

2

3 listopada 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



C 226 9/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 6261.

Henry Harris
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. 40 a 15

9/12

Sposób traktowania nieczystego ołowiu i stopów ołowiu.

Zgłoszono 4 lipca 1925 r.

Udzielono 8 listopada 1926 r.

Pierwszeństwo: 11 grudnia 1924 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Z ołowiu albo ze stopów ołowiu z zawartością arsenu, cyny, antymonu, cynku i t. d. zostają te zanieczyszczenia, względnie składniki stopów, w ten sposób usuwane, że stopiony ołów w mialko rozdrobnionym stanie doprowadza się do dokładnego zmieszania z wodorotlenkiem alkalicznym. Sposób ten prowadzi się tak, by podczas traktowania do stopionego ołowiu dostawały się środki utleniające w odmierzonych ilościach, przyczem wskazanem jest, aby temperatura była o tyle niską, żeby tlenek ołowiu nie przechodził do stopu. Dokładne zmieszanie ołowiu z odczynnikami może być np. osiągnięte w ten sposób, że płynny ołów wprowadza się do stopionych odczynników. Ołów w tych warunkach wskutek

jego wyższego ciężaru właściwego opada w stopie, zbiera się pod stopem i wciąż w ten sam sposób doprowadza się do zetknięcia z odczynnikami, aż do czasu przejścia zanieczyszczeń, względnie niepożądanych składników, do stopu. Jako środek utleniający, który wskazanem jest ciągle dodawać w określonych ilościach podczas powyższego procesu, może być użyty np. azotan sodowy. Gdy stopiony metal przy prowadzeniu go w kołowym obiegu procesu przez odczynnik styka się z powietrzem, to, naturalnie, i tlen z powietrza działa w pewnym stopniu utleniająco.

Do wodorotlenku alkalicznego w celu regulowania jego punktu topliwości i ciągliwości, jak również dla ułatwienia od-

działania i ponownego otrzymywania zawartych w odczynniku substancji, mogą być domieszane sole, jak np. sól kuchenna.

Jeżeli traktowany materiał zawiera jednocześnie kilka powyżej wskazanych zanieczyszczeń albo składników, to mogą one również być otrzymywane oddzielnie w ten sposób, że proces przeprowadza się stopniowo, albowiem przy oczyszczaniu utleniania się przedewszystkiem arsen. Dopiero gdy materiał już nie zawiera godnych uwagi ilości arsenu, rozpoczyna się utlenianie cyny i, gdy główne ilości cyny są już wydzielone, wtedy dopiero rozpoczyna się utlenianie antymonu. Odpowiednio do powyższego przy stopniowym oczyszczaniu ołowiu traktuje się materiał przedewszystkiem określoną częścią całkowitej ilości mającego być użytym odczynnika tak długo, aż np. główna masa arsenu nie zostanie oddzielona, poczem usuwa się zawierający arsen stop i materiał traktuje się nową częścią odczynnika dla wydzielenia cyny, a następnie — resztą odczynnika dla oddzielenia antymonu. Przez takie stopniowe wydzielanie zawarte w materiale zanieczyszczenia względnie składniki dają się oddzielnie otrzymywać, w oddzielnych odpowiednich porcjach i są prawie w stanie czystym. Naturalnie, proces może być prowadzony i w ten sposób, że np. otrzymuje się arsen wraz z cyną i oddzielnie antymon i t. d.

Arsen, cyna i antymon, które były zawarte w ołowiu, znajdują się w użytych odczynnikach w formie soli alkalicznych związków tlenowych tych metali, to znaczy jako sole kwasu arsenowego, kwasu cynowego i antymonowego. Otrzymane przy tym sposobie produkty mogą być dalej przerabiane w celu przeprowadzenia związków arsenu, cyny i antymonu w taką formę, przy której mogą być one łatwo użyte.

Opisany sposób nadaje się dobrze do wydzielania powyżej wskazanych zanie-

czyszczeń względnie części składowych z ołowiu i jest bardziej ekonomiczny od znanych dotychczas sposobów. Metale otrzymuje się podług tego sposobu w stanie bardziej czystym, niż przy znanych sposobach. Jednak i ten sposób ma jeszcze pewną wadę, polegającą na tem, że musi być użyta duża ilość środka utleniającego, który zużywa się bezpowrotnie, gdyż tlen jego podczas procesu łączy się z arsenem, cyną, antymonem i t. d. Również i zużyte odczynniki, które mogą zawierać alkalia żrące, sole metali alkalicznych kwasu arsenowego, antymonowego i cynowego, muszą w celu otrzymywania ponownego związków alkalicznych i oddzielania wchłoniętych przy procesie oczyszczania substancji, być przerabiane oddzielnie. Przerabianie to, a szczególnie przerabianie soli kwasu antymonowego na antymon metaliczny, połączone jest ze znacznymi kosztami i z całkowitą albo częściową stratą alkaliów, przez które antymon jest związany na sól kwasu antymonowego.

Sposób według wynalazku umożliwia znaczne zmniejszenie zużycia potrzebnych do rafinacji ołowiu odczynników, szczególnie środków utleniających.

Wynalazek polega na tem, że, jako środki utleniające, przy przerabianiu nieczystego ołowiu względnie stopów ołowiu, potasem żrącym, zostają stosowane związki tlenowe takich metali, które z ołowiem również wytwarzają stopy, ale mają mniejsze powinowactwo do tlenu, niż zanieczyszczenia, które mają być usunięte z ołowiu. Przy użyciu takich związków tlenowych jako środków utleniających, zostają utlenione łatwiej ulegające utlenieniu substancje, tworzące z ołowiem stopy, które następnie przechodzą do stopionej części, a na ich miejsce do stopu z ołowiem przechodzi metal z użytych związków tlenowych, ulegając przy procesie tym redukcji. Do użytych do traktowania ołowiu albo stopów ołowiu podług wynalazku odczynników

mogą być dodawane również i inne sole, jak np. sól kuchenna.

Również i według wynalazku wydzielanie substancji tworzących z ołowiem stop może się odbywać stopniowo. To stopniowe traktowanie może np. być w ten sposób przeprowadzone, że jako środek utleniający zostaje przedewszystkiem użyty związek tlenowy metalu, który może utlenić jedynie tylko najłatwiej ulegające utlenieniu zanieczyszczenia. Następnie, w celu usunięcia dalszych zanieczyszczeń, względnie składników stopów ołowiu w dalszym przebiegu roboczym, stosuje się związki tlenowe takiego metalu, który również może tworzyć stop z ołowiem, ale posiada mniejsze powinowactwo do tlenu od składników, które mają być w tym przebiegu usunięte.

Gdy ołów podlegający oczyszczeniu, względnie stop ołowiu posiada już metal, którego związek tlenowy zostaje według wynalazku użyty, jako środek utleniający, to oczywiście metal ten nagromadza się, co szczególnie korzystnem jest w tych wypadkach, gdy idzie o wytworzenie stopu ołowiu ze zwykłą rynkową zawartością składników.

Rozumie się, że również możliwem jest stosowanie pochodzącej z rafinacji wcześniejszego ładunku mieszaniny soli, jako środka utleniającego, zawierającej obok potrzebnego środka utleniającego związki tlenowe takich substancji, które mają być usunięte z ołowiu. Przez odpowiedni wybór składu stapianych substancji i ołowiu, który ma być przerobiony, jest się w możności otrzymywania dzięki sposobowi według wynalazku produktów o pożądanym odpowiednim składzie.

Według stanowiącego przedmiot wynalazku sposobu otrzymuje się nie czysty ołów lecz stop ołowiu, a jako środek utleniający może być użyty związek tlenowy takiego metalu, by otrzymać cenny stop ołowiu, np. hertę ołowianą. W ten sposób

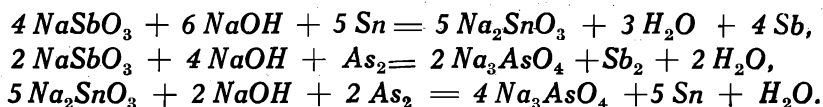
bezwartościowe stopy ołowiu można przerabiać na stopy cenne. Stop ołowiu może naturalnie być podług znanych sposobów przerobiony, np. i na ołów miękki, przy czem użyty odczynnik, zawierający składnik stopu ołowiu w kształcie związków tlenowych (np. antymonian sodowy), może być użyty według wynalazku, jako środek utleniający, przy przerabianiu nowego ładunku.

W dalszym opisie istota wynalazku będzie bliżej wyjaśniona na przykładach wykonawczych.

Jeżeli, np., ze stopu ołowiu, zawierającego arsen, cynę i antymon, mają być wydzielone podług niniejszego sposobu arsen i cyna, to stosuje się odczynnik, zawierający obok wodorotlenku alkalicznego — antymonian metalu alkalicznego. Wskazaniem jest w tym celu stosowanie mieszaniny soli otrzymanej przy oczyszczaniu ołowiu, która obok antymonianu alkalicznego może zawierać cynian i arsenian alkaliczny. Gdy taką mieszaninę soli miesza się przy odpowiedniej temperaturze ze stopionym ołowiem, to przedewszystkiem utlenia się zawarty w materiale arsen przez sól kwasu antymonowego na kwas arsenowy, który przechodzi do stopionej części, a odpowiednia ilość antymonu z alkalicznego antymonianu redukuje się na metal, który tworzy stop z ołowiem. W ten sposób powiększa się zawartość antymonu w stopie ołowiu. Po usunięciu przeważnej ilości arsenu ma miejsce taki sam proces pomiędzy cyną i antymonem, wskutek czego dalsza ilość antymonu zajmuje miejsce cyny w stopie, a cyna jako cynian alkaliczny przechodzi na miejsce antymonu do stopionej części. Ilość potrzebnej soli kwasu antymonowego daje się określić przez stechiometryczne wyliczenie z zawartości arsenu i cyny w materiale, przyczem można, naturalnie, brać pod uwagę również i utleniające działanie powietrza, z którym stopiony ołów styka się podczas procesu.

Przerabianie stopów ołowiu może być, według wynalazku, wykonane także i w ten sposób, że przedewszystkiem usuwa się arsen wraz z wytopioną częścią, zawierającą obok wodorotlenku alkalicznego cynian alkaliczny, poczem w dalszym przebiegu roboczym wydzielona zostaje cyna przez zastosowanie wodorotlenku alkalicznego i antymonianu alkalicznego.

W obu wypadkach powstaje stop antymonołowiu, który używa się, jako taki,



Rozumie się, że możliwe są i inne wykonania sposobu podług wynalazku; np. sposób ten może być stosowany do przerabiania stopów, składających się tylko z arsenu i ołowiu albo cyny i ołowiu albo arsenu i cyny albo arsenu, cyny i antymonu.

Jednocześnie z tlenowemi związkami metali, stosowanemi przy tym sposobie jako środki utleniające, mogą, w razie potrzeby, być stosowane jeszcze inne, stałe, płynne albo gazowe środki utleniające, jak np. azotan sodowy.

Niezależnie od oszczędności środka utleniającego i wodorotlenku alkalicznego, którą osiąga się przez powtórne stosowanie potrzebnej do przerabiania materjału ołowiowego mieszaniny soli, sposób według wynalazku przedstawia jeszcze i tę zaletę, że zmniejsza się zużycie odczynnika i, dzięki temu, koszty przerobu są znacznie mniejsze. Dalej powstaje możność bezpośrednio przerabiania na cenne stopy nieczystego ołowiu albo stopów ołowiu zupełnie bezwartościowych albo posiadających bardzo małą wartość pod względem technicznym. Sposób podług wynalazku może być wykonany zapomocą wszelkich odpowiednich urządzeń, jednak szczególnie dogodnemi okazały się urządzenia, opisane w niemieckich patentach 368 432 i 404 609.

albo też przerabia się dalej na ołów miękki. Pozostająca z tego przerabiania stopiona część, zawierająca antymon w postaci antymonianu alkalicznego, może być dalej stosowana jako środek utleniający, przy przerabianiu nowego ładunku nieczystego ołowiu.

Występujące przy sposobie według niniejszego wynalazku reakcje prawdopodobnie przebiegają według następujących równań:

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób traktowania stopionych metali i stopów, zawierających przynajmniej dwa rozmaite metale, w celu oddzielenia jednego albo kilku z tych metali przez użycie środków utleniających, znamienny tem, że do kąpeli metalowej jako środki utleniające dodaje się sole takich kwasów, w których tlenki metali występują jako wytwarzacze kwasów, przyczem sole te są tak obierane, że zawarty w nich metal ma mniejsze powinowactwo do tlenu związku od jednego albo kilku metali, wydzielanych z kąpeli metalowej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako środki utleniające stosowane są sole takich kwasów, w których tlenki metalowe występują jako wytwarzacze kwasów, przyczem metale te pod działaniem środka utleniającego na kąpiel metalową zostają zredukowane i przechodzą do oczyszczanego metalu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że jest zastosowany do oddzielenia arsenu, antymonu i cyny ze stopionych metali.

4. Sposób według zastrz. 3, szczególnie w zastosowaniu do stopionego ołowiu albo stopów ołowiu, znamienny tem, że stopio-

ny metal wprowadza się w dokładne zetknięcie z odczynnikiem, zawierającym sole takich kwasów, których tlenki metali występują jako wytwarzacze kwasów, przy czym metale te przy traktowaniu redukują się i stapiają się z ołowiem.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że odczynnik zawiera jeszcze alkaliczny tlenek albo wodorotlenek.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem, że środek utleniający wprowadza się do kąpeli metalowej stopniowo (okresowo) porcjami.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że w każdym okresie traktowania, przez odpowiednie wymierzenie czasu tegoż i używanej w tym stopniu ilości odczynnika, zostaje przeważnie wydzielony tylko jeden ze składników stopu, wskutek czego jednocześnie następuje oddzielenie poszczególnych składników.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że w oddzielnych okresach (stopniach) procesu jako środek utleniający są stosowane sole rozmaitych kwasów.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że stosowane w poszczególnych okresach procesu środki utleniające są tak dobierane, że mogą one stale wy-

dzielać z ołowiem najłatwiej utleniający się albo najłatwiej utleniające się składniki stopu.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tem, że do oddzielania arsenu i cyny z nieczystego metalu albo ze stopów metalowych stosowane są mieszaniny wodorotlenku alkalicznego z alkaljami kwasu antymonowego albo cynowego, w danym razie wraz z solami, jak np. solą kuchenną.

11. Sposób według zastrz. 4—10, znamienny tem, że stosowane są mieszaniny soli, które przy rafinacji stopionego ołowiu albo stopów ołowiu zapomocą wodorotlenku alkalicznego i przy stopniowym dodawaniu środka utleniającego są utrzymane przy tak niskich temperaturach, że ołów zupełnie nie przechodzi do stopu, który w danym razie może zawierać sole, jak np. sól kuchenną.

12. Sposób według zastrz. 1—11, znamienny tem, że jednocześnie mogą być stosowane i inne środki utleniające, jak np. azotan sodowy i t. d.

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