



PATENTNI SPIS BR. 4443.

Consortium für Nassmetallurgie, Oker a/Harz, Nemačka.

Postupak za izradu olovnih jedinjenja iz ruda, metalurških proizvoda, otpadaka iz hemiske industrije i tome slično.

Prijava 4. avgusta 1925.

Važi od 1. marta 1926.

Traženo pravo prvenstva od 23. septembra 1924. (Nemačka).

Naročito se pažnja obraća na čistoću olovnih preparata. Na pr. prisustvo malih količina vizmuta, bakra, gvoždja i drugih metalnih oksida isključuje svaku primenu tih preparata za velike industrije kao što je industrija stakla i keramike. Dosad se ova čistoća u praksi mogla dobiti samo na taj način, što su se nečiste, olovne sirovine pretapale i to u olovo prečišćeno. Na ovaj način proizvedeno olovo najvećeg stepena čistoće služi kao početni materijal za dobijanje olovnih preparata. Uticajem kiseonika, kiselina ili kombinacijom istih, dobivale su se dotične soli iz metalnog olova. Najveći deo tako dobivenih soli nije služio kao krejnji proizvod već je upotrebljavan kao na pr. acetat ili nitrat, poglavito, da se izradjuju druga olovna jedinjenja na pr. boje upotrebljene kao soli. Ovaj postupak počinje neposredno sa rudama, metalurškim proizvodima i otpacima iz hemiske industrije, kao što je mulj iz olovnih kamera (u glavnom olovni sulfat).

Rude, zgure, mulj iz olovnih kamera i tome slično, peru se sa hloridima alkalnih metala i zemljo-alkalnih metala, po potrebi po neutralizaciji sa bazama iz sirovine, pri čem može postojati izvestan suvišak kiseline. Koncentracija ne igra nikakvu ulogu. Najbolje je da se prvo radi sa malim suviškom hlorovodonične kiseline, koji se po tome poznaje, što talog (mulj) plavi rastvor kongo crvenila i potom neutrališe sa kalcijum karbonatom, tako da kongo plavetnilo nestaje i

mulj slabo kiselo reagira prema lakmusu. Pri tom se može upotrebiti oksidacija, na pr. sa vazduhom, hlorom, bromom, ili hloritima, da bi se iz rastvora izdvojilo gvoždje u obliku gvdzdenog hidroksida. Da bi se isključili strani metali, redukuje se talog ili njegov filtrat sa metalnim olovom na pr. olovni sundjer, pri čem se taloži prisutno srebro, koje ulazi u rastvor sa jakim hloridnim lužinama. Talog se filtrira ili na drugi način brzo i dobija olovo u obliku kompleksnih soli iz olovnog hlorida i dotičnog alkalnog ili zemljoalkalnog hlorida. Olovna koncentracija ovih kompleksnih soli može biti prilično visoka na pr. 9%. Rastvor se meša sa prema lakmusu alkalnim jedinjenjima na pr. alkalnim hidroksidima, zemljoalkalnim oksidima, zemljoalkalnim hidroksidima i alkalnim karbonatom. Jedinjenja, koja ne reagiraju alkalno prema lakmusu kao na pr. kalcijum karbonat ne mogu se upotrebiti. Obrazuje se talog, koji po uklanjanju zaostale lužine na pr. ispiranjem sadrži znatnu količinu hlora oko 5—9%, koji se ispiranjem sa vodom ne može odstraniti.

Najbolje je da se ne izdvoji sve olovo, već samo onoliko, tako da ostane oko 0.4—1% olova u rastvoru, koji se može ponova vratiti u proces. Na pr. izdvaja se oko 90% olova. Dalja obrada ovog oksihloridnog taloga upravlja se prema tome, kakvi se olovni preparati upotrebljuju za rad. Ako se hoće izrada olovnog hlorida, onda se talog obra-

djuje (koji se može ispirati ako se ne želi to ispiranje odložiti na kraj postupka) sa hlorovodoničnom kiselinom, obično dotle dok postali talog ne plavi kongo crveno i potom se ispira. Ako se želi izrada olovnog sulfata, onda se na odgovarajući način isti obradjuje sa sumpornom kiselinom. Ako se želi hromat, onda se meša sa hromnom kiselinom ili sa hloridnim rastvorom, kome se u slučaju potrebe dodaje kakva slobodna kiselina, na pr. hlorovodonična kiselina.

Jasno je, da se kod ovog postupka korisno upotrebljuje kao kiselina ugljena kiselina, te se tako iz ruda, metalurških procesa na pr. olovnih zgura ili odpadaka iz hemiske industrije na pr. mulj iz olovnih kamera dobija olovni karbonat. Talog se obara sa prema lakmusu alkalnim jedinjenjima na pr. hidrosidima alkalija, oksidima zemnoalkalija, i alkalikarbonatom iz rastvora olova u hloridima.

Izdvajanje olova iz rastvora vrši se po najbolje na taj način, što se ne izdvoji sve olovo, već samo onoliko, da ostane oko 0,4—1% olova u rastvoru. Na primer, izdvaja se oko 90% olova. Rastvori sa još nešto olova mogu se vratiti u proces posle odvajanja istih iz taloga. Talog se filtrira, ispira, potapa u vodu i zatim uvodi ugljena kiselina. Mogućno je, ako postoji suvišak u bazi, ugljenu kiselinu uvesti neposredno po obaranju u talog.

Izvanredno čist talog može se dodati time, što se prvo uvodi u topilo taloga, u vodu ili u neposredno oboreni talog ugljena kiselina dotle, dok ne prestane povećavanje količine hlora u rastvoru (ovo se utvrđuje na pr. na filtriranoj probi), dakle ugljena kiselina ne deluje više. Tada se talog odvoji sasvim ili delom od rastvora, doda voda i radi ponovo sa ugljenom kiselinom, čime se izdvajaju dalje količine hlora iz taloga. Odvajanje taloga iz rastvora, razblaživanje vodom i uvođenje ugljene kiseline može se ponavljati dok se ne dostigne koncentracija hlora u filtratu do oko 0,5%. Zatim dalje obično razblaživanje i uvođenje ugljene kiseline nema nikakvog uticaja više, ali ova granica nije stalna i zavisi u neku ruku na pr. od temperature. Ako se dostigne ova granica, kod koje je dalje razblaživanje neefikasno, onda se može još izvesna mala količina alkalno reagirajućeg jedinjenja kao na pr. kreč i tome slično, dodati, dobro izmešati, ponovo uvesti ugljenu kiselinu i ispitati, da li sa ovim dodatkom nastupa dalje smanjivanje hlora u talogu, što se poznaje po količini nadjenog hlora u rastvoru. Čim ni dodavanje baza, ni razblaživanje dodavanjem vode ne izazove povećanje hlorne koncentracije u tečnosti, odmah je postupak dehlorisanja završen. Dehlorisanje se tera dotle, dokle to iziskuje kakvoća proizvoda, koji se želi dobiti. Tako

proizvedeni karbonat obično je bazisan. On se može upotrebiti neposredno kao boja. Ali on se može upotrebiti kao početni materijal za izradu drugih olovnih jedinjenja, kao na pr. za dobijanje meninga, olovnog acetata i tome slično.

Poznat je postupak (nemački patentni spis Br. 299 422, 226 245, 227 389), po kome se nečisti proizvodi, koji sadrže olovne okside, peru sa ključajućim, koncentriranim rastvorom hlornog magnezijuma, potom hladjenjem iskristališe sona smeša, ova odvoji iz glavne lužine i po dodavanju kreča tretira sa ugljenom kiselinom do odvajanja bazisnog olovnog karbonata. Pri tom se može iz ključajućeg zemno-alkalnohloridnog rastvora hladjenjem dobiti zemno-alkalni olovni dvojni hlorid suspendirati u vodi i po dodavanju kreča tretirati sa ugljenom kiselinom. Kod ovog poznatog postupka pere se sa vrelim zemno-alkalnim hloridnim rastvorima i toplo filtrira. Čišćenje vrelih restvora od stranih metala nije moguće kod poznatih postupaka, jer rastvor mora ostati vreo te zato je neizvodljivo odstranjivanje stranih metala iz vrela rastvora. Najzad dobivno olovno jedinjenje nije čist olovni hlorid već dvojna so sa nečistoćama, navučenim pri kristalisanju. I ako dobiti bazisni olovni karbonat ima dođuše dobru moć pokrivanja, ipak je boja loša, jer čak i male nečistoće štetno utiču na boju. Materijal je iz istog razloga nepodesan za izradu meninga ili tome slično, za fabriku stakla.

I ako se po ovom postupku čišćenje rastvora vrši poznatim metodama, njegova primena na koncentrisanje hloridne rastvora, koji se upotrebljuju, vrlo je velika. Nije se moglo predvideti (zbog obrazovanja kompleksa) da se pri neutralizaciji sa kalcium karbonatom, koja sačinjava prvi odsek čišćenja pre ili posle oksidacije gvozdja i mangana, stvarno izdvoje bazisne gvozdene soli a ne da iste ostanu nerastvorene i da se pri obaranju kreča izdvajaju sa olovom, čime bi se sprečilo čišćenje olova. I cementiranje još nerastvorenog olovnog proizvoda olovnim sundje-rom tako isto se nije moglo predvideti, jer cementiranje elektropozitivnih metala negativnim, deluje na suprot težnji za obrazovanje kompleksa u rastvoru. Iznenadjuje nas činjenica, da se po ovom pronalasku zaista dobija upotrebljeni olovni preparat, a naročito kod malih količina dozvoljenih nečistoća, Na suprot poznatim postupcima može se ovaj postupak izvesti na temperaturama, na kojima se lužina održava izotermno, tako da ne kristališe nikakav olovni hlorid. Ako se luženje vrši na toploti, onda se ne sme izabrati takva koncentracija, da se pri eventualnom hladjenju izdvajaju olovna jedinjenja u znatnoj količini. Kod dosad poznatih postupaka

bezuslovno je potrebno, da se izluči kristalisanano dvojno jedinjenje iz najpre vrelog, dobivenog rastvora, što je teško, jer naročito kod hlorkalciumovih lužina osteje u rastvoru veliki deo olova. Vrelo filtriranje, koje je potrebno kod dosadanih postupaka, teško je izvesti, tim pre što vreli rastvori jako najedaju filter.

Ovaj postupak razlikuje se od poznatih poglavito u tome, što se poznatim načinom peru olovna jedinjenja sa hloridnim rastvorima, ali se tad ne vrši hladjenje, već izradom alkalne reakcije izvodi olovni oksidni hlorid i ta jedinjenja kiselinama ili solima prevedu u odgovarajuća olovna jedinjenja, pri čem se po poznatom ispiranju olovnih jedinjenja sa hloridnim rastvorima mogu ukloniti strani metali na poznati način.

Primeri:

1. Olovni hlorid: 200 kgr. olovne materije, koja sadrži 100 kgr. olova u oksidnom obliku, rastvara se uz zagrevanja u 2.5 sm^3 hlor-kalciumove lužine sa 530 gr. Ca Cl_2 u litru i uz dodavanje hlorovodonične kiseline dok se Kongo crveno stalno ne oboji plavo. Za ovo se potroši 100 kg. kiseline. Cedi, koja sadrži oko 0,1% gvoždja meša se pri 50° sa 1 kgr. kalciumhlorata i sa suviškom kalcium karbonata i filtrira. Filtrat se na toploti jedan čas meša sa zrnastim olovom, zatim odvoji od metalnog sundjera i obara sa 26 kgr. dobrog kreča u obliku krečnog mleka. Odvaja se čist olovni hlorid, koji se filtrira. Filtrat sadrži još oko 0,4% olova i ponovo se upotrebljuje kao rastvor. Oksihlorid, koji vlažan sadrži 50% olova i 6% hlora, sipa se posle predhodnog pranja u 1 sm^3 vode i meša se sa 80 kgr. 30% hlorovodonične kiseline. Taj se oksihlorid preobraća u olovni hlorid i filtrira se i pere.

2. Za izradu olovnog sulfata proizvodi se čist oksihlorid kao i u primeru 1. 200 kgr. oksihlorida sa 50% Pb i 6% hlora reagiraju se sa 34 kgr. sumporne kuseline i 24 gr. natrium sulfata u olovni sulfat.

3. Za izradu olovnog hromota ostavlja se 200 kgr. mulja iz olovnih kamera sa 50% olova i 20% sumporne kiseline u 5 sm^3 zasićenog rastvora kuhinjske soli, koja se za obaranje sumporne kiseline meša sa 50 kgr. kalcium hlorida. Čišćenje se potom vrši kao kod

1 primera, filtrira i obara sa 35 kgr. kaustičnog natrona. Sad se filtrira i pere, filtrat se upotrebljuje za rastvor nove sirovine i olovni oksihlorid preobraća sa 95 kgr. kalium hromata na 50° .

4. Olovni karbonat: dobija se iz 200 kgr. oksidne olovne supstance sa 50% olova i 2% cinka, pri čem se ovaj materijal luži sa 2 sm^3 3% hlorovodonične kiseline, da bise cink izdvojio iz rastvora. Tada se, kao i u 1 primeru, u jakom rastvoru kalcium hlorida rastvara i luži, kao i tamo, filtrira. Kod 20° , uz lagano dodavanje 26 kgr. Ca O u dobro krečno mleko, vrši se obaranje uz svestrano mešanje. Oksihlorid 200 kgr. sa 50% olova i 4,5% hlora filtrira se i pere malo. Onda se isti suspendira u 10 sm^3 vode, da bi koncentracija taloga ostala sa ispod 0,5% hlora, čime je uštedjena dekantacija. Zatim se doda 7,1 kgr. CaO u obliku krečnog mleka. Zatim se pola časa dobro meša i uvodi uz dalje mešanje ugljene kiseline dok god rasti hlor u rastvoru. Ova tačka postiže se kod velike koncentracije ugljene kiseline i odgovarajuće širine cevi za po sata. Olovni oksihlorid zasilio se ovde sasvim ili delom sa ugljenom kiselinom i predao je svoj hlor lužini, iz koje se odvaja filtriranjem.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje čistih olovnih jedinjenja iz olovnih sirovina, naznačen time što se sirovina na toplom ili u hladnom luži sa hloridnim lužinama uz izbegavanje termičkog kristalisanja izdvaja olovo iz rastvora dodavanjem alkalnih materija u obliku olovnog oksihlorida, koje onda na poznati način može preradjivati u druga čista olovna jedinjenja,

2. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se oboreni olovni oksihlorid odvaja od lužine i vrši upuštanje ugljene kiseline u oboreni olovni oksihlorid u prisustvu tolake količine vode, tako da se postigne potpuno dehlorsanje olovnog taloga.

3. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 2, naznačen time, što se u prisustvu vrlo malih količina vode posle delimičnog obrazovanja karbonata odvaja talog od tečnosti i ponovo uz dodavanje vode, uvodi ugljena kiselina.

