

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

77 840

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.06.1972 (P. 155775)

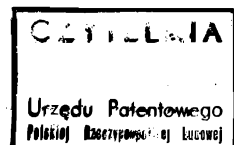
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.10.1973

Opis patentowy opublikowano: 12.05.1975

Kl. 40a, 13/02

MKP C22b 13/02



Twórca wynalazku: Marian Kowalczyk
Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania ołowiu wysokiej czystości w postaci granulek

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania ołowiu wysokiej czystości, w którym sumaryczna zawartość zanieczyszczeń metalicznych nie przekraczała by $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Preparat o takiej czystości może być wykorzystany w analizie widmowej jako substancja wzorcowa, a także jako składnik stopów o własnościach półprzewodnikowych.

Dotychczas ołów wysokiej czystości otrzymuje się na drodze elektrolizy wodnych roztworów soli ołowianych z dodatkiem różnych substancji, które ułatwiają usuwanie zanieczyszczeń. Do celów oczyszczania ołowiu stosowane są również takie metody jak destylacja w próżni oraz rafinacja metodą strefowego topienia. Ta ostatnia metoda dająca doskonałe rezultaty w przypadku oczyszczania takich metali jak german, w przypadku ołowiu daje gorsze rezultaty. Nie udaje się skutecznie usunąć takich zanieczyszczeń jak: cyna, antymon, bizmut, magnez i sód, dla których współczynniki podziału bliskie są jedności.

Sposób otrzymywania ołowiu, w którym sumaryczna zawartość zanieczyszczeń nie przekracza $10^{-4}\%$ według wynalazku polega na termicznym rozkładzie szczawianu ołowianego, prowadzonym w atmosferze nie zawierającej tlenu. Rozkład szczawianu ołowiu zachodzi w temperaturze powyżej 378°C według następującej reakcji: $\text{PbC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Pb} + 2\text{CO}_2 - 16,7 \text{ kcal}$. Reakcja jest endotermiczną, dzięki temu rozkład PbC_2O_4 nie jest rozkładem wybuchowym. Jako substraty przy otrzymywaniu szczawianu ołowianego służą kwasy organiczne jak kwas szczawiowy, kwas winowy i inne oraz sole ołowiu korzystnie azotanu ołowianego wysokiej czystości korzystnie według patentu P. 142451. Kwas szczawiowy oczyszcza się na drodze wielokrotnej krystalizacji z wodnych roztworów.

Przy zastosowaniu radiometrycznej metody badań stwierdzono, że podczas strącania szczawianu ołowianego z wodnego roztworu azotanu ołowianego przy pomocy kwasu szczawiowego jony takich zanieczyszczeń jak: wapń, tal, chrom, żelazo, kobalt w około 90% przechodzą do ługu pokrystalicznego.

Szczawian ołowianowy umieszczony w łódce grafitowej rozkłada się termicznie w piecu rurowym w atmosferze przepływającego dwutlenku węgla. Łódki grafitowe wykonuje się z grafitu możliwie najwyższej czystości – grafit stosowany w technice półprzewodnikowej – oraz z możliwie najbardziej drobnziarnistego, posiadającego większą wytrzymałość mechaniczną.

W celu uzyskania granulek stopiony w tyglu grafitowym ołów wlewa się powoli do chloroformu.

Przykład: W 50 litrowym reaktorze szklanym wytrawionym gorącym stężonym kwasem azotowym i przemytym wodą, odmineralizowaną za pomocą kationitu silnie kwaśnego (woda jonitowa), ogrzewa się do temperatury około 90°C 20 litrów wody jonitowej, a następnie wsypuje się małymi porcjami 16 kg azotanu ołowianego specjalnego czystego, otrzymanego według patentu P. 142451. Zawartość reaktora ogrzewa się do całkowitego rozpuszczenia się $Pb(NO_3)_2$, po czym wlewa się 5n $NH_3 \cdot H_2O$ w celu wytrącenia niewielkiej ilości zasadowych soli ołowiu, a następnie dodaje się 0,5 litra chloroformowego roztworu dwuetylodwutiokarbaminianu dwuetyloamoniowego. Wytrącony osad spełnia rolę kolektora dzięki któremu oczyszcza się dodatkowo roztwór azotanu ołowianego przede wszystkim od jonów miedzi i srebra. Zawartość kolby miesza się przez około 30 minut lekko ogrzewając, po czym osad odsącza się przy użyciu sączków wykonanych ze spieku szklanego o porowatości oznaczonej symbolem G-3. Przesącz ogrzewa się w celu rozpuszczenia wykryształizowanych kryształów $Pb(NO_3)_2$ i wlewa się podczas ciągłego mieszania gorący roztwór kwasu szczawiowego zawierający 6,3 kg $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ w 20 litrach wody jonitowej. Zawartość reaktora miesza się przez około 10 minut i po ostudzeniu do temperatury około 50°C sączy się przez lejek Buchnera, a następnie przemywa się około 6 razy wodą jonitową oraz kilkakrotnie alkoholem metylowym lub etylowym.

Tak otrzymanym szczawianem ołowianym napełnia się łódkę grafitową którą umieszcza się w piecu rurowym. Oba końce pieca rurowego zamyka się i przepuszcza powolny strumień CO_2 przez około 10 minut w celu usunięcia powietrza, po czym włącza się ogrzewanie pieca. Po osiągnięciu temperatury 400°C zmniejsza się przepływ CO_2 i ogrzewa do temperatury 650°C (temperatura mierzona wewnątrz pieca rurowego). W tej temperaturze utrzymuje się piec przez około 15 minut, po czym włącza się ogrzewanie pieca i zwiększa się przepływ CO_2 . Gdy temperatura spadnie do około 300°C otwiera się piec i stopniowo, bardzo powoli przesuwają się łódkę grafitową w kierunku wylotu. Zbyt szybkie przesuwanie łódki może spowodować zniszczenie pieca. Materiał ceramiczny, z którego wykonana jest rura nie wytrzymuje dużych różnic temperatur. Ponowny cykl rozkładu szczawianu ołowiu można powtórzyć nie czekając na całkowite wystygnięcie pieca. Ziarna grafitu, które przyczepiły się do powierzchni metalicznego ołowiu, usuwa się pocierając o siebie pręty ołowiane. W celu usunięcia powierzchniowych zanieczyszczeń, pręty ołowiane trawi się najpierw w rozcieńczonym roztworze HNO_3 w stosunku 1 objętość stężonego HNO_3 i 5 objętości H_2O w temperaturze około 60°C przez 30 minut, a następnie kolejno płucze się wodą jonitową, alkoholem metylowym i chloroformem. Te ostatnie oczyszcza się przez destylację w aparaturze szklanej.

Podobne wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu soli innych kwasów organicznych, jak np. kwas winowy. W wyniku termicznego rozkładu winianu ołowiu otrzymuje się metaliczny ołów z domieszką drobno sproszkowanego węgla. Dodatek niewielkiej ilości winianu ołowiu nie przekraczającej 10% w szczawianie ołowiu, zmniejsza korozję łódek grafitowych.

Granulowanie ołowiu przeprowadza się w specjalnym piecu wykonanym z grafitu. Stopiony ołów wlewa się powoli do chloroformu, który został oczyszczony na drodze destylacji. Co pewien czas po wlewniu około 20 kg metalicznego ołowiu, chloroform destyluje się. W celu usunięcia resztek chloroformu ołów suszy się w temperaturze pokojowej.

Przy zastosowaniu spektrochemicznej i spektrofotometrycznych metod kontroli analitycznej stwierdzono, że w otrzymanym preparacie:

zawartość arsenu	nie przekracza $2 \cdot 10^{-5}\%$	zawartość manganu	nie przekracza $1 \cdot 10^{-5}\%$
zawartość bizmutu	nie przekracza $5 \cdot 10^{-6}\%$	zawartość miedzi	nie przekracza $2 \cdot 10^{-6}\%$
zawartość chromu	nie przekracza $5 \cdot 10^{-6}\%$	zawartość niklu	nie przekracza $5 \cdot 10^{-6}\%$
zawartość cynku	nie przekracza $1 \cdot 10^{-5}\%$	zawartość srebra	nie przekracza $2 \cdot 10^{-6}\%$
zawartość glinu	nie przekracza $5 \cdot 10^{-5}\%$	zawartość talu	nie przekracza $5 \cdot 10^{-5}\%$
zawartość kadmu	nie przekracza $1 \cdot 10^{-5}\%$	zawartość wapnia	nie przekracza $3 \cdot 10^{-5}\%$
zawartość magnezu	nie przekracza $5 \cdot 10^{-5}\%$	zawartość żelaza	nie przekracza $5 \cdot 10^{-5}\%$

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania metalicznego ołowiu w postaci granulek, znamieny tym, że otrzymuje się go przez termiczny rozkład w atmosferze beztlenowej soli ołowiu z kwasami organicznymi jak kwas szczawowy, kwas winowy i inne, tworzącymi trudno rozpuszczalne w wodzie związki, które w wysokiej temperaturze, w atmosferze nie zawierającej tlenu, rozkładają się na metaliczny ołów oraz produkty gazowe, głównie CO_2 i wodę.

