



УКРАЇНА

(19)

(iO

6188

(13)

UA

(5i)5 C 01 C 21/08

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ДІОКСИДУ СВИНЦЮ Р- МОДИФІКАЦІЇ

1

(20) 94270954, 25.05.93

(21) 4890711/26

(22) 17.12.90 SU

(46) 29.12.94. Бюл. N84

(56) 1. Патент Японії № 45-8087, *т.* С 01 С 21/08, 1970.

2. Патент Японії fsfe 45-5653, кл. С 01 С 31/02, 1970, (прототип).

(71) Всесоюзний науково-дослідний Інститут реактивів і хімічно-чистих речовин для електронної техніки

(72) Зінков Валерій Миколайович, Крапівіна Валентина Яківна, Бобир Наталія Федорівна, Абакумова-Боченко Ірина Миколаївна, Кисіль Микола Григорович, Корнишева Галина Олександрівна, Гордєєв Валерій Іванович, Фельдман Володимир Давидович

(73) Науково-дослідний Інститут реактивів і матеріалів для електронної техніки (UA)

(57) Способ получения диоксида свинца /J-модификации, включающий окисление соли свинца персульфатом аммония или натрия, или калия в щелочной среде при нагревании, отделение, промывку и сушку осадка, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что в качестве соля свинца используют сульфат или нитрат свинца, перед окислением осуществляют взаимодействие соли свинца со щелочью при температуре 55-65°C, а окисление полученной смеси проводят при температуре 85-95°C при мольном соотношении соль свинца: щелочь¹ персульфат 1:(8-10):(1.2-1.3).

Изобретение относится к способам получения диоксида свинца /^Λ-модификации, являющегося высокоэффективным активизирующим агентом при отверждении различных композиций.

Известен способ получения активированного /?-РЬОг путем окисления соединения свинца добавлением хлорида или гипохлорита к водному щелочному раствору, содержащему более 15 моль щелочи на 1 моль соединения двухвалентного свинца с последующей обработкой осадка азотной или уксусной кислотой [1].

Известен способ получения α-РЬОг с высокой химической активностью путем взаимодействия РЬ(№Оз)2 со щелочью и окислителями - персульфатами натрия, калия или аммония при температуре 20-50°C и значе-

ниях рН 8-13 с отделением продукта, который его водой и последующими обработками азотной кислотой, разбавленной в отношении 1:3, повторной промывкой осадка от кислоты [2].

По данному способу можно получить и Р-РЬОг, однако для обеспечения высокой химической активности продукта требуется 4-кратный избыток щелочи по отношению стехиометрии, а также дополнительная промывка осадка азотной кислотой

Недостатками данного способа щелочей /3-РЬОг являются:

Значительные расходы азотной кислоты, применяемой для обработки осадка, и щелочи, используемой в четырехкратном избытке;

Большие объемы отходов в виде стоков: сложность процесса за счет дополнительных стадий (обработки осадков азотной кислотой и последующей повторной промывки их водой).

5

Задачей изобретения является упрощение способа получения диоксида свинца PbO_2 - модификации, что позволит получить технический результат - снизить расход реагентов, сократить число стадий процесса, а также сократить объемы сточных вод.

Задача решается тем, что PbO_2 получают взаимодействием соли свинца (сульфата или нитрата свинца) со щелочью при температуре 55-65°C с последующим окислением персульфатом аммония или натрия, или калия при температуре 85-95°C, выделением, промывкой и сушкой осадка, причем реагенты берут в мольном отношении соль свинца * щелочь : персульфат = 1.(8-10):(1.2- 20 1.3).

Уменьшение расхода щелочи до 1:7,8 (пример 5, табл. 2) приводит к появлению PbO_2 в готовом продукте. Увеличение расхода щелочи до 1:11 (пример 8) приводит к 25 содержанию Pb_2O_3 в продукте. При снижении расхода окислителя до 1:1,1 (пример 6) в продукте содержатся $PbSO_4$ и PbO . Увеличение расхода окислителя 1.1,4 (пример 4) нецелесообразно. Снижение температуры 30 взаимодействия соли со щелочью ниже 55°C (пример 3) вызывает образование $a-PbO_2$. Повышение температуры окисления выше 95°C (пример 9) нецелесообразно. Снижение температуры окисления до 80°C приводит к образованию $c-PbO_2$ (пример 10). Повышение температуры взаимодействия со щелочью выше 65°C нецелесообразно (пример 11).

Проведение процесса при заданных 40 температурных режимах и соотношении реагентов обеспечивает возможность получения однофазной 100% PbO_2 -модификации PbO_2 . При этом, по сравнению с прототипом, предлагаемый способ позволит (см. 45 табл. 1):

- уменьшить расход реагентов,
- снизить объемы сточных вод,
- сократить число стадий процесса.

Сущность заявляемого технического решения иллюстрируется примерами.

Пр и м е р. В реакционный аппарат объемом 5 л заливают 2,0 л обессоленной воды и при перемешивании загружают пор-

циями 398 г (1,31 моль) $PbSO_4$, после чего вводят 0,805 л раствора щелочи, содержащего 430 г (10,5 моль $NaOH$). Температура реакционной среды 62°C. Затем вводят окислитель в количестве 324 г (1,42 моль $(NH_4)_2S_2O_8$). Температура процесса 85°C. Мольное соотношение реагентов соль свинца: щелочь: окислитель составляет 1:8:1,2. Процесс окисления проводят в течение 2 ч. Осадок отделяют на фильтре, промывают водой и высушивают при температуре 100-105°C до содержания в нем влаги менее 0,3%. Масса сухого осадка 301,5 г, выход составляет 96%. По данным рентгенофазового анализа полученный продукт представляет собой одну фазу PbO_2 .

Последующие примеры проводились аналогично, варьировались следующие параметры: соотношение реагентов, температура при взаимодействии соли свинца со щелочью и температура при окислении. Данные приведены в табл. 2. Из приведенных примеров видно, что достижение поставленной цели обеспечивается при соотношении реагентов соль свинца, щелочь: окислитель = 1:(8-10):(1,2-1,3), температуре взаимодействия соли со щелочью $60 \pm 5^\circ C$ и температуре окислителя $90 \pm 5^\circ C$ (примеры 1,2, 7).

Уменьшение расхода щелочи до 1:7,8 (пример 5, табл. 2) приводит к появлению $a-PbO_2$ в готовом продукте. Увеличение расхода щелочи до 1:11 (пример 8) приводит к 25 содержанию Pb_2O_3 в продукте. При снижении расхода окислителя до 1:1,1 (пример 6) в продукте содержатся $PbSO_4$ и PbO . Увеличение расхода окислителя до 1:1,4 (пример 4) нецелесообразно. Снижение температуры взаимодействия соли со щелочью ниже 55°C (пример 3) вызывает образование $a-PbO_2$. Повышение температуры окисления выше 95°C (пример 9) нецелесообразно. Снижение температуры окисления до 80°C приводит к образованию $a-PbO_2$ (пример 10). Повышение температуры взаимодействия со щелочью выше 65°C нецелесообразно (пример 11).

Аналогично проводят процесс при использовании нитрата свинца.

Т.о., по сравнению с прототипом, способ позволит при получении PbO_2 снизить расход реагентов, объемы сточных вод и, тем самым, упростить процесс.

Сравнение способов получения *fi* формы диоксида

Показатели	Прототип	Заявляемый
1 Количество стадии процесса	1 Взаимодействие нитрат и гнища со щелочью 2 Введение окислителя 3 Фильтрование и промывка осадка 4 Обработка осадка при 90°C разбавленной азотной кислотой 5 Фильтрование и дополнительная промывка	1 Взаимодействие сырья гнища гнища гнища 2 Введение окислителя 3 Фильтрование и промывка осадка 4 Сушка
II Расход щелочи моль/моль Ра	1 : осадка 6 Сушка 16 67	«0 100
III Расход разбавленной (1 3) HNO ₃ из очистки продукта л/кг	28	отсутствует
IV Расход воды на дополнительную промывку (после обработки азотной кислотой) л/кг	40	отсутствует
V Объем жидких отходов л/кг	100 125	5060

Таблица 2

Фазовый состав продукта

прим е ра	Молярное соотношение соль свинца щелочью окислитель	Температура °C		Данные рентгенофазового анализа
		при взаимодействии со щелочью	при окислении	
1	18 12	" 62 ~	85	/?-PbO
2	18 13	65	95	<i>ррьюі</i>
3	18 13 1	5365	95	/*- PbO ₂ (92%)+ а PbO (8%) /і-
4	R 14		90	PbOг
5 6	17 B 13	55 60	92 90	?PbJh (90%) + а PbO2 (10%) > "tO?
	18 11			db%) »PbOa (5%)+ PbO (10%)
7	110 13	55	85	ft PbOг
8	111 11	61	97	/j PbOг(85 % ^PbjOіO S %)
ч IP	18 13	62 60	97	/J-PbOг /J-PbOz(95%)^ n
	18 13		80	PbO ?(5%)
11	1R 13	68	90	/J-PbO2
12	18 1?	■55	85	ft-PbOі
13 14	18 12 1	65 65	85	ft- PbO?
	10 13		85	
15 16	18 12 1	55	95	ft PbO;
	10 13		95	
17 Прото тип	18 12 Взаимодействие сол свинца со щелочью и окислением при соотношении 1 16 7 1 23 и обработка HNO ₃	65	95	^PbO ₂
		70 75	70-75	/^PbO ₂

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор Л.Ф.Іль

Замовлення 623

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл.. 8

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

