

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

RAZRED 40 (2)

IZDAN 1 MAJA 1938.

PATENTNI SPIS ŠT. 13999

Goodlass Wall and Lead Industries Limited, London, Anglija.

Izboljšanja pri rafinaciji svinca in svinčenih zlitin.

Prijava z dne 11. aprila 1937.

Velja od 1. decembra 1937.

Predmetni izum se nanaša na obdelovanje svinčenih zlitin, ki vsebujejo kositer, in posebno na obdelovanje nečistega svinca, ki vsebuje eno ali več primešanih kovin kot so na primer antimon, arzen, baker in telur.

Postopek, ki je pri ločitvi kositra iz sličnih zlitih splošno v rabi, se vrši bodisi v talilni peči ali z oksidacijskim taljenjem, pri katerem se razgreje nečista kovina od 800—900°C v navzočnosti zraka, pri čemer tvori nečistoča oksidne žindre ali pene na vrhu staljene kovine v sledečem vrstnem redu: kositer, arzen, antimon. Pokazalo se je, da vsebujejo kositrova žindra ali pene, ki nastanejo pri tem, vedno nekatere okside primešanih kovin, na primer svinca, antimona, arzena ali bakra, in da se iz takih žindrov ali pen kositer ne more pridobivati neposredno v dovolj čisti kakovosti, da bi bil uporaben za komercialne svrhe. Navedeni proces poseduje nedostatek, da je počasen, ker se vrši oksidacija le na površini kovine, kar povzroča precejšnjo izgubo toplote, medtem ko je množina pridobljene kovine zmanjšana zaradi primešanega svinca, ki je ostal v oksidnih žindrih ali penah. Razen tega imajo te oksidne žindre ali pene manjšo komercialno vrednost.

Predmetni izum predvideva proces, pri katerem se primeša svinčeni zlitini, ki vsebuje kositer, druga kovina in ne svinca, kar dovede do trenutne izločitve kositra iz zlitine, in obstoja ta proces v tem, da se pusti učinkovati na staljeno zlitino v navzočnosti svinčenega halogenida za redukcijo sposobna kovinska spojina, ki se primeša. Kot primer za take spojine, ki so

sposobne za redukcijo navajamo antimonov, arzenov in bakrov oksid. Kositrov oksid, ki se tvori pri oksidaciji v zlitini navzočega kositra, se veže s svinčnim halogenidom in se izloči kot plast na vrhu zlitine, ki jo je lahko odstraniti. Kovina, ki jo tvori kositer pri redukciji kovinske spojine, ki je sposobna za redukcijo, vstopi v kovino, ki je v kopeli, in se z njo legira. Ker se vrši oksidacija v navzočnosti svinčenega halogenida, se je pokazalo, da se more kositer prednostno oksidirati in da se more pridobivati kositrov oksid, ki se ga je odstranilo s svinčnim halogenidom, bistveno čist glede svinčenega oksida in glede oksidov drugih kovin kot so antimon, arzen ali baker, ki se lahko nahajajo v zlitini. Dalje poseduje ta proces prednost, da se more izvršiti pri dosti nižji temperaturi kot starejši proces v talilni peči, kot je zgoraj opisan, ker se da operacija izvesti v preprosti in ceneni napravi namesto v plamenici, iz česar izvira znaten prihranek na stroških, vzdrževanju obrata, na gorivu in delu, in razen tega omogoča izum pridobivanje kositra v bolj čisti kakovosti kot je bilo mogoče na podlagi starejših procesov. Proces omogoča tudi hitro mešanje svinca z drugimi kovinami, kot so antimon, arzen in baker, ki se običajno ne dajo lahko mešati s svincom.

Primeren svinčni halogenidni dodatek za ločitev kositrovega oksida in svinčene zlitine je svinčni klorid. Pa tudi ostali svinčni halogenidi se lahko uporabljajo v to svrhu in se je dognalo, da je svinčni fluorid primeren. Zmesi svinčenih halogenidov se prav tako lahko uporab-

ljajo. En način uporabe svinčenega klorida obstoja v tem, da se tvori neposredno v kopeli z vpihavanjem klora v staljeno kovino ali z dodatkom svinčenega oksihlorida.

Plast svinčenega halogenida, ki se izloči na vrhu kopeli, vsebuje kositrov oksid, in potem ko se odstrani navedena plast s staljene kovine, se svinčeni halogenid lahko loči od kositrovega oksida na način, ki je opisan pozneje. Učinkovit kontakt med kovino in svinčnim halogenidom ter med izbranim sredstvom za oksidacijo se more doseči z običajnimi metodami mešanja ali pihanja.

Pri operaciji na podlagi predmetnega izuma se je pokazalo, da ima učinek spojine, ki je sposobna za redukcijo, v navzočnosti svinčenega halogenida pri svojem delovanju selektiven značaj, tako da se tvori kositrov oksid tudi v navzočnosti drugih kovin, ki so v zlitini. Tako na primer, če so sestavine svinčene zlitine, ki je podvržena postopku, antimon, arzen, baker ali telur, ostanejo te snovi v kovini, medtem ko se pridobi kositer bistveno čisti glede teh drugih kovin in v dovolj čisti kakovosti, da se more nato uporabljati za izdelovanje kositra dobre stopnje oziroma zlitini iz kositra in svinca. Nadaljni znak je seveda dejstvo, da se vrši operacija pri relativno nizki temperaturi od 500°C, namesto pri visoki temperaturi starega izločitvenega procesa v talilni peči:

Če se uporablja za oksidisanje kositra antimonov oksid bodisi v pripravljene obliki, bodisi kot ruda, vstopi pri procesu izloženju kovinski antimon v kovinsko kopel in nastane zlitina antimona in svinca, če se je pa obdelovala zlitina svinca, kositra in antimona, se doseže nabogatenje antimona v rezultirajočem antimonovem svinču. Na taj način se doseže ekonomična produkcija svinčeno-antimonove zlitine, kjer se uporablja antimonova oksidna ruda pri nizki temperaturi. Dodatno se je pokazalo, da arzenov oksid ali sam ali v kombinaciji z drugim oksidom ali oksidi, kot na primer s svinčnim ali antimonovim oksidom, odstranjuje kositer in da se rezultirajoči arzen legira s kovinsko kopeljo kot prej. Na isti način se morejo uporabljati svinčeno-antimoniatne žlindre, kot se pridobivajo pri mehčanju surovega svinca, tako da povzročajo v materialu vsebovan antimonov oksid oksidacijo kositra ob istovrstnem ponovnem pridobivanju antimona v staljeni kovini, iz česar nastaja svinčeno-antimonova zlitina. Na enak način so uporabljivi ostanki električnih baterij. Tudi svinčeno-arzeniatne žlindre se dajo uporabljati, v katerem

primeru obogati svinčena zlitina na arzenu. Dalje se je pokazalo, da se morejo uporabljati pri tem procesu pene kovinske taline črkovine, vsebujoče kositer, antimon in svinec, tako v oksidirani in kovinski obliki, pri čemer kositer oksidira in je vsebovan v svinčeno-kloridni plasti, medtem ko absorbira kovinska kopel svinec in antimon. Če se nahajajo oksidi v surovem materialu v nezadostni množini, se morejo dopolniti z dodatkom svinčenega oksida ali drugih primernih sredstev za oksidacijo kot so na primer natrijev nitrat ali z vpihavanjem zraka v kopel. Bakreni oksid je primerno sredstvo za oksidacijo ali sam ali v zvezi z drugim oksidom ali oksidi kot so na primer svinčeni oksid ali antimonov oksid.

Proces po predmetnem izumu je prednostno izvedljiv v mehanično mešanju in z brizgalno napravo opremljeni litoželezni talilni ponvi. Ponev je opremljena s pokrovom, na katerem je pritrjena ventilacijska cev za odstranjevanje hlapov. Mešalo je poganjano z zadostno hitrostjo, da povzročajo v kovini vrtinec in kontakt med staljeno zlitino, tekočo svinčeno halogenidno plastjo in s pridanim oksidom. Zlitina in svinčeni halogenid sta tako razgreta, da sta tekoča, in oksidna snov prihaja v navedeni vrtinec skozi majhen šaržirni livnik, ki je pritrjen na pokrovu. Tekoči dodatek, ki ga tvorita svinčeni halogenid in oksidna snov, se giblje navzdol skozi kovino tako, da se povzroči dober kontakt med kovino in dodatkom. Tako se doseže nagel medsebojni učinek med kositrom in oksidi, ki se uporabljajo v dodatku. Mešanje se nadaljuje do popolnega medsebojnega učinka in se potem testeni dodatek odstrani za ponovno pridobivanje kositra, očiščena kovina pa se odstrani na običajni način.

Sledeči primer kaže način praktičnega izvajanja izuma: Vzame se 43,08 tone svinčene zlitine sledeče sestave:

antimon	. . .	10.61 %
kositer	. . .	2.20 %
baker	. . .	0.44 %
arzen	. . .	1.09 %

Temperatura se spravi ravno na 500°C. Pridene se 1422,4 kg svinčeno-kloridnih hlapov, dobljenih z izhlapevanjem dodatka iz svinčenega klorida/kositrovega oksida v talilni peči, za ponovno pridobivanje kositrovega oksida. Kot sredstvo za oksidacijo je bila uporabljena svinčeno — antimoniatna žindra kot se pridobiva pri omehčavanju surovega svinca. Dodalo se je 1168,4 kg tega sredstva

in po kratkem mešanju se je pričel dodatek polagoma gostiti, nakar se je odstranil od kovine. Našlo se je, da je vsebovala kovina 1,17% in dodatek 23,07% kositra. Ko se je dodatek odstranil in so sledili nadaljni dodatki 1168,4 kg svinčeno-kloridnih hlapov in 1016 kg svinčeno-antimoniatne žlindre, se je pričelo zopet z mešanjem, ki se je nadaljevalo dokler se ni pokazala sledeča sestava pri analizi stopku podvržene kovine:

antimon	. . .	11.15%
kositer	. . .	0.03%
baker	. . .	0.44%
arzen	. . .	1.07%

Povprečna analiza dodatka iz svinčene klorida/kositrovega oksida je bila sledeča:

kositer	. . .	23 %
antimon	. . .	0.3%

Tako se bo opazilo, da ni bil samo kositer ekstrahiran iz kositer vsebujoče svinčene zlitine, temveč da se je istočasno in naglo povzročila pridobitev svinčene zlitine s povečano antimonovo vsebino.

Ponovno pridobivanje kositra iz dodatka se more izvršiti na poljuben primeren način in navajamo sledeča dva načina kot tipična primera.

(a) Dodatek iz svinčene klorida/kositrovega oksida se stre v prah in obdeluje z vročo vodo, tako da se raztopi svinčeni klorid in da se ostanek kositrovega oksida praktično oprosti svinčene klorida. Vročo svinčeno kloridovo raztopino pustimo ohladiti ter se svinčeni klorid obori in zopet pridobi s filtriranjem na običajen način. S tem sredstvi se v bistvu ponovno pridobi ves svinčeni klorid in se more zopet uporabljati za ekstrakcijo nadaljnega kositra iz svinčene zlitine na gori opisani način. Ostanek kositrovega oksida se da lahko reducirati v kovino z običajnimi talilnimi metodami.

(b) Dodatek iz svinčene klorida/kositrovega oksida se segreje do temperature

okrog 600°C pri prostem dostopu zraka v primerni talilni peči na primer v plamenici, kujeni z oljem ali koksom, ali z mešanico premoga in koksa, in nastaja svinčeni klorid v obliki gostih hlapov. Izhlapevanje se more nadaljevati, dokler ni bistveno ves svinčeni klorid odstranjen iz zmesi. Prostj dohod zraka ali kisika je važen za pospeševanje izhlapevanja. V talilno peč se sekundarno spusti zrak in izhlapevanje svinčene klorida se nadalje pospešuje z drobljenjem svinčene klorida se nadalje pospešuje z drobljenjem mase. Alternativno se more uporabljati rotacijska talilna peč, v katerem primeru je drobljenje mase nepotrebno. Kositrov oksid ostane kot ostanek. Hlapi svinčene klorida se dajo zbirati v poljubni primerni kondenzaciji ali v praškasti obliki in se morejo ponovno uporabljati za ekstrakcijo nadaljnega kositra iz svinčene zlitine na gori opisani način. Ti hlapi svinčene klorida vsebujejo bistveno proporcijo svinčene oksiklorida.

Patentni zahtevi:

1.) Proces za obdelovanje kositer vsebujočih svinčnih zlitin, pri katerem se kositer odstrani iz staljene zlitine s tem, da se slednja obdeluje z dodatkom, ki vsebuje svinčeni halogenid in sredstvo za oksidacijo, označen s tem, da obstoja sredstvo za oksidacijo iz za redukcijo sposobne kovinske spojine kot n.p.r. antimona, arzena ali bakra, ki reagira s kositrom, tako da ga oksidira in ga nadomesti v zlitini z imenovano kovino.

2.) Proces po zahtevu 1.), označen s tem, da je za redukcijo sposobna spojina oksid antimona, arzena ali bakra v pripravljeni obliki ali kot ruda.

3.) Proces po zahtevu 1.), označen s tem, da vsebuje za redukcijo sposobna spojina svinčeni antimoniat ali svinčeni arzeniat.

4.) Proces po enem predidročih zahtevov, označen s tem, da vsebuje svinčeni halogenid svinčeni klorid, tvorjen neposredno v kopeli.

