

5 października 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



C01g 2402

B. ELIOTKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 10509.

Kl. 12-~~n-7~~

12m, 21/02

Consortium Électro-Chimique de France
(Bayonne, Francja).

Sposób i aparat do wytwarzania tlenków ołowiu.

Zgłoszono 18 stycznia 1928 r.

Udzielono 21 maja 1929 r.

Pierwszeństwo: 19 stycznia 1927 r. dla zastrz. 1—6, 19, 20 (Francja).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu i aparatów do wytwarzania tlenków ołowiu.

Wynalazek niniejszy opiera się na tej okoliczności, iż ołów otrzymany na drodze elektrolitycznej w postaci drzewiastej lub gąbczastej można przeprowadzić zapomocą utleniania w piecu odpowiednim bezpośrednio w podtlenek ołowiu, PbO (glejtę lub żółcień) lub nadutlenek ołowiu Pb_3O_4 (minję).

Skoro jednak zechciano to przewidziane teoretycznie przekształcenie przeprowadzić w praktyce i otrzymać wyniki zadowalające, natenczas stwierdzono, że bezpośrednie wprowadzanie ołowiu w postaci rzeczonyj do pieca utleniającego wywołuje częściowe stapianie się metalu w postaci

małych kulek, które nie mogą się utlenić i których obecność w tlenku otrzymywanym obniża znacznie jego wartość sprzedażną.

W myśl wynalazku niniejszego niedogodność powyższą można usunąć, skoro ołów w postaci drzewiastej lub gąbczastej przed prażeniem wysuszyć powoli i stopniowo doprowadzić pastę ołowiu metalicznego do temperatury około $200^{\circ}C$.

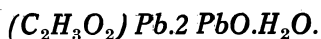
Ponadto, skoro przy obróbce elektrolitycznej ołowiu kąpiel elektrolityczna będzie zawierała ciało alkaliczne lub zasadowe, natenczas ołów będzie się osadzał w postaci koloidalnej, który można przeprowadzić w podtlenek ołowiu zapomocą zwykłego suszenia, ten ostatni zaś, rozumie

się, można utlenić dalej zapomocą prażenia na tlenek wyższy (minję).

W celu przeprowadzenia reakcji powyższej w praktyce, kąpiel elektrolityczna w myśl niniejszego wynalazku może się składać z roztworu wodnego soli ołowiu i ołowianu alkalicznego.

Najodpowiedniejszym jest roztwór zawierający równe części wagowe obojętnego octanu ołowiu i krystalicznego azotanu sodowego.

Elektrolit może się np. składać z roztworu wodnego obojętnego octanu ołowiu, którego to octanu część jest przeprowadzona w octan tróizasadowy o wzorze:



Wynalazek ponadto dotyczy kadzi elektrolitycznej do wytwarzania ołowiu drzewiastego lub gąbczastego, tem znamiennej, że jest zaopatrzona w przenośnik taśmowy, przesuwający się w głębi kadzi, na którym gromadzi się ołów gąbczasty.

Na rysunku uwidoczniono schematycznie w przekroju podłużnym, tytułem przykładu, kadełko elektrolityczne, zbudowane w myśl wynalazku.

W celu wytworzenia tlenków ołowiu, w szczególności zaś nadtlenu ołowiu Pb_3O_4 (minji) w stanie czystym niezawierającym cząstek nieutlenionych, uciekano się zwykle do rozmaitego rodzaju rozdrabniania materiału przed poddawaniem go kolejnemu utlenianiu.

W celu uniknięcia tych czynności proponowano już przygotowywać ołów w postaci drzewiastej lub gąbczastej na drodze elektrolitycznej i następnie utleniać w piecu prażalnym w celu wytworzenia tlenku ołowianego PbO i, przedłużając prażenie, otrzymywać nadtlenek Pb_3O_4 .

Pomimo, że przeprowadzenie to teoretycznie może być przewidziane i wykonane w praktyce z wynikiem częściowo zadowalającym, to jednak stwierdzono, że wpro-

wadzanie bezpośrednio ołowiu drzewiastego lub gąbczastego do pieca prażalnego wywołuje energiczne i zbyt gwałtowne utlenianie metalu, któremu towarzyszy wydzielanie się ciepła w takiej ilości, iż cała masa się rozżarza.

Otrzymany w ten sposób żółtocytrynowy tlenek ołowiany bądź dlatego, że tlen powietrza nie może przeniknąć dostatecznie szybko wgłąb masy, bądź też pod działaniem redukującym zdysocjowanej pary wodnej, jest zmieszany ze znaczną ilością kropelek ołowiu metalicznego, który ponownie się stopił lub odtlenił; często tlenek pozostawiony sam sobie zaczynał się topić i przechodzić w glejtę i częściowo zamieniał się w bryły. Wskutek tego tlenek otrzymany tracił znacznie na wartości sprzedażnej, tem bardziej, że go nie rozdrabiano i nie rozcierano, czego właśnie chciano uniknąć. Ponadto otrzymany w temperaturze wysokiej tlenek ołowiany o kolorze cytrynowożółtym przechodzi w nadtlenek bardzo powoli i przekształcenie go w minję o wzorze w przybliżeniu odpowiadającym wzorowi teoretycznemu Pb_3O_4 wymagało długiego prażenia.

W myśl wynalazku niniejszego, niedo-
godności rzeczonych unika się w ten sposób, że pastę ołowianą w postaci cienkiej warstwy suszy się przed prażeniem, podnosząc powoli temperaturę w przybliżeniu do 200°C. W ten sposób otrzymuje się proszek brązowy, składający się z tlenku ołowianego i nadtlenu ołowiu, który można po zwykłym przesianiu wyprażyć w warunkach zwykłych. W temperaturze pieca prażalnego tlenek ołowiany rozkłada się na minję i tlen, który wydzielając się in statu nascendi wewnątrz samej masy utlenia energicznie tlenek ołowiany na minję. Niekoniecznie należy przewietrzać energicznie wnętrze pieca, gdyż odświeżanie się powietrza uskutecznia się w dostatecznej mierze, dzięki nieuszczelnieniu pieca.

Sposób rzeczony daje wspaniałe wyniki i pozwala otrzymać, jak to już zaznaczono powyżej, dowolnie gęstą lub minję. Można go jednak uprościć, skoro przy obróbce elektrolitycznej ołowiu kąpiel będzie zawierała składnik alkaliczny lub zasadowy, sprzyjający otrzymywaniu czarnego proszku ołowiu w postaci koloidalnej, który reaguje energicznie podczas suszenia, dając nadtlenek ołowiu.

Ten ostatni można przeprowadzić oczywiście w tlenek wyższy (minję). W celu przeprowadzenia reakcji w praktyce, w myśl wynalazku niniejszego stosuje się elektrolit składający się zasadniczo bądź z podwójnego roztworu soli ołowiu i ołowianu alkalicznego, bądź z roztworu soli obojętnej ołowiu i soli wielozasadowej ołowiu.

W praktyce jednak postępuje się w sposób następujący. W pierwszym przypadku kąpiel elektrolityczna składa się z roztworu wodnego równych części wagowych obojętnej octanu ołowiu i azotanu sodowego krystalicznego. Stężenie kąpeli utrzymuje się np. między 5 i 10° Bé, t. j. gęstość jej waha się w granicach 1,03 i 1,07. W drugim przypadku kąpiel elektrolityczna składa się również z roztworu wodnego obojętnej octanu ołowiu, którego część wskutek tego przeszła w octan trójjasadowy o wzorze $(C_2H_3O_2)_2 Pb.2Pb.O.H_2O$. Jak i w przypadku poprzednim stężenie kąpeli może się wahać między 5 i 10° Bé.

Można stosować kadełko elektrolityczną podobną do uwidocznionej na rysunku. Na rysunku tym cyfra 1 oznacza kadełko elektrolityczną, zawierającą elektrolit i ołowiane płytki elektrodowe 2, rozmieszczone w szeregu. Kadełko 1 ztyłu jest zaopatrzone w bębny 3 i 4, które przesuwają taśmę bez końca 5, utworzoną z tkaniny gumowanej lub z blachy dziurkowanej.

Jak to uwidoczniło taśma 5 opuszcza się wgłąb kadzi 1 i podnosi się w górę w końcu przeciwnym do końca dźwigają-

cego bębny 3 i 4 na pochylnię 6 nachyloną lekko względem poziomu. Bęben 7 pozwala taśmę 5 przesuwając się w kierunku odwrotnym do poprzedniego pod dnem fałszywym kadzi 1 i wracać do bębnow napędzających 3 i 4.

Powietrze doprowadza się do kąpeli w ten sposób, że przenośnik 5 przesuwając się z szybkością 5 do 10 m na godzinę, wchodzi i wychodzi z kadzi 1, wskutek czego osadza się na nim wodzian ołowiu.

Skoro kąpiel składa się, jak to przewidziano powyżej w pierwszym przypadku, z roztworu podwójnego soli obojętnej ołowiu azotanu lub octanu i soli sodowej (octanu lub azotanu), natenczas odparowanie częściowe kwasu lub jego redukcja za pomocą wydzielającego się na katodzie wodoru nadaje kąpeli odczyn alkaliczny, wskutek czego wodzian ołowiu, wytworzony wskutek dopływu powietrza, rozpuszcza się, dając w ten sposób ołowian alkaliczny.

Skoro kąpiel składa się, jak w drugim przypadku, z roztworu obojętnej octanu (lub azotanu) ołowiu, natenczas wodzian ołowiu rozpuszcza się również, dając sole wielozasadowe ołowiu.

Zapomocą jednej lub drugiej kąpeli powyższej osad wytwarzający się na katodzie posiada postać czerni lub pasty, którą gromadzi się na taśmie przenośnika 5; produkt rzeczony posiada własność przechodzenia w tlenek ołowiany zapomocą reakcji egzotermicznej, ten ostatni daje się przeprowadzić w minję w czasie stosunkowo krótkim zapomocą prażenia.

Otrzymaną w ten sposób czarną masę ołowiu, będącą w stanie koloidalnym, przeprowadza się zapomocą przenośnika taśmowego 5 do zbiornika izotermicznego o dnie przesączającym, w którym przebiega wspomniana powyżej reakcja egzotermiczna. Zbiornik ten może posiadać formę dowolną, aby tylko był izotermiczny; można go np. wykonać z drzewa lub cementu

i zaopatrzyć w dno, przez które mogłaby się przesączać ciecz uniesiona przez wspomnianą masę ołowiową. Skoro reakcja egzotermiczna się skończy, natenczas masa jest całkowicie przeprowadzona w glejtę.

Tę ostatnią można, rozumie się, przeprowadzić w minję zapomocą zwykłego suszenia lub prażenia.

Skoro ma się na celu otrzymywanie minji, natenczas niekoniecznie należy oczekiwać całkowitego ukończenia reakcji egzotermicznej; tę ostatnią można wykorzystać tylko do przyspieszenia suszenia pasty, którą wreszcie obrabia się w sposób wskazany powyżej dla ołowiu gąbczastego. Dzięki temu jednak, że produkt podlegający prażeniu znajduje się w stanie bardzo rozdrobionym, czynność ta wymaga w celu otrzymania minji o wzorze teoretycznym Pb_3O_4 , zawierającej 32% nadtlenu, stosunkowo krótkiego czasu — około pięciu do sześciu godzin.

Rozumie się, że do mechanicznego przeprowadzenia wszystkich tych czynności można stosować rozmaite aparaty.

Produkty otrzymane w sposób opisany powyżej posiadają liczne zalety. Zwłaszcza glejta otrzymana zapomocą szybkiej reakcji składa się z czystego tlenu ołowiowego bez domieszki cząstek wyżej utlenionych i nadaje się bardzo do pewnych szczególnych celów przemysłowych, a mianowicie do otrzymywania soli ołowiu, gdyż rozpuszcza się ona całkowicie w kwasach, nie dając pozostałości w postaci nadtlenu.

Minja posiada kolor żywy pomarańczowoczerwony. Znajduje się ona w stanie tak zwanych „dyspersji” i składa się z cząstek nadzwyczaj drobnych, których wielkość jest mniejsza od 1 μ .

Zmieszana z olejem lnianym, jako farba, nie daje osadu i może się przechowywać miesiącami w stanie niestwardniałym.

Wynalazek umożliwia otrzymywanie

tlenu ołowiu po cenie niskiej, zapomocą prostych i tanich aparatów, a więc aparatów o szybkiej amortyzacji.

Wreszcie procesy te wymagają tylko nieznacznej ilości rąk roboczych, które są potrzebne jedynie do dostawy i ekspedycji, pozostałe zaś czynności wymagają jedynie zwykłej obsługi.

Sposoby rzeczzone usuwają czynności najbardziej uciążliwe, zwłaszcza utlenianie, ładowanie i wyładowywanie glejty z pieca, zastępując je operacjami przebiegającymi w środowisku mokrem i obsługiwaniem samoczynnie.

Rozumie się, że rozmaite przytoczone powyżej kompozycje kąpielowe podano jedynie tytułem przykładu i można je zmieniać. Również i stężenia kąpeli posiadają jedynie granice, odpowiadające w poszczególnym przypadku maximumowi przewodnictwa elektrycznego poszczególnych kąpeli, które to maximum może również odpowiadać stężeniu od 15 do 17° Bé.

Na elektrodach należy utrzymywać dostateczną gęstość prądu co najmniej od 1 do 1½ A na decymetr kwadratowy, a to w celu nie zwiększania wymiarów i ilości kadzi elektrolitycznych; również w celu osiągnięcia rzeczzonej gęstości prądu nie należy stosować zbyt znacznej różnicy potencjałów, co wywołałoby większe zużycie prądu.

W praktyce należy między płytami stosować woltaż od 1,5 do 1,7 wolta.

Również i przytoczone powyżej jednokowe ilości poszczególnych składników kąpeli nie należy brać ściśle, różnice nie zmieniłyby znacznie wyników: im więcej składnika alkalicznego (sody) lub zasadowego (rozpuszczonego wodzianu ołowiu) tem osad elektrolityczny posiada stan bardziej koloidalny, t. j. okoliczność ta sprzyja reakcjom pożytecznym. Jednak korzystnie jest jednocześnie, aby osad elektrolityczny był częściowo w postaci włóknistej drzewiastej, co wywołuje sól obojętna,

wskutek czego łatwiej jest go usuwać z kadzi.

Wogóle w obu przypadkach kąpiel stara, będąca w użyciu przez czas dłuższy, daje zawsze lepsze wyniki, aniżeli kąpiel świeża, przygotowana sztucznie.

Wreszcie z dwóch powyższych elektroliz, druga z octanem trójjasadowym nadaje się bardziej, gdyż do kąpeli nie wprowadza się metalu obcego, potasu lub sodu, które trudno jest usunąć nawet zapomocą przemycania i których obecność w sproszkowanych tlenkach może być szkodliwa, dzięki własnościom hygroskopijnym związków alkalicznych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania tlenków ołowiu, oparty na przygotowywaniu go w postaci gąbczastej lub drzewiastej na drodze elektrolitycznej, który można zapomocą utleniania przekształcić w formę odpowiednią, dającą bezpośrednio tlenek ołowiu PbO lub nadtlenek ołowiu Pb_3O_4 , znamienny tem, że między przeprowadzeniem ołowiu w postać gąbczastą lub drzewiastą a prażeniem, suszy się powoli pastę ołowiu metalicznego w temperaturze wzrastającej stopniowo do $200^{\circ}C$.

2. Sposób wytwarzania tlenków ołowiu

z mieszaniny zawierającej ołów drzewiasty i ołów czarny w postaci koloidalnej, przygotowany na drodze elektrolitycznej, znamienny tem, że elektrolit jest utworzony z roztworu wodnego obojętnej soli ołowiu, do którego dodano bądź ołowianu alkalicznego, bądź soli zasadowej ołowiu.

3. Sposób wytwarzania tlenków ołowiu według zastrz. 2, znamienny tem, że elektrolit jest wodnym roztworem równych części wagowych obojętnej octanu sodowego i krystalicznego azotanu sodowego.

4. Sposób wytwarzania tlenków ołowiu według zastrz. 2, znamienny tem, że elektrolit jest utworzony z wodnego roztworu obojętnej octanu ołowiu, w którym część tego octanu obojętnej przeprowadza się w octan trójjasadowy o wzorze: $(C_2H_3O_2) Pb.2PbO.H_2O$.

5. Kadź elektrolityczna do przeprowadzenia sposobu według zastrz. 2, znamienna tem, że jest zaopatrzona w przesuwający się po jej dnie przenośnik taśmowy, na którym podczas elektrolizy osadza się ołów.

Consortium
Électro-Chimique
de France.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

