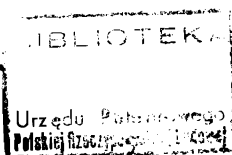


12 marca 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C226, 5/18

Nr 3074.

Pierre Coulbeaux i Frederic Emile Thomas
(Paryż, Francja).

Kl. 40 a 44-

5/18

**Sposób wydzielania metali nieszlachetnych, zwłaszcza łatwo topliwych,
w szczególności zaś cyny.**

Zgłoszono 24 maja 1922 r.

Udzielono 29 września 1925 r.

Pierwszeństwo: 25 maja 1921 r. (Belgia).

Wynalazek dotyczy przebiegu procesów w rodzaju odtleniania (redukowania), świeżenia, oddzielania fosforu i krzemu. Z punktu widzenia gospodarczego procesy odnośnie obejmują przeważnie, lecz nie wyłącznie, wydzielenie nieszlachetnych łatwo topliwych metali, jak ołów, cynk, antymon, arsen i przede wszystkim cyna.

Zastosowanie tego wynalazku daje wydajność nie tylko ilościową, lecz i jakościową znacznie korzystniejszą od tej, jaką zapewniają metody znane obecnie.

Istota wynalazku polega z jednej strony na użyciu w charakterze ciała redukującego lub dodatku do tegoż mieszaniny pochodnej cyjanamidu i ciała, jakie w pewnej oznaczonej temperaturze (temperatura

rozpadu) pochodną tę rozkłada, z drugiej zaś na wywołaniu w pomienionej mieszaninie temperatury sprawiającej rzeczony rozpad celem wszczęcia procesu redukcyjnego.

Niezależnie od powyższego najistotniejszego warunku wynalazek polega i na innych jeszcze szczegółach, a mianowicie: na zastosowaniu swoistego sposobu mieszania roztopionego metalu zapomocą sprężonych reaktywów redukujących tudzież układu elektrod stosowanych w piecach elektrycznych, nie węglowych, lecz z innego specjalnie przygotowanego materiału.

Wynalazek niniejszy obejmuje w szczególności zastosowanie go do wydzielania cyny, tudzież pewne opisane poniżej formy

wykonania, a również pewne nowe wytwory przemysłowe, jak mieszaniny, miesza-
dła, elektrody do pieców elektrycznych i
materiały wykładzinowe otrzymywane w
tym procesie, jako też urządzenia, w któ-
rych wykonuje się mieszanie i w których
znajdują zastosowanie miesza-
dła, elektro-
dy i wykładziny piecowe, a wreszcie i
produkty (metale) wytwarzane w pomie-
nionych urządzeniach.

W celu wyjaśnienia niniejszego wynalazku podaje się następujące przykłady, które jednakże istoty wynalazku nie wy-
zerpają.

Dla wydzielania cyny z zawierających ją materiałów postępuje się według ni-
niejszego wynalazku w sposób następują-
cy. Bierze się handlowy, a więc czysty
cyjanamid wapnia $CN(NCa)$, lub cyjanamid
z podwójną zawartością wapnia, $CN(NCa)_2$, który doskonale odciąga krze-
mionkę i fosfor, przyczem cena tych, przy
wydzielaniu cyny, użytych cyjanamidów nie
odgrywa dużej roli. Następnie przygoto-
wuje się materiał, który pomieszany z cyja-
namidami i podgrzany do pewnej tempe-
ratury, cyjanamidy te rozkłada, sam zaś
(będąc stosunkowo tanim), wykazuje wła-
sności redukujące lub też przy rozkładzie
wywiązuje związki obdarzone własnościami
redukującymi. Do tego celu z korzy-
ścią można użyć wysuszoną i odwodnioną
celulozę albo torf wysuszony do zawartości
(15—20%) wody, albo wreszcie węgiel
brunatny.

Zależnie od składu materiału, z jakie-
go wydzielić należy cynę, przygotowuje się
mieszanina wyżej wymienionych produk-
tów.

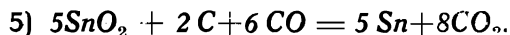
W pewnych warunkach do mieszaniny
tej nic się już więcej nie dodaje i zbytecz-
nem jest jakiegokolwiek specjalne jej obra-
bianie, w innych znowu dodaje się do niej
jeszcze pewne domieszki. Można również
przez warstwy tej mieszaniny przepuszczać

pewne gazy podczas samego procesu re-
dukcyjnego, przyczem mieszaninie tej przez
sprasowanie nadaje się pewną formę; w tym
celu można do niej dodać składników lep-
kich.

W wypadkach tych, gdzie chodzi o
traktowanie materiałów zawierających cy-
nę, można przy zastosowaniu cyjanamidu
wapnia i torfu o zawartości 15% wody obli-
czyć ilość obu ciał pomienionych z równań
następujących.

- 1) $SnO_2 + CO = SnO + CO_2$,
- 2) $4 SnO = Sn + Sn_3O_4$,
- 3) $Sn_3O_4 + 2C = 3Sn + 2CO_2$,
- 4) $SnO_2 + 2CO = Sn + 2CO_2$,

które wyrażają rozmaite poszczególne re-
akcje, a które w rzeczywistości można u-
ważać za zlewające się w jeden proces i
wyrazić równaniem następującem:



Przy obliczaniu wagi materiałów w grę
wchodzących należy uwzględnić wymaga-
nia praktyki, przedewszystkiem zaś waru-
nek, aby redukująca mieszanina składała
się w jednej trzeciej z amoniaku, cyjanu i
węglowodoru torfowego; tym sposobem
przy obliczaniu mieszaniny waga materia-
łów węglowych wynosi tylko dwie trzecie
ciężaru rudy cyjanowej. Następnie przy
użyciu surowego cyjanamidu wapnia oblicza
się ilość materiału węglowego na 21% wa-
gi tego materiału zamiast obliczania na
podstawie ciężaru cząsteczkowego, gdyż
surowiec ten, pomiędzy ciałami zanieczy-
szczającymi go, zawiera i węgiel. Węgiel
znajdujący się w torfie ocenia się na 50%
wagi torfu, na koniec ciężar wapna (CaO),
wprowadzonego w postaci cyjanamidu wap-
nia tak potrzebnego do wytworzenia żużli,
wynosi około 30% wagi cyjanamidu.

Przeprowadziwszy obliczenie ciężaru

cząsteczkowego potrzebnych do redukcji materiałów z dodaniem do nich dla pewności jeszcze około 10% środka redukcyjnego otrzymuje się pomyślny rezultat pod warunkiem wykonania tej operacji w piecu muflowym, w którym wytwarzają się stopy o charakterze wskazanym poniżej.

Jeśli materiał, z którego ma być wydzielona cyna, składa się z metali należących do grupy cynowej o zawartości 76% cyny krystalicznej, a więc zupełnie czystej, to wytwarza się mieszaninę (na wagę) następującą:

100	części minerału cynowego,
6.7	„ cyjanamidu wapnia,
13.4	„ torfu (z 15% wody)
4.5	„ węgla.

Jeśli chodzi o minerał z zawartością 57% cyny, który zawiera w swym składzie arsen, siarkę, żelazo, antymon i ołów, to sporządza się mieszaninę następującą:

100	części minerału cynowego 57%-go,
10	„ cyjanamidu wapnia,
10	„ torfu (z 15% zawartością wody),
3	„ węgla.

Gdy mamy do czynienia z żużlami o zawartości mniej więcej 15% cyny, wtedy sporządza się mieszaninę następującą:

100	części żużli z 15% zawartością cyny,
20	„ cyjanamidu wapnia,
100	„ torfu (z 15% zawartością wody),
6	„ topnika wapiennego.

W pierwszym wypadku otrzymuje się gęsi cynowe z zawartością ciał obcych niewiększą niż 1%, pokryte warstwą żużli, która nie zawiera zupełnie metalu.

W drugim wypadku otrzymuje się również gęsi cyny z zawartością obcych ciał, niewiększą nad 3%; w warstwie górnej

znajduje się arsenosiarczek żelaza z niewielką domieszką cyny, którą można z łatwością zużytkować na cynowanie lub na pobiałę. Pomieniony arsenosiarczek w obecności odpowiedniej ilości ołowiu lub cynku daje się stopić, przyczem otrzymuje się z jednej strony stop cynowy lub też metal do pobiały, a z drugiej, siarczek żelaza jako pozostałość zupełnie niezawierająca cyny.

W trzecim przykładzie otrzymuje się metal w stanie surowym, który zawiera wszystkie metale, znajdujące się w żużlach. Nad surowcem znajduje się szklista warstwa żużli, którą można obrabiać specjalną metodą elektryczną i tym sposobem wydzielić wszystkie zawarte w niej metale a w szczególności cynę. Warstwa ta nigdy zresztą nie zawiera w swym składzie nad 5% cyny.

W tych trzech przykładach, jak również i innych stosujących rzeczoną mieszaninę, wyzwala się azot, który, przyczyniając się w stopniu stałym na skutek wytwarzania cyjanu i cyjanków do odtleniania, osłabia następujący proces utleniania, przyczem powstaje wapń, który działa redukująco na tlenki i równocześnie usuwa fosfor i krzem, jeśli użyta do rozkładu ruda zawierała te metaloidy, fosfor zaś i krzem przechodzą do żużli. Oprócz tego pomieniony wapń obniża dzięki swemu pokrewieństwu z wodorem wydzielanie się wodoru zachodzące w tych reakcjach i rozkładach. Ponadto powstaje wapń „in statu nascendi”, o działaniu znacznie silniejszym niż wapno zwykle używane i wreszcie węglan wapnia pod wpływem rozkładu cyjanamidu wapnia wodą, pochodzącą poczęści z torfu, poczęści zaś z wodzianu wapnia zawartego w cyjanamidzie. Węglan ten w temperaturze 1000—1100° rozkłada się na wapń i kwas węglowy, które przy zetknięciu się cząsteczkowym z węglem cyjanamidu — wytwarzają

tlenek węgla „in statu nascendi”, a więc posiadający większą moc odtleniania. Można wreszcie zapobiec rozkładowi amoniaku w zbyt niskiej temperaturze (co osiąga się bardzo łatwo przez dodanie odpowiedniego ciała, jak na przykład wodnego siarczanu wapnia); z drugiej zaś strony, jeśli się chce wywołać większą siłę redukcyjną, działa się na mieszaninę jeszcze gazem odtleniającym, w szczególności wodnym. Jeśli proces hutniczy odbywa się w pobliżu fabryki cyjanamidu wapnia lub w sąsiedztwie z koksownią torfu, to pochodzące z tych fabryk gazy można zużytkować w tym celu. W obu wypadkach gazy te można stosować w odpowiednim stosunku każdy z osobna, zmieszane razem lub też wspólnie z gazem wodnym (można je również zastąpić samym tylko gazem wodnym).

Przy użyciu gazów redukujących, jak to wskazano wyżej, można pracować przy temperaturze stosunkowo niskiej, która bardzo nieznacznie przekracza temperaturę topliwości wydzielającego się metalu i zużywa ilość środków redukujących, odpowiadającą ilości teoretycznej. Tym więc sposobem dochodzi się do korzystnego pod względem ilościowym i jakościowym procesu rozkładu.

Sposób ten, jak to wynika z przykładów powyższych, daje możliwość uzyskania z rudy całkowitej ilości poszczególnych metali lub surowca pod postacią stopów. Otrzymany produkt można sposobami elektrotechnicznymi rozdzielić. Sposób ten daje więc możliwość zużytkowania takich rud, jakie dotychczas były uważane za niepożyteczne, gdyż wydzielanie z nich metali było za trudne, za kosztowne lub wprost niemożliwe.

Należy jednakże uważać, aby ciała redukujące, zawarte w mieszaninie lub dopiero wytwarzające się podczas tej operacji, posiadały możliwość mieszania całej

masy, gdyż ta okoliczność ułatwia wydzielanie się metali.

Proces ten można według niniejszego wynalazku udoskonalić sposobami następującymi:

1) Przeznaczonej do użycia mieszaninie nadaje się zapomocą stłaczania formę szczap i zastosowuje się ją, jak drzewo.

2) Mieszaninę przez stłaczanie nadaje się postać zwykłych elektrod węglowych i stosuje je w piecach elektrycznych.

3) Trzon, boki pieca i inne części biorące udział w tym procesie wykładają się tą mieszaniną.

Samo się przez się rozumie, że zakres wynalazku nie ogranicza się tylko wskazanymi przykładami; można wynalazek ten stosować do odfosforowania i odkrzemienia żeliwa, stali i glinu, a do mieszaniny można stosować rozmaite dodatki w celu np. ułatwienia topnienia, sprowadzenia jakiejś wskazanej reakcji chemicznej (chlorowania, siarkowania i t. d.) lub też otrzymania pewnego określonego stopu (jak np. złożonego z cynku i ołowiu, niklu, stopu zawierającego kobalt i t. d.).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wykonania procesów w rodzaju odtleniania, świeżenia, odfosforowania i odkrzemienia przy wydzielaniu metali nieślachetnych, przede wszystkim łatwo topliwych, w szczególności zaś cyny, znamieny tem, że do reakcji stosuje się mieszaninę składającą się z pochodnej przeważnie wapniowej cyjanamidu oraz torfu o ściśle oznaczonej zawartości wodnej i która w temperaturze określonej wywołuje rozpad pomienionej pochodnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do użytej masy wprowadza się różne dodatki, a to w celu ułatwienia i spóźnienia topliwości, pożądanego działania chemicznego (jak świeżenie, chlorowanie,

siarkowanie) lub też otrzymania odpowiedniego stopu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że do użytej mieszaniny wprowadza się jako dodatki ciała takie, jak np. siarczan wapnia, który zapobiega rozkładowi związków amonjakalnych w niskiej temperaturze.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tem, że oprócz użytej mieszaniny stosuje się jeszcze gazy redukujące (gaz wodny, tlenek węgla, parę wodną, cyjan, węglowodory i inne).

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tem, że masę reakcyjną prasuje się w celu nadania jej określonej formy, np. łopatek mieszalnych, elektrod do pieców elektrycznych, wykładziny pieców zwyczajnych, gazowych lub elektrycznych i t. d., z ewentualnem zastosowaniem substancji wiążącej.

Pierre Coulbeaux
Frederic Emile Thomas.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.