

14 lutego 1927 r.

CO1g 21/14



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 4871.

Kl. 12 n 7

Stanley Cochran Smith i The Chemical and Metallurgical Corporation Limited
(Londyn, Wielka Brytania)

Sposób traktowania chlorku ołowiowego lub chlorku zasadowego celem przemienienia go w inne związki ołowiu, oraz zastosowanie tego sposobu do otrzymywania ołowiu z rud, odpadków metalurgicznych i tym podobnych materiałów.

Zgłoszono 14 lipca 1925 r.
Udzielono 6 maja 1926 r.

W wielu procesach wskazane jest otrzymywanie ołowiu w postaci chlorku ołowiu, ale związek ten nie posiada szerszego zastosowania, a wskutek swej lotności daje się z trudnością przetopić na ołów metaliczny bez strat. Niemożliwym również było dotychczas przerabianie chlorku ołowiowego w taki sposób, aby ekonomicznie otrzymywać nie tylko ołów metaliczny lub dający się zużytkować inny związek ołowiu, lecz aby jednocześnie odzyskać całą ilość chloru, zawartą w chlorku ołowiowym w postaci umożliwiającej zużytkowanie chloru do traktowania dalszych porcji rud, odpadków lub tym podobnych materiałów.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest prosty sposób przemiany chlorku ołowiowego w bardziej wartościowy węglan ołowiowy, zasadniczo wolny od chlorku.

Dalszym przedmiotem wynalazku jest sposób traktowania rud ołowiowych, stężonych roztworów lub odpadków polegający na tem, że ołów przemienia się na chlorek, który następnie przerabia się na węglan, przyczem chlor, zawarty w chlorku ołowiowym, odzyskuje się do ponownego użytku.

Okazało się, że jeżeli chlorek ołowiowy, w postaci zawiesin, będzie przerabiany według procesu w warunkach, opisanych poniżej, to wówczas przemienia się on w czy-

sty lub prawie czysty węglan ołowiowy, a chlor przechodzi do roztworu jako chlorek amonowy.

Chlorek ołowiowy miesza się z równoważną ilością ołowiu w zwykłym węglanie amonowym i mieszaninę tę rozciera się bez ogrzewania z taką ilością wody, aby utworzyć ciastowatą papkę. Otrzymane w ten sposób ciało jest węglanem ołowiowym. Należy jednak zauważyć przytem, że chlorek ołowiu musi być uprzednio również przygotowany w sposób odpowiedni, polegający na traktowaniu tlenu ołowiu chlorkiem sodowym celem utworzenia sody żrącej. Wiadomo, że przy tym procesie wytwarza się nie chlorek ołowiowy, lecz tlenochlorek, czyli chlorek ołowiowy zasadowy.

Chlorek ołowiowy użyty do celów niniejszego wynalazku powinien być miałko rozdrobniony i najlepiej, gdy otrzyma się go przez zmielenie jego soli krystalicznej lub strącenie chlorku, jak np. przez wlewanie stężonego roztworu tego chlorku do wielkiego nadmiaru zimnej wody. Można go również otrzymać przez rozkład odpowiedniej soli podwójnej chlorku ołowiowego z wodą, i, jeżeli wtenczas sól połączona z chlorkiem ołowiowym nie wpływa niekorzystnie na proces, to ta sól podwójna (np. sól chloro-amonowa ołowiu) może być użyta bezpośrednio i wówczas chlorek ołowiowy wytwarza się bezpośrednio (in situ). Można również użyć chlorku ołowiowego, otrzymanego zapomocą zwykłych sposobów na drodze mokrej z tem jednak zastrzeżeniem, iż przytem będzie stosowane energiczne mieszanie mechaniczne. Im chlorek jest bardziej miałko zmielony, tem szybciej postępuje przemiana i potrzebnem jest mniej energiczne mieszanie, w każdym razie jednak mieszanie mechaniczne jest zawsze korzystne.

Przykład I. Z chlorku ołowiowego tworzy się zawiesinę w roztworze amonjaku i przez tę mieszaninę przepuszcza się strumień gazów, zawierający dwutlenek węgla

w odpowiedniej temperaturze i przy ciągłym mieszanii. Stosunek chlorku ołowiowego do cieczy powinien być taki, aby można było manipulować mechanicznie zawiesiną, a ilość użytego amonjaku musi być większa od ilości równoważnej chlorku ołowiowego. W ciągu procesu dodaje się jeszcze amonjak dla wyrównania strat amonjaku, spowodowanych przez pociąganie przez gazy.

Przepuszczanie gazów, zawierających dwutlenek węgla trwa aż do chwili ustania pochłaniania. Działanie ciepła, wywiązującego się w czasie tego procesu, można usunąć przez ochładzanie. Ciśnienie częściowe dwutlenku węgla, znajdującego się w stosowanych gazach, powinno być możliwie jak najwyższe i może przewyższać ciśnienie atmosferyczne.

Utworzone ciała stałe można oddzielić od cieczy zapomocą filtrowania lub w inny dowolny sposób, poczem przemywa się je wodą. Ciecz dzieli się następnie na dwie części o znanych wielkościach wagowych, z których jedną (nazwaną poniżej „cieczą zasadniczą”) używa się do nowej porcji chlorku ołowiowego, a drugą („ciecz pozostałą”) odciąga się celem odzyskania jej składników zapomocą znanych sposobów. Do cieczy zasadniczej dodaje się teraz: 1) wody w ilości równej ilości zawartej w cieczy pozostałej, 2) amonjaku w ilości równej lub nieco większej od ilości tegoż, zawartej w cieczy pozostałej w postaci amonjaku wolnego i związanego i wreszcie 3) chlorku ołowiu w ilości równoważnej lub nieco mniejszej od ilości chlorku amonowego, zawartego w cieczy pozostałej, przy czem 278 części wagowych chlorku ołowiowego równoważą 107 cz. wag. chlorku amonowego.

Przez tę mieszaninę przepuszcza się następnie gazy, zawierające dwutlenek węgla, w takich samych warunkach, jak i poprzednio, poczem wytworzony węglan ołowiu oddziela się od cieczy, którą dzieli się potem

na „ciecz zasadniczą” i „ciecz pozostałą”. Powyższy cykl tych czynności powtarza się dowolną ilość razy.

Sposób nie ogranicza się jednak jedynie do podanego powyżej porządku w dodawaniu czynników reagujących, a więc część lub cała ilość dwutlenku węgla może być pochłonięta przez amonjak jeszcze przed doprowadzeniem chlorku ołowiuwego.

Ciężary cieczy zasadniczej i cieczy pozostałej mogą być takie, aby ciężar cieczy zasadniczej zbliżał się do zera i może być tak mały, by mógł być pominięty, czyli że wówczas, po oddzieleniu ciał stałych, traktuje się całą ilość cieczy celem odzyskania amonjaku i w tym wypadku do cieczy, wolnej początkowo od chlorku amonowego, dodaje się potem chlorek ołowiuwego.

Przy powyższym sposobie postępowania niema potrzeby podawania warunków temperatury, ciśnienia, stężenia lub stosunków, ponieważ określają się one same przez się w czasie przebiegu procesu. Poniżej podane przykłady wskazują warunki, które pozwalają osiągnąć zasadniczo czysty węgiel ołowiuwy w wypadku, gdy roztwór amonjaku posiada stężenie 14%.

Przykład II. Z 400 wagowych części chlorku ołowiuwego, otrzymanego przez strącenie, tworzy się zawiesinę w 1000 cz. wag. wody, zawierającej 140 cz. wag. amonjaku (NH_3). Przez mieszaninę tę przepuszcza się potem dwutlenek węgla, utrzymując ciała stałe w postaci zawiesiny zapomocą mieszania mechanicznego w mieszarce Gabbett'a. Temperatura utrzymywana jest na wysokości około 30° C i, gdy już niema dostrzegalnego pochłaniania dwutlenku węgla, to proces przerywa się, poczem ciała stałe oddziela się od cieczy i przemywa małą ilością wody stwierdzając jednocześnie, że stanowią one czysty, praktycznie biorąc, węgiel ołowiuwy.

Proces przemiany na węgiel odbywa się lepiej w temperaturach, przewyższających

30° C, ale zato strata amonjaku, uchodzącego z gazami jest w powyższej temperaturze większa. Pomimo to jednak temperaturę mieszaniny utrzymuje się na niskim poziomie (najlepiej około 30° C) w ciągu pierwszego okresu procesu przemiany na węgiel, gdy jeszcze stężenie amonjaku jest wysokie i podnosi się ją (najlepiej do 40° — 50° C lub nawet wyżej) w ciągu ostatnich okresów, kiedy skutek reakcji chemicznych napięcie pary amonjaku jest już zmniejszone. Postępując w ten sposób, można w danym przykładzie przemienić o wiele więcej od 400 części chlorku ołowiuwego, praktycznie biorąc, w czysty węgiel.

Chlorek ołowiuwy można traktować w czasie procesu przemiany na węgiel według zasady przeciwprądu, to jest, można świeży chlorek ołowiuwy poddać najpierw przedwstępnej przemianie na węgiel w cieczy, która była już użyta do tego procesu już częściowo przemienionego chlorku ołowiuwego i posiada mniejsze stężenie wolnego amonjaku, a następnie poddać już częściowo lub prawie całkowicie zmienione ciało przed ukończeniem procesu działaniu cieczy, zawierającej najwyższe stężenie wolnego amonjaku w obecności kwasu węglowego.

Zapomocą opisanego procesu można otrzymać względnie stężone roztwory chlorku amonowego, który można następnie użyć i z którego można również ekonomicznie odzyskać amonjak zapomocą wapna lub innego ciała alkalicznego przy niewielkiem zużyciu paliwa. Roztwory te mogą być tak stężone, że przy ochładzaniu chlorek amonowy krystalizuje się, a ciecz, z której oddzielony został ten chlorek amonowy, można potem użyć jako ośrodek, w którym tworzy się zawiesinę i zamienia na węgiel dalsze porcje chlorku ołowiu.

Jak widać z wyżej powiedzianego, proces opisany daje możność odzyskiwania chlorku amonowego bez potrzeby stężania

przez odparowywanie cieczy, zawierających chlorek amonowy.

Można ponadto otrzymać zapomocą działania na chlorek amonowy wapnem roztwór stężony chlorku wapniowego, zawierający zasadniczo cały chlor, związany początkowo z chlorkiem ołowiowym.

Znane są już sposoby traktowania rud, stężonych roztworów lub odpadków metalurgicznych, zawierających ołów, zapomocą których ołów otrzymuje się w postaci chlorku ołowiowego. Otrzymany w powyższy sposób chlorek ołowiowy przemienia się według niniejszego wynalazku w węglan ołowiowy w sposób, wyżej opisany, przy czem chlor z chlorku ołowiowego odzyskuje się w postaci chlorku amonowego, a chlorek wapniowy lub temu podobny można w razie potrzeby użyć do otrzymywania dalszych ilości chlorku ołowiowego.

Przykład III. Podczas wielu operacji metalurgicznych rudy siarczano-cynkowe, zawierające związki ołowiu, praży się aby uczynić cynk rozpuszczalnym w roztworze kwasu siarkowego w celu usunięcia go, przy czem pozostała reszta zawiera siarczan ołowiowy i srebrowy, jeżeli, naturalnie, srebro było obecne w pierwotnej rudzie. Resztę tę traktuje się gorącym roztworem chlorku, który może zawierać trochę kwasu celem rozpuszczenia związków ołowiu i srebra, potem ciała stałe oddziela się od cieczy, usuwając jednocześnie srebro w znany sposób. Przy ochładzaniu roztworu chlorek ołowiowy wydziela się, poczem usuwa się go zapomocą sączenia lub w dowolny znany sposób i traktuje w opisany już sposób. Wytworzony roztwór gorący chlorku amonowego lub otrzymany z niego przez traktowanie wapnem, celem odzyskania amonjaku, gorący roztwór chlorku wapniowego można użyć, jako gorący roztwór chlorku do rozpuszczania dalszych porcji ołowiu i srebra.

Przykład IV. Przy znanym sposobie traktowania rud, składających się z siarcz-

ków ołowiu i cynku, stężonych roztworów i temu podobnych materiałów polegającym na ogrzewaniu rudy z kwasem w obecności chlorku, który powoduje przejście ołowiu do roztworu, oraz na oddzieleniu gorącego roztworu od siarczku cynkowego, można, postępując według wynalazku, zastosować go w następujący sposób: wlewa się gorący roztwór chlorku do dużej ilości wody tak, aby otrzymać chlorek ołowiowy w postaci bardzo miałkiej albo też wywołać osadzenie się chlorku ołowiowego w roztworze w postaci bardzo rozdrobnionej zapomocą np. szybkiego ochłodzenia i mieszania.

Chlorek ołowiowy traktuje się potem w sposób już opisany, a ciecz pozostała, zawierająca chlorek amonowy, ogrzewa się z wapnem celem odciągnięcia amonjaku do zbiornika i ponownego użycia oraz celem otrzymania roztworu chlorku wapniowego, stosowanego do przerabiania nowej porcji rudy.

Przykład V. Proces według wynalazku można stosować do otrzymywania ołowiu przez ogrzewanie rudy siarczano-ołowiowej z chlorkiem cynkowym lub ze stopu, zawierającego chlorek cynkowy, co powoduje utworzenie się chlorku ołowiowego i siarczanu cynkowego. Oddziela się wówczas chlorek ołowiowy ze stopu w znany już sposób, a po przemienieniu go na węglan ołowiowy w sposób opisany wyżej, odzyskuje się w znany sposób chlorek amonowy, który można użyć do wytwarzania amonjaku oraz chlorku cynkowego.

Przykład VI. Przy zastosowaniu opisanego procesu do traktowania rud, zawierających siarczki ołowiowy, stężonych roztworów lub tym podobnych materiałów, rudę poddaje się najpierw prażeniu nasiarkowującemu, a potem odciąga się ołów wraz z obcym lub nieco kwaśnym roztworem solnym i ochładza roztwór celem oddzielenia soli ołowiowej, składającej się w zasadzie z chlorku ołowiowego, poczem sól

tę traktuje się w sposób opisany powyżej celem otrzymania węglanu ołowiowego i roztworu chlorku, przeznaczonego do dalszego zużytkowania.

Zupełnie podobnie można odciągnąć siarczan ołowiowy, poczem sól ołowiową, wydzieloną przy ochłodzeniu roztworu, można traktować jak powyżej.

Przykład VII. Proces niniejszy można także zastosować do przemieniania ołowiu metalicznego, pochodzącego z odpadków na węglan ołowiowy, rozpuszczając najpierw ołów zapomocą roztworu kwasu chlorowodorowego, chlorku żelazowego lub temu podobnego, celem wytworzenia chlorku ołowiowego, a następnie ten chlorek ołowiowy traktuje się, jak wyżej.

Tą drogą można wytworzyć czysty węglan ołowiowy, a stąd tlenek ołowiu, z ołowiu nieczystego, jak np. ołowiu twardego, stopów ołowiowych i tym podobnych, jak również i ze szlaki ołowiowej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przemiany chlorku ołowiowego na węglan ołowiowy, znamienny tem, że z chlorku w odpowiedniej postaci tworzy się zawiesinę w roztworze, zawierającym amonjak, poczem miesza się tę zawiesinę amonjakalną i jednocześnie przepuszcza przez nią dwutlenek węgla, aż do chwili całkowitej przemiany na węglan.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że dwutlenek węgla wprowadza się do roztworu, zawierającego amonjak jeszcze przed utworzeniem w tym roztworze zawiesiny, przyczem przemiana na

węglan zakańcza się, w razie potrzeby, przez przepuszczanie przez tę zawiesinę dwutlenku węgla.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że w ciągu pierwszego okresu przemiany na węglan zachowana jest niska temperatura cieczy, a mianowicie, około 30° C, a w czasie ostatnich okresów procesu, temperaturę podnosi się.

4. Sposób przemiany chlorku ołowiowego na węglan ołowiowy, znamienny tem, że z chlorku tworzy się zawiesinę w roztworze wodnym amonjaku i miesza się ją, przepuszczając przez tę zawiesinę amonjakalną dwutlenek węgla, aż do chwili ukończenia procesu, a następnie oddziela się od roztworu amonjakalnego, zawierającego również chlorek amonowy, wytworzony węglan ołowiowy i odzyskuje składniki.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że chlorek ołowiowy traktuje się w ciągu procesu przemiany według zasady przeciwprądowej.

6. Sposób otrzymywania ołowiu z rud, ze stężonych roztworów, odpadków metalurgicznych i tym podobnych materiałów, znamienny tem, że ołów otrzymuje się zapomocą znanych sposobów w postaci chlorku ołowiowego, który przemienia się następnie w węglan ołowiowy według jednego z poprzednich zastrzeżeń.

Stanley Cochran Smith.
The Chemical and Metallurgical
Corporation Limited.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.