

30 grudnia 1927 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C 019, 21/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 6707.

Consortium für Nassmetallurgie
(Oker, Niemcy).

Kl. ~~42 n 7~~
12cn, 21/00

**Sposób otrzymywania związków ołowiu z rud, wyrobów hutniczych,
odpadków przemysłu chemicznego i tym podobnych surowców.**

Zgłoszono 23 września 1925 r.

Udzielono 11 stycznia 1927 r.

Pierwszeństwo: 23 września 1924 r. dla zastrz. 1—3; 20 marca 1925 r. dla zastrz. 4—7 (Niemcy).

Preparaty ołowiowe według wymagań przemysłu muszą być bardzo czyste.

Obecność bizmutu, miedzi, żelaza i innych tlenków metalowych już w niewielkiej ilości wyklucza zupełnie zastosowanie tych preparatów w pewnych gałęziach przemysłu jak np. w przemyśle szklanym i ceramicznym. Dotychczas uzyskiwano czyste preparaty ołowiowe przez stopienie surowców, zawierających ołów, i rafinowanie otrzymanego ołowiu. Uzyskany ołów o wysokim stopniu czystości stosowano, jako materiał wyjściowy, do wyrobu różnych preparatów ołowiowych. Przez działanie tlenem, kwasami lub też kombinacjami tych ostatnich wytwarzano z metalicznego ołowiu odpowiednie sole. Sole te po

większej części nie były używane jako produkt ostateczny, lecz służyły jak np. octan lub azotan do wyrobu innych związków ołowiu, mianowicie soli, stosowany jako barwniki.

Według niniejszego wynalazku jako produktu wyjściowego używa się rud, produktów hutniczych oraz np. żużli ołowianych lub odpadków przemysłu chemicznego, np. mułu z komór ołowianych (przeważnie siarczan ołowiowy) i wylugowuje te surowce chlorkami metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, w danym wypadku po zubożeniu zasad zawartych w surowym produkcie, przyczem można stosować kwasy w nadmiarze. W tym wypadku stężenie nie gra roli, najlepiej pra-

cować jest w ten sposób, że stosuje się z początku mały nadmiar kwasu solnego, co poznaje się po tem, że mętny płyn barwi na kolor niebieski roztwór czerwieni kongo, następnie płyn zobojętnia się węglanem wapniowym, co powoduje zniknięcie zabarwienia niebieskiego, i wykazanie słabo kwaśnego odczynu względem lakmusa. Można przytem stosować utlenianie np. zapomocą powietrza, chloru, bromu lub chloranów, ażeby przechodzące do roztworu żelazo stracić w postaci wodorotlenku żelazowego. Celem usunięcia obcych metali, należy płyn lub też przesącz zredukować zapomocą ołowiu metalicznego np. ołowiu ziarnistego lub gąbczastego, przy czem np. obecne srebro, rozpuszczające się w silnych ługach chlorków wydziela się w postaci osadu. Płyn filtruje się lub oczyszcza inną drogą, otrzymując ołów w postaci soli zespolonych z chlorku ołowiu i odnośnych alkaliów lub chlorków ziem alkalicznych. Stężenie ołowiu w tych zespolonych solach może być dość znaczne np. 9%. Rozczyn zadaje się związkami, wykazującemi odczyn alkaliczny względem lakmusa, a więc z wodorotlenkami alkalicznymi, tlenkami i wodorotlenkami ziem alkalicznych i węglanem alkali. Nie nadają się do tej reakcji związki, które nie reagują alkalicznie na lakmus, np. węglan wapniowy, gdyż wytwarza się osad, który po usunięciu ługu, przez wypłókanie, zawiera 5—9%, a więc dość dużo chloru, którego nie można usunąć przez przemywanie wodą.

Zaleca się nie wydzielać całej zawartości ołowiu i pozostawić w roztworze około 0,4—1%, którą to ilość ołowiu wprowadza się ponownie do procesu i wytrąca np. 90% całej ilości ołowiu. Dalsza przeróbka osadu, zawierającego tlenochlorki zależy od wyrabianych preparatów. Przy wytwarzaniu chlorku ołowiu należy osad po wypłókanii, o ile się płókania nie odkłada na koniec procesu, poddać działaniu kwa-

su solnego najdogodniej w takiej ilości, ażeby roztwór czerwieni kongo zabarwiał powstający płyn na kolor niebieski, i następnie przeprowadzić płókanie. Przy wyrobie siarczanu ołowiowego należy zamiast powyżej wspomnianego kwasu solnego stosować kwas siarkowy. Wyrabiając chromian używa się kwasu chromowego lub roztworu chlorku, dodając w danym razie wolny kwas np. kwas solny.

Sposób niniejszy pozwala także przez zastosowanie kwasu węglowego uzyskać węglan ołowiowy z takich surowców, jak ruda, wytwory hutnicze, żużle ołowiane lub odpadki przemysłu chemicznego, jak muł ołowiany (przeważnie siarczan ołowiowy). Osad strąca się z roztczynów ołowiu zapomocą związków, wykazujących odczyn alkaliczny wobec lakmusa, a więc wodorotlenków alkalicznych, tlenków i wodorotlenków ziem alkalicznych oraz węglanów alkali.

Najkorzystniej jest, gdy ołów wydziela się z roztworów niecałkowicie, lecz pozostawia się go w roztworze w ilości 0,4—1%, i tak np. wytrącić można 90% ołowiu. Rozczyny zawierające jeszcze ołów mogą być użyte ponownie do reakcji po oddzieleniu osadu. Osad odsącza się i przepłukuje, traktuje się wodą i dopuszcza doń dwutlenek węgla. Jeżeli zasada znajduje się w roztworze w nadmiarze, można też wprowadzać kwas węglowy bezpośrednio do mętnego roztworu.

Celem otrzymania szczególnie czystego preparatu należy do osadu, znajdującego się w wodzie lub też bezpośrednio do mętnego roztworu, tak długo wpuszczać kwas węglowy, aż zawartość chloru przestanie się zwiększać, a więc kwas węglowy przestanie reagować. Stwierdzić to można zapomocą próby. Po całkowitem lub częściowym oddzieleniu osadu od roztworu, zadaje się osad wodą i wpuszcza ponownie kwas węglowy, przez co dalsze ilości chloru z osadu przechodzą do roztworu. Odsączenie

osadu od roztworu, rozcieńczanie go wodą i wprowadzanie kwasu węglowego można powtarzać, aż do uzyskania koncentracji chloru w przesączu w wysokości mniej więcej 0,5%. Dalsze rozcieńczanie i ponowne wpuszczanie kwasu węglowego nie wywiera dalszego wpływu, chociaż granica ta nie jest stała i jest także zależna od temperatury. Z chwilą gdy dalsze rozcieńczenie staje się zbyt trudnym, można dodać małą ilość związku, reagującego alkalicznie, np. wapna, dokładnie wymieszać i jeszcze raz przepuszczać dwutlenek węgla i zbadać, czy pod wpływem tego dodatku zmniejsza się w dalszym ciągu zawartość chloru w osadzie, co się rozpoznaje po ilości chloru, która przeszła do roztworu. Jeżeli ani przez dodanie zasad ani przez rozcieńczenie wodą koncentracja chloru w płynie się nie zwiększa, wtenczas odciąganie chloru jest skończone. Odciąga się chlor w zależności od jakości wyrabianego produktu. Otrzymany w ten sposób węglan jest z reguły zasadowy i nadaje się bezpośrednio do użytku jako farba. Można go również stosować jako materiał wyjściowy do wyrobu innych związków ołowiu jak glejta, minja, octan ołowiu i t. p.

W niemieckich patentach Nr 229 422, 226 245 i 227 389 opisano sposób ługowania zanieczyszczonych produktów, zawierających tlenki ołowiu, zapomocą wrzącego stężonego roztworu chlorku magnezowego, wykrystalizowania mieszaniny soli po ostudzeniu, oddzielenia tej soli od ługu macierzystego i dopuszczaniu doń dwutlenku węgla, po uprzednim dodaniu wapnia, aż do wydzielenia zasadowego węglanu ołowiowego. Można przytem dwuchlorek ziemio-alkaliczno-ołowiowy, otrzymany przez ostudzenie roztworu chlorków ziem alkalicznych, zawiesić w wodzie i wpuszczać kwas węglowy po dodaniu wapna. Powyższy znany sposób polega na ługowaniu zapomocą gorących roztworów chlorku ziem alkalicznych i na filtrowaniu na go-

rażo. W tych warunkach nie można oczyścić roztworu od obcych metali, ponieważ roztwór musi pozostać w stanie gorącym, a usunięcie obcych metali z gorącego roztworu jest w praktyce niewykonalne. Otrzymany związek ołowiu nie jest czystym chlorkiem ołowiu lecz solą podwójną wraz z zanieczyszczeniami, porwanymi przy krystalizacji. Wprawdzie otrzymany zasadowy węglan pokrywa dobrze, lecz farba jest zasadniczo niedobra, ponieważ już nieznaczne zanieczyszczenia bardzo ujemnie działają na nią. Z tej przyczyny węglan ten nie nadaje się także do wyrobu minji lub t. p. do celów przemysłu szklanego.

Według sposobu niniejszego oczyszczanie roztworów przeprowadza się wprawdzie drogą znaną w innych gałęziach przemysłu, lecz zastosowanie tej drogi do oczyszczania stężonych roztworów chlorkowych daje wyniki niespodziewane. Nie można było zgóry przewidzieć wobec tworzenia się związków zespolonych, że przy zubożeniu zapomocą węglanu wapniowego, stanowiącem pierwszy etap oczyszczania przy lub po utlenieniu żelaza i manganu, wydzielą się faktycznie zasadowe sole żelaza, a nie pozostaną w stanie nierozpuszczonym, wydzielając się dopiero po strąceniu wapnem, przyczem strącają się one wraz z ołowiem, a przez to unika się oczyszczania produktu ołowianego. Także cementowania nierozpuszczonych metali zapomocą ołowiu gąbczastego nie można było przewidzieć, ponieważ cementacja metali elektrododatnich zapomocą metali elektroujemnych przeciwdziała skłonności tworzenia się związku zespolonego w roztworze. Fakt, że według sposobu niniejszego można otrzymać rzeczywiście zdolne do użytku preparaty ołowiu, jest niespodzianką, zważywszy jak mały stopień zanieczyszczenia jest dopuszczalny. W przeciwieństwie do znanych sposobów można sposobem niniejszym przeprowadzać przy izotermicznej temperaturze ługu, wskutek

czego chlorek ołowiu nie krystalizuje z roztworu. W razie wyługowania na gorąco, stężenie nie może być tak dobrane, aby przy nieznacznym ostudzeniu wydzielali się znaczne ilości związków ołowiowych. W znanych sposobach dotychczasowych należy bezwarunkowo wydzielić skrzystalizowany związek podwójny z najprzód gorącego roztworu przez studzenie. Jest to związane z trudnościami, ponieważ szczególnie w ługach chlorku wapniowego znaczna część ołowiu pozostaje w roztworze. Sączenie na gorąco, konieczne w sposobach dotychczas znanych, jest trudne do przeprowadzenia tem bardziej, że gorące roztwory silnie atakują przyrządy filtrujące.

Sposób niniejszy różni się więc od sposobów znanych zasadniczo tem, że wprowadzie znaną drogą ługuje się związki ołowiu zapomocą roztworów chlorków, lecz potem nie stosuje studzenia, tylko wytrąca tlenochlorek ołowiu przez zastosowanie alkalicznej reakcji i wydzielony chlorek przeprowadza się zapomocą kwasów lub soli w odpowiednie związki ołowiowe. Przytem po znanym wyługowaniu związków ołowiu zapomocą roztworów chlorkowych można usunąć obce metale znaną drogą.

Przykład I. 200 kg rudy ołowianej z zawartością 100 kg ołowiu w stanie utlenionym rozpuszcza się przy równoczesnym podgrzewaniu w 25 l roztworu chlorku wapniowego zawierającego około 530 g CaCl_2 w litrze, dodając kwas solny, aż do stałego zabarwienia papierku kongo na kolor niebieski. Do tego celu należy użyć mniej więcej 100 kg kwasu. Ług zawierający około 0,1% żelaza miesza się przy temperaturze 50°C z 1 kg chloranu potasowego i węglanem wapniowym w nadmiarze, i filtruje się. Przesącz miesza się w cieple w ciągu 1 godz z ołowiem ziarnistym, następnie odciąga się gąbczasty metal i strąca zapomocą 26 kg wapna w postaci mleka wapiennego. Strącony czy-

sty tlenochlorek ołowiu odsącza się, przyczem przesączu, zawierającego jeszcze około 0,4% ołowiu, używa się ponownie jako ługu rozpuszczającego. Mokry tlenochlorek zawierający 50% ołowiu i 6% chloru, po wypłókanu zadaje się, po uprzednim przemyciu wodą, 1 l wody, poczem wyklóca z 80 kg 30%-owego kwasu solnego. Tlenochlorek przechodzi w chlorek ołowiu, który odsącza się zapomocą pompy ssącej i płócie.

Przykład II. Dla wytwarzania siarczanu ołowiowego należy przygotować czysty tlenochlorek, jak w przykładzie I-ym. 200 kg tlenochlorku, zawierającego 50% Pb i 6% Cl, przerabia się na siarczan ołowiowy przez dodanie 34 kg kwasu siarkowego i 24 kg siarczanu sodowego.

Przykład III. Wytwarzając chromian ołowiowy, należy 200 kg mułu z komór ołowianych, zawierającego 50% ołowiu i 20% kwasu siarkowego, rozpuścić w 5 l nasyconego roztworu chlorku sodowego, dodając 50 kg chlorku wapniowego celem związania kwasu siarkowego. Po oczyszczeniu płynu, jak w przykładzie I, i odsączeniu powoduje się strącenie dodając 35 kg sody żrącej. Powstały osad odsącza się i przemyci, a przesącz używa do rozpuszczenia nowych ilości surowego materiału. Tlenochlorek ołowiu przerabia się z 95 kg chromianu potasowego w temperaturze 50°C ; przesącz natomiast stosuje się do dalszego rozpuszczania surowca.

Przykład IV. Węglan ołowiu wyrabia się z 200 kg tlenowej rudy ołowianej, zawierającej 50% ołowiu i 2% cynku, ługując ją na zimno 2 l 3%-ego kwasu solnego celem wydzielenia cynku. Następnie rozpuszcza się pozostałość w silnym roztworze chlorku wapniowego i ług oczyszcza jak w przykładzie I.

Strącanie przeprowadza się przy 20°C , dodając powoli przy jednoczesnym dokładnym mieszaniu mleko wapienne, zawierające 26 kg CaO . Tlenochlorek w ilo-

ści 200 kg z zawartością 50% ołowiu i 4,5% chloru odsąca się i płócze. Następnie zawiesza się go w 10 l wody, ażeby stężenie chloru w mętnej cieczy nie przekraczało 0,5% i skutkiem tego nie potrzeba było dekantować. Następnie dodaje się 7,1 kg CaO w postaci mleka wapiennego. Po półgodzinnym silnym mieszaniu wprowadza się, nie przerywając mieszania, kwas węglowy dopóki zawartość chloru wzrasta w roztworze. Reakcja ta dobiega końca przy wysokoprocentowym kwasie węglowym i odpowiednio szerokim przewodzie mniej więcej w ciągu pół godziny. Tlenochlorek ołowiu jest przytem całkowicie lub częściowo nasycony kwasem węglowym; chlor przechodzi do ługu, od którego daje się oddzielić przez filtrację.

Sposób niniejszy ma tę ważną zaletę, że ługi, otrzymane z zanieczyszczonych surowców ołowianych, można przez traktowanie tych ostatnich ługami chlorków oczyszczać w daleko idącym stopniu, w wypadku bowiem preparatów ołowianych wymagana jest znaczna czystość nawet w odniesieniu do produktów technicznych.

Sposobem poniżej opisanym można przeprowadzać oczyszczenie jeszcze z większą szybkością i dokładnością.

Przedłożony proces oczyszczania powinien być uskuteczniany nie przy użyciu mętów, otrzymanych przez działanie chlorków, a więc w obecności części nierozpuszczonych, lecz przy użyciu najlepiej samego przesączu. Dla przeprowadzenia reakcji postępuje się jak wyżej, to jest przesącz miesza się z nadmiarem kwasu i przed filtrowaniem zobojętnia węglanem wapniowym. Przytem wydziela się przeważnie część żelaza oraz arsenu, glinu, bizmutu i t. d. Skutkiem tego przy ostatecznym oczyszczaniu pozostaje niewiele domieszek do usunięcia. Okazało się, że w pierwszej fazie oczyszczania żelazo utlenia się i wydziela zapomocą zobojętniania, w drugiej zaś fazie ulega redukcji. Obie fazy można

też przeprowadzić z korzyścią odmienną drogą.

Wprawdzie strącenie żelaza według opisanego sposobu jest całkowite, lecz wymaga dłuższego czasu. Można jednak żelazo usunąć całkowicie w bardzo krótkim czasie, w danym razie po utlenieniu, stosując do strącania zamiast węglanu wapniowego środek, posiadający odczyn alkaliczny wobec lakmusu, np. wapno żrące.

Środek ten należy dodać w ilości, strącającej tylko drobną ilość ołowiu, znajdującego się w roztworze, przyczem wytrąca się taką ilość ołowiu żelazem, ażeby pozostały roztwór ołowiu był dostatecznie wolny od żelaza. Czy roztwór jest wolny od żelaza stwierdza się zapomocą jakościowych reakcyj, np. reakcji rodanowej.

Przytem postępuje się w ten sposób, że wraz z żelazem strąca się trochę ołowiu i bada, czy roztwór jest wolny od żelaza, w przeciwnym razie strąca się jeszcze trochę ołowiu przez dodanie wodorotlenku wapniowego. Granice strącania ołowiu przy niniejszym sposobie nie są ustalone.

W razie strącania większej ilości ołowiu, zostaje się więcej ołowiu w osadzie, który można stosować jako surowiec zawierający ołów, podług sposobu opisanego w głównym patencie. Do ługu np. zawierającego 5% ołowiu i około 2% żelaza w stanie rozpuszczonym dodaje się tylko tyle wapna, ile potrzeba do strącania około 1% rozpuszczonego ołowiu. Wtedy strąca się najprzód żelazo wraz z małą ilością ołowiu, przyczem wytrącanie jest bezwzględne i ilościowe w ten sposób, że przy właściwym zastosowaniu środków, reagujących zasadowo względem lakmusu, badanie roztworu względem roztworu rodanku nie powinno wykazać obecności żelaza.

Roztwór można przesączyć i przesącz oczyścić lub też zamiast sączenia oczyścić uprzednio otrzymany mętny roztwór od elektrododatnich składników, jak metale

szlachetne, bizmut i t. p., stosując zamiast proszku metalowego rozpuszczalny siarczek np. siarczek sodowy w ilości strącającej znów tylko mały ułamek np. 0,5% ołowiu. Ponieważ zanieczyszczenia wypadają prędzej niż siarczek ołowiu, więc można być pewnym, że skoro tylko strąci się siarczek ołowiu, i przy skłóceniu masa zostaje jednolitą, nastąpiło już całkowite strącenie zanieczyszczeń.

Zapomocą rozpuszczalnego siarczku nie potrzeba koniecznie redukować całkowitej ilości wolnego chloru, pozostałego po uprzednim utlenianiu żelaza; pewien niewielki nadmiar chloru może pozostać wraz z wydzielonymi siarczkami. Po każdej fazie oczyszczania można roztwór oddzielić od osadu, można też obie fazy przeprowadzić jedną po drugiej i dopiero po drugim oczyszczeniu zapomocą siarczków oddzielić osad. Pozostały muł zawiera pewną ilość ołowiu oraz innych strąconych ciał i może ponownie służyć jako surowiec do wyrobu preparatów ołowiowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania czystych związków ołowiu z surowców zawierających ołów, znamienne tem, że surowce ługuje się na zimno lub na gorąco roztworami chlorków przy możliwym unikaniu krystalizacji z ciepłych roztworów przy ich oziębianiu, wytrąca ołów z roztworów w postaci tlenochloru ołowiu, przez dodanie zasadowych ciał, a następnie przerabia znanym sposobem na inne czyste związki ołowiowe.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że strącony tlenochlorek ołowiu oddziela się od ługu użytego do strącania i wprowadza kwas węglowy do niego w obecności takiej ilości wody, że

praktycznie osiąga się całkowite usunięcie chloru z osadu ołowiowego.

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 2, znamienne tem, że w obecności nie wystarczającej ilości wody po częściowem zakończeniu tworzenia się węglanu z powodu zbyt wielkiej zawartości chloru w roztworze oddziela się osad od płynu i, dodając wodę, ponownie wpuszcza kwas węglowy.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienne tem, że z roztworu chlorku ołowiu usuwa się żelazo i t. p. dodając, w danym razie po dokonaniem utlenienia, taką ilość ciał o reakcji alkalicznej, przy których tylko mała ilość np. 1% ołowiu ulega strąceniu, poczem roztwór oddziela się od tworzącego się osadu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienne tem, że roztwór chlorkowy, zawierający ołów, oczyszcza się od soli metali szlachetnych i innych substancji elektrododatnich względnie utleniających przez działanie rozpuszczających siarczków w ilości, strącającej tylko małą ilość np. 0,5% ołowiu w roztworze, poczem roztwór oddziela się od osadu.

6. Sposób według zastrz. 1 i 5, znamienne tem, że obie fazy oczyszczania przeprowadza się kolejno w tym samym mętnym roztworze i dopiero po ukończeniu drugiej fazy oddziela roztwór od osadu.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienne tem, że przy strącaniu zapomocą rozpuszczalnych siarczków stosuje się ich tylko w takiej ilości, że niewielka ilość wolnego chloru, tworzącego się przy utlenieniu, pozostaje w roztworze.

Consortium
für Nassmetallurgie.
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.