

Warszawa, 15 listopada 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



6019 1/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22103.

Kl. 12 n, 1.

Chemische Werke Schuster & Wilhelmy
Patentverwertungsgesellschaft m. b. H.
(Reichenbach, Oberlausitz, Niemcy).

12 m, 1/00

Sposób wytwarzania miazgi rozdrobnionych związków metali.

Zgłoszono 3 kwietnia 1934 r.

Udzielono 6 września 1935 r.

Przedmiot niniejszego wynalazku stanowi nowy sposób wytwarzania miazgi rozdrobnionych związków metali, zwłaszcza tlenków metali, np. produktów utlenienia ołowiu metalicznego (minji, glejty ołowianej lub tym podobnych produktów). Sposób polega na tem, że stopiony albo topiący się materiał wyjściowy (np. metal) rozprasza się zapomocą stałego materiału ziarnistego o wielkości ziarn od 0,2 do 8 mm. Jako środek rozpraszający stosuje się głównie piasek o wielkości ziarn od 0,2 do 8 mm. Materiał, rozproszony w sposób powyższy, poddaje się reakcji chemicznej z jednym lub kilkoma innymi składnikami, np. utlenieniu zapomocą gazu utleniającego, np. powietrza, tlenu, pary wodnej, albo

zapomocą stałego materiału utleniającego. Otrzymany związek metali od środka rozpraszającego oddziela się następnie mniej lub bardziej dokładnie na drodze fizycznej lub chemicznej, np. przez przesianie, oddzielanie, odwirowanie, szlamowanie lub rozpuszczanie, przyczem środek rozpraszający stosuje się ponownie do przeróbki. Jako materiał wyjściowy obok czystego metalu można stosować również związek metalu, np. siarczek, albo stop metalu, natomiast jako środek rozpraszający prócz piasku można stosować również inne minerały naturalne albo materiały, wytworzone sztucznie, jak np. porcelanę i szkło. Jako środki rozpraszające można także stosować metale w postaci ziarnistej, związki

metali albo stopy metali, o ile tylko nie reagują one w znacznym stopniu z materiałem przeznaczonym do rozproszenia, albo z fazą rozproszoną. W niektórych przypadkach zaleca się stosować środek rozpraszający, który wykazuje przyspieszający wpływ na reakcję. Działanie to można jednakże osiągnąć również przez dodanie odpowiednich katalizatorów. Temperaturę reakcyjną dobiera się tak, żeby nie przewyższała ona więcej niż o 100°C punktu topnienia użytego materiału wyjściowego.

Jeśli np. w otwartej misce mieszać 100 kg piasku o wielkości ziarn 0,2 mm z 75 kg stopionego ołowiu, to po 24 godzinach zawartość PbO_2 w produkcie końcowym wynosi 14,5%; po 30 godzinach — 21,3%, a po 48 godzinach — 23,4%.

Znacznie lepsze wyniki, jeśli idzie o czas reakcji i właściwości PbO_2 , można osiągnąć przy użyciu środka rozpraszającego o ziarnach nieco większej grubości. Najodpowiedniejsza wielkość ziarn leży mianowicie między 0,2 a 8 mm. Jeśli np. 10 kg krystalicznego żwiru kwarcowego o wielkości ziarn 0,8 mm ogrzewać z 7 kg ołowiu w ciągu 7 i pół godzin w temperaturze $450 - 460^{\circ}\text{C}$, a następnie — w ciągu 2 godzin w temperaturze 400°C , przedmuchując stale powietrze, to w produkcie reakcyjnym zawartość PbO_2 wynosi 21,7% przy objętości osadowej $31,5\text{ cm}^3$ i objętości zesypowej $45,0\text{ cm}^3$. Korzystniejszy rezultat otrzymuje się przy użyciu żwiru o wielkości ziarn 2 do 3 mm. Jeśli materiał rozproszony, wytworzony z 20 kg żwiru o tej wielkości ziarn i 14 kg ołowiu, ogrzewać w ciągu 4 godz do 500°C , a w ciągu następnych 2 do 3 kwadransów do $460 - 480^{\circ}$ z przedmuchiwaniem powietrza, to zawartość PbO_2 wynosi 32,87% przy objętości osadowej 30 cm^3 i objętości zesypowej 60 cm^3 .

Te doświadczenia dowodzą, że czas reakcji przy zastosowaniu grubszego środka rozpraszającego w porównaniu z zastoso-

waniem środka drobniejszego zostaje znacznie skrócony, co daje oszczędność na ogrzewaniu, prądzie elektrycznym i robociznie.

Jednakże specjalne znaczenie posiada ta okoliczność, że w przesiewniku wiatrowym albo też w przyrządzie sitowym oddzielanie związku metalu od środka rozpraszającego przy użyciu grubszych ziarn zachodzi lepiej i łatwiej, aniżeli przy wielkości ziarn poniżej 0,2 mm. Wysokoprocentową minję albo glejtę ołowianą można otrzymywać, stosując tylko ziarna o wielkości od 0,2 do 8 mm.

Utlenienie można przyspieszyć, stosując gazowy środek utleniający pod zwiększonym ciśnieniem.

Przykład I. Jeśli np. materiał, wytworzony z 7 kg stopionego ołowiu i 10 kg piasku (wielkość ziarn 3 do 5 mm), traktować najpierw w ciągu 3 godzin powietrzem pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie w ciągu 3 godzin tlenem pod ciśnieniem 1 atm, to po odsianiu otrzymuje się minję o zawartości 30,8% PbO_2 , co odpowiada 88,2% Pb_3O_4 . Objętość zesypowa wynosi 57 cm^3 , a objętość osadowa — 29 cm^3 . A więc, już po sześciogodzinnej obróbce otrzymuje się wysokowartościową minję, pomimo stosunkowo bardzo małego zwiększenia ciśnienia.

W niektórych przypadkach utlenienie można przerwać przy stopniu niższym od całkowitego utlenienia na minję oraz wyciągnąć kwasem octowym niezupełnie utleniony ołów. Roztwór octanu ołowiu, otrzymany przy tem, można przerobić dalej na stały octan ołowiu. Jako pozostałość otrzymuje się minję o szczególnie dużej zawartości PbO_2 .

W taki sam sposób, jak opisano powyżej w odniesieniu do ołowiu, sposobem według wynalazku również i inne metale można przeprowadzać w postać mialko rozdrobnioną lub w mialko rozdrobnione pochodne.

Przykład II. Siarczek antymonu (punkt topnienia 550°C) przy dostępie powietrza miesza się z taką samą ilością wagową piasku o wielkości ziarn 2 — 3 mm w temperaturze, przewyższającej o około 100°C punkt topnienia antymonu. Powstaje kwas siarkowy, a obok niego — stały tlenek antymonu o punkcie topnienia 656°C , który, jak już opisano w odniesieniu do ołowiu, można oddzielić od środka rozpraszającego (piasku) przez odsianie. Wydajność wynosi około 99%.

Przykład III. 120 części wagowych antymonu stapia się z 310 częściami wagowymi ołowiu. Stop ten rozprasza się 430 częściami wagowymi piasku o wielkości ziarn 0,2 do 0,5 mm w temperaturze, leżącej nieco powyżej 300°C . Po skończonem rozpraszaniu, mieszając dalej, dodaje się 600 — 700 części wagowych saletry sodowej, jako środka utleniającego. Topiąca się saletra utlenia antymon i ołów razem na antymonin, t. j. tak zwaną żólcień neapolitańską. Związek ten przez odsianie oddziela się od piasku, a przez przemycie uwalnia się od soli sodowej.

Przykład IV. Wytwarzanie tlenku cynkowego odbywa się w taki sam sposób, jak opisano w odniesieniu do ołowiu, przy użyciu cynku metalicznego o punkcie topnienia 419°C . Jako środek rozpraszający stosuje się jednakże nie piasek, lecz żelazo w ziarnach o średnicy 3 — 5 mm, ponieważ krzemionka piasku przy reakcji termicznej ulega częściowej redukcji do krzemu.

Przykład V. Jeśli w przykładzie III zamiast piasku zastosować nieglazurowany porowaty grysik kamionkowy albo porcelanowy o wielkości ziarn 2 — 3 mm, nasycony roztworem chlorku żelazowego, a na-

stępnie wysuszony, to reakcja przebiega szybciej i żólcień jest intensywniejsza.

W taki sam sposób z cyny metalicznej można otrzymywać tlenek cyny, z bizmutu metalicznego — tlenek bizmutu. Przez traktowanie kadmu metalicznego najpierw powietrzem, a następnie dwutlenkiem węgla, np. oczyszczonemi gazami dymowemi, można otrzymać węglan kadmu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania miało rozdronionych związków metali, zwłaszcza tlenków metali, znamienny tem, że stopiony albo topiący się materiał wyjściowy rozprasza się zapomocą stałego materiału ziarnistego o wielkości ziarna od 0,2 do 8 mm i w tym stanie poddaje się go reakcji chemicznej, poczem po osiągnięciu żadanego wyniku reakcji środek rozpraszający usuwa się mechanicznie lub chemicznie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że rozpraszanie uskutecznia się pod zwiększonem ciśnieniem gazowego środka reakcyjnego, np. gazu utleniającego.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, w zastosowaniu do wytwarzania tlenków metali, mogących występować w kilku stopniach utlenienia, znamienny tem, że utlenianie przerywa się przed doprowadzeniem do zupełnego utlenienia i niezupełnie utleniony metal wyciąga się zapomocą odpowiednich kwasów albo rozpuszczalników.

Chemische Werke
Schuster & Wilhelmy
Patentverwertungsgesellschaft m. b. H.
Zastępca: Inż. M. Zmigryder,
rzecznik patentowy.