité.

Principem způsobu úpravy boritých surovin podle vynálezu je skutečnost, že siřníky arsenu, jako realgar a auripigment, o měrné hmotnosti nižší, než jakou má mletá kolemanitová ruda, stouňají při míchání a provzdušňování vodné suspenze borité rudy na hladinu suspenze za tvorby pěny, oranžově až cihlově zbarvené. Účinnost tvorby pěny a její stálost se zvyšuje přidávkou běžných flotačních činidel, například kyseliny olejové nebo xanthogenátu ethylnatého. Rozpouštění siřníků arsenu v alkalickém vodném výluhu borité suroviny lze potlačit okyselením 60 % až 90 % kyselinou sírovou při hmotnostním poměru kyseliny a rudy 1 : 100 až 1 : 300.

Při předúpravě kolemanitu způsobem podle vynálezu sníží se obtíže s fixací arsenu v matečném roztoku a v odpadních kalcích do nerozpustné formy, neboť obsah arsenu As v upravené kolemanitové rudě je maximálně 0,03 % hmotnostního.

Koncentrovaný arsenový odpad je ukládán na povoleném uložišti a lze jej popřípadě použít pro přípravu arsenových sloučenin.

Při postupu podle vynálezu používaný hmotnostní poměr borité rudy a přidávaného roztoku nebo vody je 1 : 2 až 1 : 5. Hmotnostní poměr přidávaného ethanolického roztoku flotačního činidla kyseliny olejové vzhledem k celkovému množství suspenze je 1 : 200 až 1 : 1000, hmotnostní poměr přidávaného vodného roztoku ethylxanthogenátu k celkovému množství suspenze je 1 : 2000 až 1 : 2500. Dalším vhodným flotačním činidlem může být směs ve složení 80 % hmotnostních fenolu, 5 % hmot. methanolu a 15 % hmot. vody.

Následují příklady provedení, kterými však není předmět vynálezu vyčerpán ani omezen. Borité rudy upravené postupem podle vynálezu je možno dále použít, například v agrochemii jako hnojiva.

Ve všech příkladech provedení obsahuje kolemanitová ruda upravená postupem podle vynálezu maximálně 0,03 % hmotnostního arsenu. Způsob úpravy se provádí při normální teplotě. Seřazovaná pěna siřníků arsenu obsahuje průměrně 45 % sušiny.

Příklady provedení

1. V autoklávu se rozmíchá ve 4 500 litrech matečného roztoku o koncentraci 17 až 35 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / l a 10 až 40 g Na_2CO_3 / l z předcházející šarže výroby boraxu celkem 2 400 kg mletého kolemanitu o obsahu 0,06 % hmotnostního arsenu a dále se přidá 20 litrů ethanolickeho roztoku kyseliny olejové, zředěné lihem v objemovém poměru 1 : 25.

Po dokonalém rozmíchání se vytvoří oranžová pěna siřníků arsenu - realgaru As_2S_2 a auripigmentu As_2S_3 - o celkové hmotnosti 6 kg, která se s povrchu suspenze oddělí tzv. stíráním za pomoci hřeblového míchadla.

Takto upraveného kolemanitu se dále použije pro výrobu boraxu tak, že se do předčištěné suspenze kolemanitu nejprve dává 470 kg kalcinované sody, 400 kg technického bikarbonátu sodného a 30 litrů vodného roztoku chloridu železitého FeCl_3 o koncentraci 40 % hmotnostních a reakční směs se dále zpracuje známým postupem na borax.

Obsah rozpustného arsenu v cirkulujícím matečném roztoku se pohybuje v koncentraci do 1 g/l.

Vyrobený borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ hmotnosti 2 300 kg je bílé barvy a vyhovuje pro výrobu smaltů a frit.

2. V autoklávu nebo v jiné nádobě opatřené míchadlem se do 2 000 litrů vody nebo zředěných promývacích vod z výroby boraxu dává 15 litrů roztoku kyseliny olejové v ethylalkoholu v objemovém poměru 1 : 20 a dále 1 000 g vodného roztoku ethylxanthogenátu o koncentraci 2,5 % hmotnostního.

Poté se do směsi vnese 2 400 kg mletého kolemanitu s obsahem 0,06 % hmotnostního arsenu a rozmíchá.

Vyflotované siřníky arsenu hmotnosti 6 kg se oddělí ve formě pěny na hladině suspenze stíráním hřeblovým míchadlem.

Další technologický postup je shodný s 1. příkladem provedení.

3. Do rozkladné nádoby s předloženým obsahem 4 500 litrů matečného roztoku o obsahu 60 až 70 g H_3BO_3 / l a 5 až 40 g MgSO_4 / l z výroby kyseliny borité se za míchání a provzdušňování dává 950 kg mletého kolemanitu o obsahu 0,3 % hmotnostního arsenu.

Poté se do reakční směsi přidá 1 kg vodného roztoku ethylxanthogenátu o koncentraci 2 % hmotnostní a reakční směs se důkladně rozmíchá až do vytvoření pěny.

Vyloučená pěna siřníků arsenu hmotnosti 20 kg se s hladiny suspenze odstraní stíráním hřeblovým míchadlem.

Do předčištěné suspenze kolemanitu v matečném roztoku se dává 470 kg 97 % kyseliny sírové. Po oddělení vyloučené sádry se filtrát zpracuje známým postupem na kyselinu boritou.

Vyrobená kyselina boritá hmotnosti 550 kg je bílá a svou kvalitou vyhovuje pro zpra-

cování ve sklárnách.

4. Do flotátoru se předloží 2 000 kg vody a dále 15 litrů ethanoličského roztoku kyseliny olejové, zředěné lihem v objemovém poměru 1 : 20, a dále 1,3 kg vodného roztoku ethyl-xanthogenátu o koncentraci 2,5 % hmotnostního.

Do takto vytvořené směsi se za míchání a provzdušňování dávkuje 3 000 kg mletého kolemanitu o obsahu 0,15 % hmotnostního arsenu.

Vytvořená pěna siřníků arsenu o hmotnosti 40 kg se z hladiny vodné suspenze oddělí stíráním.

Hlušina - kolemanit - se oddělí od vodného roztoku (výluhu) odstředěním a po uřípnutém vysušení ji lze zpracovat na kteroukoliv boritou sloučeninu.

Zbýlý vodný roztok (výluh) se vrací do další operace úpravy kolemanitové rudy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování siřníků arsenu - realgaru As_2S_2 a auripigmentu As_2S_3 - z kolemanitu před zpracováním zejména na borité sloučeniny, jako borax nebo kyselina boritou, vyznačující se tím, že se rozemletý kolemanit suspenduje za míchání ve vodě nebo v matečných loužích z předcházející výrobní operace požadované borité sloučeniny při hmotnostním poměru 1 : 2 až 1 : 5, za přidání 0,04 % až 0,5 % hmotnostního roztoku flotačních činidel, jako kyseliny olejové nebo xanthogenátu ethylnatého, vztaženo na celkovou hmotnost míchané suspenze, a vytvořená pěna s obsahem siřníků arsenu se po přerušení míchání od povrchu vodné suspenze oddělí.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se rozemletý kolemanit za míchání suspenduje ve vodě nebo v matečných loužích za současného uvádění vzduchu do reakční směsi.