



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

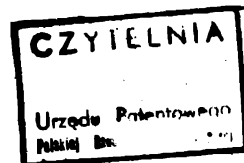
Zgłoszono: 29.12.77 (P. 203 560)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.07.79

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1982

Int. Cl.² C22B 9/10



Twórcy wynalazku: Andrzej Drożdżewicz, Wiesław Adamuszek, Julian Morek, Józef Cichoń, Czesław Sokołowski, Józef Wilk

Uprawniony z patentu: Huta Aluminium, Skawina (Polska)

Sposób azotanowy wytwarzania ołowiu wysokiej czystości o zawartości 99,999 % Pb i powyżej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ołowiu wysokiej czystości o zawartości 99,999% i powyżej, przeznaczonego do produkcji odczynników chemicznych wysokiej czystości, specjalnych stopów oraz dla potrzeb przemysłu elektronicznego.

Sposób według wynalazku zapewnia uzyskanie produktu z ołowiu hutniczego w gatunku PbO, z pominięciem bizmutu. Oznacza to, że dla przewidywanych wsadów do otrzymywania ołowiu wysokiej czystości nie prowadzi się procesu odbizmutowania oraz odlewania ołowiu hutniczego wykonuje się do form odlewniczych niewapnowanych.

Z polskiego opisu patentowego nr 2030 znany jest sposób rafinacji ołowiu, polegający na stapianiu zanieczyszczonego ołowiu z mieszaniną stopionych soli metali alkalicznych. Przy użyciu jednak tego sposobu w najlepszym wypadku uzyskać można jedynie półprodukt, wymagający dalszej obróbki.

Inny znany sposób otrzymywania ołowiu o podwyższonej czystości polega na elektrolizie wodnych roztworów soli ołowiatych. Metoda ta jednak nie pozwala na uzyskanie produktu wysokiej czystości, mimo iż wymaga wysokich nakładów.

Z polskiego opisu patentowego nr 77 840 znany jest sposób otrzymywania ołowiu wysokiej czystości w postaci granulek. Metoda ta polega na stosowaniu jako surowca wsadowego szczawianu ołowiu i następnie redukcji szczawianu ołowiu w

2

wyniku czego otrzymuje się ołów metaliczny. Główną wadą tego sposobu jest wysoki koszt surowca to jest szczawianu ołowiu.

Celem wynalazku jest uzyskanie takiej metody otrzymywania ołowiu wysokiej czystości, która zagwarantuje otrzymanie ołowiu o zawartości 99,999% Pb i powyżej przy minimalizacji nakładów. Zadanie to rozwiązano zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że ołów hutniczy gatunku PbO po wstępnym oczyszczaniu w drodze rafinacji ogniowej przy użyciu soli stopionych o składzie $\text{NaOH} + \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$, rozpuszcza się w kwasie azotowym a otrzymany azotan ołowiaty po oczyszczeniu zadaje się wodą amoniakalną w celu strącenia wodorotlenku ołowiaty. Uzyskany w ten sposób wodorotlenek ołowiaty rozkłada się termicznie na tlenek ołowiu i wodę, po czym tlenek ołowiu redukuje się za pomocą węgla z sacharozy, w temperaturze 250–900°C do ołowiu metalicznego, który z kolei oczyszcza się na drodze rafinacji próżniowej lub strefowej.

Oczyszczanie roztworu azotanu ołowiaty przy tym dokonywane jest przez filtrację na płytach celulozowo-azbestowych a wykrystalizowany azotan ołowiaty przemywa się alkoholem etylowym, natomiast do redukcji tlenku ołowiu używa się węgla z sacharozy.

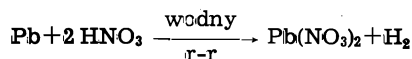
Główną zaletą sposobu według wynalazku jest korzystanie z łatwo dostępnego i taniego surowca wyjściowego jakim jest ołów hutniczy oraz po-

siadających podobne zalety podstawowych stosowanych odczynników, tj. kwasu azotowego oraz wody amoniakalnej. Zastosowanie do filtracji roztworów płyt celulozowo-azbestowych skutecznie i tanio rozwiązuje problem oddzielania zanieczyszczeń. Dalszą obniżkę kosztów daje użycie sacharozy w procesie redukcji tlenku ołowiu na skutego zmniejszonego zużycia łódek grafitowych, w których następuje proces redukcji.

Przykład. 100 kg ołowiu hutniczego gatunku PbO o składzie chemicznym: Pb — 99,99% Bi od 0,0005 do 0,005 %, Fe — 0,0010 %, Cu — 0,001 %, Ag — 0,001 %, Sb — 0,001 %, Zn — 0,001 %, As — 0,001 %, Mg + Na + Ca — 0,002; łączna zawartość zanieczyszczeń wynosi 0,01%, w postaci gąsek stapia się w kociołku wykonanym ze stali kwasoodpornej, ogrzewanym elektrycznie oporowo wraz z mieszaną soli NaOH+KNO₃+NaCl w ilościach 1 kg + 1 kg + 0,25 kg.

Stopiony ołów poddaje się mieszanemu w temperaturze około 460°C w czasie jednej godziny po czym roztop pozostawia się do odstania w czasie jednej godziny, utrzymując temperaturę.

Następnie ciekły ołów rozlewa się poprzez dolny upust z kociołka do pojemnika z wodą zdeminielizowaną w trakcie czego następuje wykroplenie się ołowiu i zestalenie się granulek w wodzie zdeminielizowanej. Tak przygotowany ołów poddaje się procesowi rozpuszczania w roztworze kwasu azotowego i następnie procesowi oczyszczania azotanu ołowiu. Proces rozpuszczania przebiega wg reakcji:



Otrzymany azotan ołowiu oczyszcza się poprzez rozpuszczanie w wodzie zdeminielizowanej i filtrację roztworu poprzez płyty filtracyjne celulozowo-azbestowe.

Następnie roztwór zateża się i wykrystalizowuje z roztworu azotan ołowiu poprzez schładzanie. Wykrystalizowany azotan ołowiu przemywa się alkoholem etylowym co zwiększa skuteczność oczyszczania azotanu, dzięki rozpuszczalności azotanów metali zanieczyszczających ołów, które wykrystalizują wraz z azotanem ołowiu. Proces oczyszczania azotanu ołowiu prowadzi się dwukrotnie.

Dla przeprowadzenia procesu 15 kg ołowiu po rafinacji ogniowej rozpuszcza się w wodnym roztworze kwasu azotowego o składzie: 15 l HNO₃ 65 % i 45 l H₂O zdeminielizowanej w autoklawie szklanym. Proces prowadzi się w temperaturze 50° przy ciągłym mieszaniu roztworu w czasie 3 godzin.

Otrzymany roztwór zadaje się wodą amoniakalną (NH₄OH o zawartości 28% NH₃) w ilości 0,5 do 1 l, do momentu pojawienia się w roztworze niewielkiej ilości białych kryształków wodorotlenku ołowiu. Następnie roztwór filtruje się poprzez filtracyjne KK7 w celu oddzielenia zanieczyszczeń w postaci osadu od roztworu.

Otrzymany przesącz zateża się do 1/3 objętości i poprzez schładzanie roztworu wykrystalizowuje

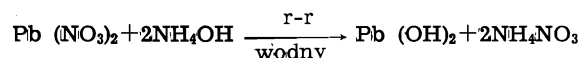
się azotan ołowiu. Po oddzieleniu azotanu od roztworu, azotan przemywa się alkoholem etylowym w ilości ok. 2 l. Uzyskany azotan poddaje się oczyszczaniu. W tym celu azotan rozpuszcza się w gorącej wodzie zdeminielizowanej o temperaturze 80°C w ilości 25 l, znajdującej się w autoklawie szklanym.

Wodny roztwór azotanu zadaje się wodą amoniakalną (o zawartości 28% NH₃) do momentu pojawienia się w roztworze białych kryształków wodorotlenku ołowiu po czym roztwór filtruje się poprzez płyty filtracyjne KK7.

Przesącz zateża się do 1/3 objętości i następnie poprzez schładzanie z roztworu wykrystalizowuje azotan ołowiu. Po odsączeniu wykrystalizowanego azotanu od roztworu, azotan przemywa się alkoholem etylowym w ilości 2 l.

Otrzymany azotan ołowiu posiada czystość wymaganą dla końcowego produktu to jest ołowiu wysokiej czystości czyli Pb 5N, o składzie chemicznym Pb = 99,999% i łącznej sumie zanieczyszczeń równej 0,001%, lub Pb 5N5, o składzie chemicznym Pb = 99,9995% i łącznej sumie zanieczyszczeń równej 0,0005%.

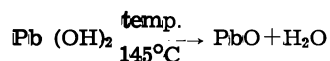
Azotan ołowiu poddaje się kolejno według sposobu procesowi przeprowadzenia azotanu w wodorotlenek ołowiu. Proces przebiega według reakcji:



Celem tego procesu jest uzyskanie wodorotlenku ołowiu, który bardzo łatwo rozkłada się na tlenek ołowiu i wodę, nie stwarzając zagrożenia toksycznego dla obsługi.

15 kg azotanu ołowiu rozpuszcza się w gorącej wodzie zdeminielizowanej w ilości 50 l o temperaturze około 80°C. Otrzymany roztwór zadaje się wodą amoniakalną (o zawartości NH₃ 28%) w ilości 7 do 8 litrów, w wyniku czego z roztworu wytrąca się Pb(OH)₂ w postaci osadu. Wytrącony wodorotlenek odsąca się od roztworu i następnie przemywa wodą zdeminielizowaną. Przemyty wodorotlenek kieruje się do procesu suszenia i rozkładu wodorotlenku.

Suszenie wodorotlenku prowadzi się w temperaturze 145°C. W trakcie suszenia zachodzi rozkład wodorotlenku na tlenki ołowiu i wodę według reakcji:

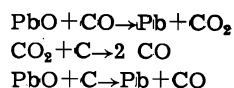


W wyniku procesu otrzymuje się tlenek ołowiu (mieszanina tlenków ołowiu), który stanowi wsad do procesu redukcji.

5 kg wodorotlenku ołowiu załadowuje się do łódki wykonanej ze szkła kwarcowego a następnie do retorty kwarcowej ogrzewanej elektrycznie oporowo. Temperatura procesu 145°C, czas 10 godzin.

Otrzymany tlenek ołowiu poddaje się kolejno procesowi redukcji.

Proces ten przebiega według reakcji:



Węgiel do procesu redukcji uzyskuje się przez spalanie sacharozy w trakcie procesu.

Przygotowuje się mieszaninę tlenków i sacharozy w ilości 2 kg tlenków i 40 g sacharozy. Całość załadowuje się do łódki grafitowej. Łódkę umieszcza się w retorcie kwarcowej, która znajduje się w piecu elektrycznym oporowym. Proces prowadzi się w zakresie temperatury od 250°C do 900°C. Czas procesu 5 godzin. Otrzymany ołów w postaci metalicznej poddaje się trawieniu w 10% wodnym roztworze kwasu azotowego w temperaturze około 50°C.

Wytrawiony ołów w celu odgazowania poddaje się procesowi rafinacji próżniowej. Rafinacja próżniowa polega na wygrzewaniu ołowiu w próżni w temperaturze 600 do 630°C przy ciśnieniu 1,33 Pa.

2 kg ołowiu załadowuje się do łódki grafitowej. Łódkę załadowuje się do urządzenia do wygrzewania próżniowego. Proces wygrzewania prowadzi się 10 godzin, utrzymując temperaturę 600 do 630°C i ciśnienie do 1,33 Pa.

Ołów wygrzany próżniowo poddaje się procesom przetwórstwa na: granulki, wlewki, pręty, druty.

Całkowity uzysk otrzymywania ołowiu wysokiej czystości według wynalazku wynosi co najmniej 84%.

Średni skład chemiczny ołowiu otrzymanego według wynalezionej sposobu jest następujący:
 Pb — 99,9997%, Bi — 0,00002%, Fe — 0,00003%,
 Cd — 0,000003%, Mg — 0,000005%, Cu — 0,000005%,
 Ag — 0,00003%, Sb — 0,00005%, Zn — 0,00005%,
 In — 0,000001%, Al — 0,00004%, Cd — 0,00005%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób azotanowy wytwarzania ołowiu wysokiej czystości o zawartości 99,999% Pb i powyżej z ołowiu hutniczego gatunku PbO obejmujący wstępną rafinację ogniową mieszaniną soli stopionych o składzie NaOH+KNO₃+NaCl, **znamienny tym**, że otrzymany w wyniku rafinacji ogniowej produkt rozpuszcza się w kwasie azotowym a otrzymany azotan ołowiaowy po oczyszczeniu zadaje się wodą amoniakalną w celu strącenia wodorotlenku ołowiaowego, następnie wodorotlenek ołowiaowy rozkłada się termicznie na tlenek ołowiu i wodę, po czym tlenek ołowiu redukuje się za pomocą węgla z sacharozy w temperaturze 250—900°C do ołowiu metalicznego, który z kolei oczyszcza się na drodze rafinacji próżniowej lub strefowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór azotanu ołowiaowego oczyszcza się przez filtrację na płytach celulozowo-azbestowych a wykrystalizowany azotan ołowiaowy przemycza się alkoholem etylowym.