

15 września 1925 r.

URZĄD PATENTOWY

2



CO 16, 17/96

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1960.

Kl. 12 ~~n1~~

Metalltwerke A.-G. für Metallveredelung
(Monachjum, Niemcy).

12 i 17/96

Metoda przemiany takich metali i stopów, które nie rozpuszczają się w kwasie siarkowym lub rozpuszczają się wolno, na odpowiednie siarczany przy użyciu kwasu azotowego.

Zgłoszono 24 września 1921 r.

Udzielono 27 kwietnia 1925 r.

Przy sporządzaniu siarczanów z takich metali, które nie rozpuszczają się w kwasie siarkowym, postępowano do tej pory w ten sposób, że metale te po doprowadzeniu do odpowiedniej postaci poddawano działaniu ogrzanego kwasu siarkowego i tlenu. Praktycznie odbywało się to w ten sposób w wieżowych zbiornikach, że na metale rozdrobnione, zgóry spadał deszcz kwasu siarkowego, zdołu zaś dmuchane było powietrze i para wodna. Powstający przytem ług siarczany używany był w dalszym ciągu do skraplania tak długo, jak długo był dostatecznie silny i dopóki zawarty w nim kwas siarkowy nie zużył się do pewnej określonej wartości. Metoda ta ma tę ujemną stronę, że proces rozpu-

szczania trwa zbyt długo, że trzeba wdmuchiwać znacznie większą ilość powietrza ponad teoretycznie wystarczającą, a powietrze to sprowadza z sobą duże ilości pary wodnej, wreszcie w wieżach muszą być obecne stosunkowo duże ilości metalu, co szczególnie przy materiałach wartościowych, jak miedź i nikiel powoduje wysokie straty na oprocentowaniu się kapitału. Wiadomo zaś, że można rozpuszczanie się metali w kwasie siarkowym przyspieszyć przez dodanie kwasu azotowego, przyczem kwas azotowy dostarcza tlenu, potrzebnego do utworzenia się siarczanów przez to, iż odtlenia się na niższe tlenki azotowe. Ta własność kwasu azotowego nie była jednak dotąd technicznie

wyzyskana, ponieważ reakcja nie odbywa się do końca, o ile niema dostatecznej nadwyżki kwasu siarkowego; ale nawet i w tym wypadku staje się ten, z początku dość burzliwie odbywający się, proces rozpuszczania tak powolnym, że powstaje znaczny ubytek ciepła, tem większy, iż jest się zmuszonym powstające tlenki z ługu usuwać przy pomocy wdmuchiwania powietrza, które je w zadziwiający sposób silnie pochłania. To powoduje, jak powiedziano, skutkiem nieodłącznego przytem parowania bardzo znaczne zużycie ciepła, a nadto pociąga za sobą ten ujemny skutek, że gazy azotowe, skutkiem dużej zawartości wody, dają się regenerować tylko na bardzo słaby kwas azotowy za słaby, aby móc być powtórnie użyty w procesie, co nastąpić może wtedy, gdy go się spreparuje do wymaganej mocy kosztem materiału opałowego, płac robotnika i t. d. Wobec tych trudności kwas azotowy nie znalazł dotąd zastosowania do powyższego celu.

Ażeby usunąć wszystkie te braki postępuje się stosownie do niniejszego wyznaczenia w ten sposób, że poddaje się najpierw metal tylko działaniu kwasu azotowego, w razie potrzeby po poprzednim ogrzaniu go. Następuje więc najpierw przemiana na odpowiedni azotan. Ta przemiana odbywa się jednak niepomrotnie szybciej, niż w obecności kwasu siarkowego. Gdy reakcja zaczyna słabnąć oddziela się roztwór azotanu, bez względu na to, czy obecny jest jeszcze wolny kwas azotowy, czy też nie, od metalu, będącego w nadwyżce, zastępuje się go odpowiednią ilością kwasu siarkowego i przedmucha powietrzem, aby istniejące jeszcze tlenki usunąć. Potem zachodzi zjawisko przeciwne przy rozkładaniu w obecności kwasu siarkowego. Mianowicie, powstaje mieszanina ługu siarczanego i silnego kwasu azotowego, wyzwolonego z reakcji.

Gdy potem ług ochłodzi się, wydziela się siarczan a pozostaje ług macierzysty, składający się z silnego kwasu azotowego, w którym znajduje się niewiele siarczanu i nieco azotanu obok śladów wolnego kwasu siarkowego. Krysztály oddziela się następnie w znany sposób od ługu macierzystego, myje, potem suszy i tak otrzymuje się produkt gotowy. Można też poddać otrzymane w ten sposób krysztály kilkakrotnemu przekrystalizowaniu, celem wyprodukowania dużych krysztály. Korzyści i nowe techniczne skutki metody polegają więc na tem, że proces rozkładowy, który prowadzi tylko do wytworzenia azotanu, przebiega nadzwyczaj szybko, zostaje przerywany bez konieczności przerobienia całego kwasu azotowego, następnie wyzyskanie kwasu azotowego nie powinno być prowadzone aż do całkowitego utlenienia, przez co zaszyłyby straty tlenu i zarazem kwasu azotowego i wreszcie, że tlenki mogą być regenerowane do wystarczającej dla procesu mocy kwasu azotowego. Proces krystalizacji odbywa się również nadzwyczaj szybko i wymaga skutkiem tego mniejszych aparatów. Praktyczne wykonanie tego procesu objaśnimy na sporządzaniu z miedzi — wityriolu miedziowego.

W naczyniu przykrytem z wylotem, sporządzonem z materiału kamiennego lub innego, wytrzymałego na działanie kwasów, umieszcza się oznaczoną ilość miedzi w dowolnej postaci. Naczynie to po zamknięciu nakrywy napełnia się kwasem azotowym o zawartości około 50% HNO_3 , do $\frac{1}{3}$ objętości. Kwas azotowy ma być tylko miernie ogrzany, ponieważ skutkiem reakcji egzotermicznej temperatura w naczyniu szybko wzrasta. Następuje natychmiast burzliwa reakcja i wywiązują się przytem duże ilości silnych gazów azotowych. Gazy te odprowadzane są do urządzenia pochłaniającego je i tam regenerowane w znany sposób na kwas azotowy

mniej więcej 50%-towej. Gdy ustało burzliwe wywiązywanie się gazów, co w naczyniu 600 litrowym następuje po upływie blisko $\frac{1}{2}$ godziny, przelewa się powstały po reakcji kwaśny ług azotowy, posiadający temperaturę około 60°C , do innego naczynia i w niem wyswieża się powietrzem, w krótkim czasie dodając stopniowo 60%-owy kwas siarkowy. Powietrze nasycone parami kwasu azotowego odprowadza się również do urządzeń absorbcyjnych. W tem drugim naczyniu następuje przemiana azotanu na siarczan i skoro naczynie to potem ochłodzi się, czy to przez zewnętrzne chłodzenie, czy też wdmuchując bez przerwy powietrze, następuje wydzielenie się kryształów witryolu miedzi i ta krystalizacja trwa najwyżej 30 minut. W tym czasie w pierwszym naczyniu przeprowadza się proces z nową ilością kwasu azotowego. Od czasu do czasu, zależnie od zużycia, dodaje się miedzi. Mieszaninę kryształów i ługu macierzystego wylewa się z drugiego naczynia do wanienki lub do centryfugi, gdzie w znany sposób oddziela się kryształ od ługu i wymywa. Jak wspomniano, zachodzi po dodaniu kwasu siarkowego przemiana na siarczan i odpowiednie ilości kwasu azotowego zwalnają się. Kwas azotowy działa osłabiająco na rozpuszczalność siarczanu miedzi w ługu macierzystym, a ponieważ ponadto przy krystalizacji każda cząsteczka witryolu miedziowego zabiera roztworowi 5 cząsteczek wody, jest jasnem, że pozostający kwas azotowy jest bardzo mocny. Zawiera on niewiele siarczanu i kwasu siarkowego i doprowadza się go zpowrotem do naczynia, gdzie odbywa się reakcja pierwsza. Cały proces przemiany danej ilości miedzi na siarczan odbywa się więc w ciągu niecałej godziny, podczas gdy dotąd trwał najmniej $1\frac{1}{2}$ do 2 miesięcy czyli przeszło 1000 razy dłużej. Jeśli chcemy otrzymać duże kryształy, poddajemy małe kryszta-

ły przekrystalizowaniu w dany sposób, przyczem osiągamy tę korzyść, że przekrystalizowanie, które wymaga oczywiście dużo miejsca, odbywa się w ługu obojętnym, skutkiem czego otrzymuje się zupełnie czyste i wolne od kwasu kryształy.

Jeżeli chcemy produkować witryol niklu, musimy pamiętać o tem, że krystalizuje się on z 7 cząsteczkami wody, podług czego należy obliczyć moc potrzebnego kwasu azotowego i kwasu siarkowego. To samo dotyczy stopów, jak np. mosiądzu i temu podobnych, przyczem moc kwasów tak musi być obliczona, aby wprowadzona z niemi do procesów ilość wody odpowiadała ilości wody krystalizacyjnej produktu końcowego, żeby z jednej strony nie powstał brak wody, z drugiej strony nadwyżka z uwzględnieniem tego, iż podczas mycia kryształów również pewna określona, jakkolwiek znikoma, ilość wody bierze udział w procesie.

Produkt końcowy zależy oczywiście od składu stopu. Mogą występować albo mieszane siarczany, np. przy mosiądzu mieszanina siarczanu cynku i siarczanu miedzi, które wiążą rozmaite ilości wody krystalizacyjnej, mianowicie 5 wzgl. 7 cząsteczek. Mogą jednak występować również podwójne sole z jednaką ilością cząsteczek wody krystalizacyjnej, chociaż pojedyncze składniki krystalizują się z różnemi molekułami wody, np. podwójna sól siarczku miedzi i magnezji, która krystalizuje się z 6 molekułami wody, jakkolwiek witryol miedzi krystalizuje się z 5, a siarczek magnezji z 7 molekułami wody krystalicznej.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób przemiany takich metali i stopów, które nie rozpuszczają się w kwasie siarkowym lub rozpuszczają się w nim wolno, na odpowiednie siarczany przy pomocy kwasu azotowego, znamienny tem,

że poddaje się najpierw odnośny metal działaniu tylko kwasu azotowego tak długo, dopóki większa część kwasu nie zostanie związana, poczem oddziela się silnie jeszcze kwaśny ług azotowy od metalu i po dodaniu potrzebnej ilości kwasu siarkowego, pozwala się mu wykrystalizować, następnie oddziela się kryształy od ługu

macierzystego i myje je, ług zaś macierzysty i ług po umyciu powstały doprowadza się zpowrotem do procesu rozkładowego.

Metalltwerke A.-G.
für Metallveredelung.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.