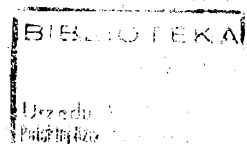


14 lutego 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



CO19 21/14



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 4870.

Stanley Cochran Smith
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. 12 ~~II T.~~

12 m, 21/14

Przemiana siarczanu ołowiowego na węglan ołowiowy.

Zgłoszono 14 lipca 1925 r.

Udzielono 6 maja 1926 r.

W wielu procesach wskazane jest o-
trzymywanie ołowiu w postaci siarczanu,
ale związek ten nie ma szerszego zastoso-
wania i daje się trudniej od węglanu oło-
wiowego przetopić na ołów metaliczny.

Przedmiotem niniejszego wynalazku
jest prosty sposób przeprowadzenia siar-
czanu ołowiowego na bardziej użyteczny
węglan ołowiowy, zasadniczo wolny od siar-
czanu.

Następnym przedmiotem wynalazku jest
sposób traktowania rud ołowiowych, stę-
żonych roztworów lub osadów, zapomocą
którego ołów, otrzymany w postaci siarcza-
nu, przerabia się na węglan.

Proponowano przeprowadzenie siar-
czanu ołowiowego na wodorotlenek ołowiu
zapomocą traktowania amonjakiem i prze-
prowadzenie na węglan ołowiowy zapomocą

traktowania węglanem amonowym, ale o-
trzymywane dotychczas w ten sposób
związki nie były wolne od siarczanu oło-
wiowego.

Według niniejszego wynalazku siarczan
ołwiowy traktuje się amonjakiem lub wę-
glanem amonowym, zachowując pewne wa-
runki celem otrzymania związków, zasad-
niczo wolnych od siarczanu ołwiowego.

Przy użyciu roztworu amonjaku o pew-
nem stężeniu potrzeba bardzo małego nad-
miaru amonjaku do wywołania całkowitej
przemiany siarczanu ołwiowego na zasad-
niczo czysty wodorotlenek ołowiu. Jeżeli
jednak użyto roztworu amonjaku mniej stę-
żonego, to potrzebny nadmiar amonjaku
jest większy i wzrasta w miarę rozcieńcze-
nia.

Dla otrzymania dodatnich wyników

przy postępowaniu według wynalazku traktowany siarczan ołowiowy powinien być mialko rozdrobniony, a najlepiej, gdy jest on bezpostaciowy i świeżo strącony. Im siarczan jest więcej rozdrobniony, tem szybciej postępuje przemiana i potrzebne jest tem mniej energiczne skłócanie, we wszystkich jednak wypadkach mieszanie mechaniczne jest wskazane.

Łatwiej jest również otrzymać związki wolne od siarczanu, jeżeli temperatura reakcji przewyższa temperaturę powietrza, przyczem najbardziej odpowiednia jest temperatura 50° do 70° C.

Warunki, sprzyjające pracy, określone zostały przez następujące postępowanie:

Przykład I. Siarczan ołowiowy w postaci zawiesiny w roztworze wodnym amonjaku skłóca się przy odpowiedniej temperaturze, a najlepiej wyższej od temperatury otaczającego powietrza. Czysty roztwór poddaje się od czasu do czasu analizie i, po osiągnięciu stałych wyników, oddziela się części stałe od płynu.

Następnie płyn dzieli się na dwie części o znanej wadze, z których jedną, którą nazywać będzie się cieczą zasadniczą, używa się do traktowania drugiej porcji siarczanu ołowiowego, a drugą część, którą nazywać będzie się cieczą pozostałą, odciąga się celem wydzielenia jej składników.

Do cieczy zasadniczej dodaje się następnie: 1) wody w ilości równej, ilości wody zawartej w cieczy pozostałej, 2) amonjaku w ilości równej lub nieco większej od ilości amonjaku wolnego i związanego, zawartego w cieczy pozostałej, 3) siarczanu ołowiowego w ilości równoważnej lub nieco mniejszej od równoważnika siarczanu amonowego, zawartego w cieczy pozostałej.

Mieszaninę skłóca się następnie w takich samych warunkach, jak poprzednio aż do chwili, gdy ma się pewność, że otrzymane ciało stałe jest zasadniczo czystym wodorotlenkiem ołowiu, który następnie

oddziela się, a pozostały płyn dzieli się na ciecz zasadniczą i ciecz pozostałą, poczem cały ten szereg czynności powtarza się wymagana ilość razy.

Waga cieczy zasadniczej może być bardzo mała, wobec czego można ją pominąć, czyli że można usunąć całą ilość cieczy celem wydzielenia jej składników, poczem każdy cykl czynności można rozpoczynać z cieczą, nie zawierającą siarczanu amonowego, przygotowanego w czasie poprzedniej operacji.

Po otrzymaniu w powyższy sposób wodorotlenku ołowiu, można go przemienić na węglan przez wprowadzenie dowolnej ilości dwutlenku węgla do zawiesiny wodorotlenku ołowiu w cieczy, w której został przygotowany, w wodzie lub w jakimkolwiek innym płynie.

Najlepsze wyniki osiąga się, stosując mieszało, które działa tak, iż gaz, znajdujący się ponad powierzchnią cieczy, przechodzi ciągle przez tę ciecz.

Przy zastosowaniu tego warunku przy postępowaniu według przykładu I, otrzymuje się pożądané wyniki bez potrzeby podawania warunków temperatury, ciśnienia, stężenia lub stosunków składników i odczynników, ponieważ określają się one same przez się w czasie wykonywania procesu. Warunki te stanowią istotną część wynalazku, jeżeli więc zostały określone, to można je, oczywiście, przestrzegać od początku. Przekonano się więc, że wymienione poprzednio stężenie amonjaku, potrzebne do wywołania zasadniczo całkowitej przemiany, wynosi wagowo około 14%, a zaczynając pracę z takim stężeniem, sposób postępowania będzie taki, jak w poniższym przykładzie.

Przykład II. 119 kg strąconego siarczanu ołowiowego miesza się ze 100 l roztworu, zawierającego wagowo 14% amonjaku i mieszaninę tę skłóca się przez 3 godz w temperaturze 70° C w autoklawie, zamkniętym dla uniknięcia ulatniania się amonja-

ku. Oddziela się następnie od cieczy ciało stałe i przemywa się je małą ilością wody, poczem zapomocą analizy można się przekonać, że to ciało stałe jest wodorotlenkiem ołowiu, zawierającym mniej, niż 1% siarczaniu ołowiemu.

Celem przemiany otrzymanego wodorotlenku ołowiemu na węglan w postaci zawiesiny, traktuje się strumieniem dwutlenku węgla przy jednoczesnem mieszaniu w temperaturze normalnej. Po wykonaniu tego procesu w żądanym stopniu przerywa się dopływ dwutlenku węgla i oddziela od płynu ciało stałe, które następnie, w razie potrzeby, przemywa się małą ilością wody.

Przez postępowanie w powyższy sposób, t. j. przez przygotowanie najpierw ciała, zawierającego duży odsetek wodorotlenku ołowiu i przez następne wprowadzenie dużego odsetku amonjaku w postaci siarczaniu amonowemu, umożliwiające jest stosowanie następnie do procesu zamiany na węglan ołowiu bardziej rozcieńczonego dwutlenku węgla, a to dlatego, że wobec mniejszego stężenia wolnego amonjaku, mniejsza jego ilość ułatwia się wraz z uchodzącym gazem. W ten sposób osiąga się znaczną korzyść.

Zamiast przemieniać najpierw całą lub wielką ilość siarczaniu ołowiemu na wodorotlenek ołowiu, można także wpuszczać do zawiesiny dwutlenek węgla w czasie mieszania siarczaniu ołowiemu z amonjakiem, albo też całą ilość lub część dwutlenku węgla można rozpuścić w cieczy amonjakalnej jeszcze przed wprowadzeniem siarczaniu ołowiemu.

Przykład III. Tworzy się zawiesinę siarczaniu ołowiemu w roztworze amonjaku i przepuszcza się przy odpowiedniej temperaturze przez tę mieszaninę strumień gazów, zawierający dwutlenek węgla, przy czem mieszaninę skłóca się we właściwy sposób. Stosunek siarczaniu ołowiemu do cieczy powinien być taki, aby zawiesina

można było manipulować mechanicznie, a ilość użytego amonjaku musi być większa od równoważnej pod względem chemicznym siarczaniu ołowiemu. W czasie trwania procesu dodaje się amonjak dla zrównoważenia strat amonjaku, powstających wskutek strat przez pociąganie amonjaku przez strumień gazów.

Przepuszczanie gazów, zawierających dwutlenek węgla trwa aż do chwili, gdy nie będzie już wyraźnego pochłaniania. W czasie tego procesu wywiązuje się ciepło, którego działanie równoważy się zapomocą ochładzania. Ciśnienie częściowe dwutlenku węgla, znajdującego się w stosowanych gazach, powinno być jak najwyższe i może przewyższać ciśnienie atmosferyczne.

Węglan ołowiu oddziela się następnie od cieczy zapomocą filtrowania lub w inny sposób i przemywa się go wodą. Ciecz dzieli się, podobnie jak w przykładzie I, na ciecz zasadniczą i ciecz pozostałą. Ciecz zasadniczą używa się do traktowania następnej porcji siarczaniu ołowiemu, a ciecz pozostałą odciąga się celem wydzielania jej składników. Do cieczy zasadniczej dodaje się: 1) ilość wody równą ilości tejże, zawartej w cieczy pozostałej; 2) ilość amonjaku równą lub nieco większą od ilości tegoż (amonjaku wolnego lub związanego), zawartej w cieczy pozostałej; oraz 3) ilość siarczaniu ołowiemu równoważną lub nieco mniejszą do siarczaniu amonowemu, zawartego w cieczy pozostałej.

Gazy, zawierające dwutlenek węgla, przepuszcza się następnie przez tę mieszaninę w takich samych warunkach, jak poprzednio. Wytworzony węglan ołowiu oddziela się od cieczy, którą następnie dzieli się na ciecz zasadniczą i ciecz pozostałą, poczem cały ten szereg czynności powtarza się wymaganą ilość razy.

W temperaturze przewyższającej 30° C proces zamiany na węglan ołowiu odbywa się lepiej, aniżeli w temperaturach niższych, ale zato strata amonjaku, ułat-

niającego się z uchodzącymi gazami, jest większa. W ciągu pierwszej części tego procesu, kiedy jeszcze stężenie amonjaku jest wysokie, temperatura mieszaniny może być utrzymywana na niskim poziomie (najlepiej około 30° C), a w ciągu ostatniego okresu, kiedy wskutek reakcji chemicznych napięcie pary amonjaku ulega zmniejszeniu, temperaturę podnosi się (najlepiej do 40°—50° C lub nawet wyżej).

Ciecz, oddzielona od węglanu ołowiowego, zawiera siarczan amonowy oraz amonjak (amonjak i węglan amonowy), które można wydzielić i zużytkować w dowolny sposób, jak np. amonjak wolny można oddestylować, otrzymując w pozostałości roztwór siarczanu amonowego, albo też można dodać wapna i oddestylować całą ilość amonjaku, przyczem pozostałość stanowi siarczan wapniowy.

Wynalazek niniejszy nie ogranicza się do dodawania czynników, reagujących jedynie w opisanym powyżej porządku, a zatem, cała ilość lub część dwutlenku węgla może być pochłonięta przez amonjak jeszcze przed wprowadzeniem siarczanu ołowiowego.

Siarczan ołowiowy można traktować w czasie procesu zamiany na węglan zgodnie z zasadą przeciwprądu, a mianowicie świeże porcje siarczanu ołowiowego można poddawać przedwstępnemu przeprowadzaniu w węglan w cieczy, która była już użyta do tego procesu przy częściowo już przeprowadzonym na węglan siarczanie ołowiowym i która posiada mniej stężony wolny amonjak, a następnie, ciało stałe, zamienione już prawie całkowicie lub częściowo na węglan, można w końcu procesu poddać w obecności kwasu węglowego działaniu cieczy, zawierającej większe stężenie wolnego amonjaku.

Podobnie jak i przedtem, podany poniżej przykład można wykonać w warunkach obranych bez wzcrowania się na przykładzie III.

Przykład IV. 100 l cieczy amonjakałnej, zawierającej 140 g amonjaku na każdy litr, miesza się ze 119 kg siarczanu ołowiowego przez 5 godz. w mieszarce, przepuszczając przez nią strumień dwutlenku węgla, przyczem temperatura podnosi się do 70° C.

Ciała stałe, oddzielone od płynu i przebyte małą ilością wody, są prawie czystym węglanem ołowiowym, wolnym od siarczanu ołowiowego.

Należy zaznaczyć, że w przykładach II i IV amonjak użyty zostaje w stosunku nie o wiele przewyższającym teoretyczny, a to dlatego, że stężenie amonjaku wynosi około 14%. Jeżeli stężenie jest mniejsze od powyższego, to niezbędne się staje użycie większego nadmiaru.

Zapomocą opisanego procesu otrzymuje się względnie stężone roztwory siarczanu amonowego, z których można odzyskać ekonomicznie amonjak zapomocą wapna lub innych alkaliów przy niewielkiem zużyciu paliwa. Roztwory te mogą być tak stężone, że przy ochładzaniu siarczan amonowy krystalizuje się, a ciecz, od której oddzielono stały siarczan amonowy, może być użyta jako czynnik, służący do zamiany na węglan następnych porcji siarczanu ołowiowego przy przeprowadzeniu dalszego cyklu czynności. Z powyższego widać, że opisany proces daje sposób odzyskiwania siarczanu amonowego, który nie wymaga odparowywania celem stężenia zawierającej go cieczy.

Proces ten można stosować z korzyścią przy traktowaniu rud, stężonych roztworów, osadów, szlak i tym podobnych materiałów, zawierających ołów lub związki ołowiu.

Ołów w postaci siarczanu lub chlorku ołowiowego można wydzielić zapomocą znanych sposobów, a w wypadku chlorku ołowiowego przez traktowanie siarczanem cynkowym albo w jakikolwiek inny sposób, przyczem chlorek ołowiowy można

przemienić w siarczan ołowiowy, który następnie przemienia się w węglan ołowiowy zapomocą opisanego powyżej sposobu.

Ługi macierzyste można najpierw traktować parą, a następnie wapnem, celem odzyskania amonjaku albo też, zamiast rozkładać siarczan amonowy zapomocą wapna, można go odzyskać w postaci nierozłożonej. Węglan ołowiowy można potem ogrzewać celem wytworzenia tlenku ołowiu i dwutlenku węgla, a dwutlenek węgla stosuje się następnie w dalszym cyklu czynności.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przemiany siarczanu ołowiowego na węglan ołowiowy, zasadniczo wolny od siarczanu, znamienny tem, że z siarczanu tworzy się odpowiednią zawiesinę w roztworze, zawierającym amonjak w odpowiednim stężeniu i w odpowiednim nadmiarze ponad potrzebną teoretycznie ilość, a następnie tę zawiesinę amonjakalną miesza się przepuszczając przez nią dwutlenek węgla, aż do chwili całkowitej zamiany na węglan.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że mieszanie zawiesiny amonjakalnej przedłuża się aż do chwili, gdy cała ilość lub wielka część amonjaku utworzy siarczan amonowy, jeszcze przed rozpoczęciem procesu zamiany na węglan.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że przeprowadzany zostaje w nieco tylko podniesionej temperaturze, jak np. do 30° C w czasie pierwszej części procesu, a w wyższej temperaturze w czasie pozostałych okresów procesu.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że stężenie amonjaku wynosi około 14% i wówczas używa się tylko niewielkiego nadmiaru ponad potrzebną teoretyczną ilość, przyczem stężenie to może być mniejsze, jeżeli użyty nadmiar jest o wiele większy od nadmiaru, potrzebnego teoretycznie.

5. Sposób określania warunków potrzebnych do wykonania procesu według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że proces ten przeprowadza się według opisanych przykładów I lub III.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że siarczan ołowiowy traktuje się w czasie zamiany na węglan według zasady przeciwwprądu.

7. Sposób przemiany siarczanu ołowiowego na węglan ołowiowy, znamienny tem, że z siarczanu ołowiowego tworzy się zawiesinę w roztworze wodnym amonjaku, przez którą przy skłócaniu przepuszcza się dwutlenek węgla aż do chwili całkowitej zamiany na węglan, a następnie oddziela się wytworzony w ten sposób węglan ołowiowy od roztworu amonjakalnego, zawierającego wywiązany jednocześnie siarczan amonowy, poczem składniki tego roztworu odzyskuje się zpowrotem.

8. Sposób otrzymywania ołowiu z rud, roztczynów stężonych, osadów i tym podobnych materiałów, znamienny tem, że ołów otrzymuje się zapomocą znanych sposobów w postaci siarczanu ołowiowego, który następnie przemienia się na węglan ołowiowy według jednego z poprzednich zastrzeżeń.

Stanley Cochran Smith.

Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.