

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 32 (3)



INDUSTRISKE SVOJINE

Izdan 15 maja 1933.

## PATENTNI SPIS BR. 10004

**Dr. Ing. Beyersdorfer Paul, Reichenbach, Oberlausitz, Nemačka.**

Postupak za izradu stakla, emalja, glazura i t. sl. koji sadrže olovo.

Prijava od 7 maja 1932.

Važi od 1 novembra 1932.

Traženo pravo prvenstva od 20 maja 1931 (Nemačka).

Kod svih stakala koja sadrže olovo, kojima se u širem smislu pridružuju i emalji, glazure i gledi, koji se upotrebljavaju u raznim granama keramičke industrije na pr., dodaje se olovo u obliku raznih jedinjenja olovnih. Najčešće se dodaje olovo u obliku miniuma ( $Pb_3O_4$ ), ali je moguća i upotreba olovnog oksida ( $Pb O$ ). Ali se pri tome izlažemo opasnosti, da staklo dobije tamnu boju usled redukcije olova pri eventualnoj prisutnosti organskih materija.

Pošto je minium uvek prilično skup, to se pokušavalo zameniti ga sulfatanim olovnim oksidom. Ovo pak zahteva veliku pažnju da staklo ne bi pocrnelo usled potrebe dodavanja ugljena, pošto pri tome može biti reducirano nešto olova.

Poznata je upotreba prirodno nalazećih se ili tehnički izrađenih jedinjenja, kao što su to olovni sulfidi ( $PbS$ ), olovni sulfati ( $Pb SO_4$ ) i olovni karbonati.

Tome na suprot čisto olovo kao metal, dakle elemenat olovo ( $Pb$ ) nije se do sada dodavalо mešavini, a to baš čini odliku novoga pronalaska, koji se odlikuje od upotrebljavnih postupaka bitno većom ekonomičnošću.

Pronalazak se dakle sastoji u tome, što se metalno olovo i oksidaciona sredstva na pr. nitrat takve sadržine kiseonika i u tolikoj količini unose u mešavinu, tako da se oksidacionim topljenjem celokupno olovo prevodi u olovni oksid.

Celishodno se otopljeno metalno olovo pre svega disperguje sa jednim od sastavnih delova mešavine na pr. sa peskom, što se postiže mešanjem uz dovod vazduha. Pri tome oksidira veći deo metalnog olova tako, da se dobija dobra mešavina olovnog oksida, olovnog miniuma, olova i peska.

Takva ili slična mešavina može se kao sporedan proizvod za izradu stakla, glazure, emalja i t. sl. koji sadrže olovo, upotrebiti.

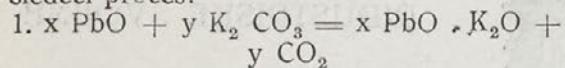
Upotreba metalnog olova na mesto do sada uobičajenih olovnih jedinjenja pokazala je iznenadujuće rezultate kao i činjenicu, da se na taj način mogu postići osobine i efekti sasvim nove vrste, kao što je to postignuto na pr. kod bojadisanja. Naročito se pokazalo, da stakla sa gvozdenim oksidulom, koja se upotrebljavaju kao zaštitna stakla od topote, izilaze znatno intenzivnije obojena nego uz upotrebu olovnih jedinjenja.

Ovo se osniva na tome, što se redukciona moć sastavnog dela mešavine koji sadrži olovo da ispolji. Time se povećava bitno vrednost upotrebe takvih stakala za zaštitu od topote.

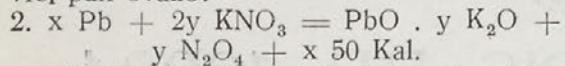
Pošto se u gotovom staklu olovo nalazi kao  $PbO$ , to se u toku topljenja mora metalno olovo izoksidirati u olovni oksid. Kvantitativno se ovo postiže time, što se alkalijske i zemnoalkalijske, koje se pri upotrebni miniuma ili olovne gledi uvode po pra-

vilu kao karbonati, sada uvede kao nitrati u stehiometriskoj srazmeri na pr.

Pri upotrebi olovne gledi i potaše odigrava se među ovima u peći za topljenje sledeći proces:



Kod upotrebe olova i šalitre redukcija se vrši pak ovako:



U ova slučaja nastaju isti sastavni delovi stakla, ali odilaze razni gasovi, dakle u prvom slučaju ugijeni dioksid, a u drugom slučaju azot tetraoksid.

Dalje je postupak prema jednačini 2 skopčan sa znatnom toplotnom postepenošću, poimence 50 Kal na gr. mol, čime se uslovljava brže topljenje mešavine.

Mešavina stakla prema poznatom postupku sadrži olova i alkalija u sledećim oblicima i srazmerama količina: 40 tež. del. miniuma, 25 tež. del. kalcinirane potaše, 3 tež. del. kalijeve šalitre.

Udeo ostalih sastavnih delova mešavine može se uvek prilagoditi cilju i potrebi tadanjoj.

Kod novoga postupka uzima se mesto 40 tež. del. minuma 36,6 tež. del. olovog metala, i za oksidaciju ovih u PbO potrebno je 17,9 tež. dela kalijumove šalitre. Pošto se u mešavini nalazi već 3 tež. dela kalijumove šalitre, to se mora na mesto potaše uneti još 14,9 tež. del. kalijumove šalitre.

14,9 tež. del. kalijumove šalitre su u odnosu na K<sub>2</sub>O ekvivalentni sa 10,2 tež. del. potaše kalcinirane.

Novi sastavni deo staklene mešavine ekvivalentan staroj, imao bi prema tome sledeći sastav:

36,6 tež. del. olovog metala, 17,9 tež. del. kalijeve šalitre i 14,8 tež. del. potaše kalcinirane.

Kada se uzme u obzir dnevne cene onda se vidi da je deo mešavine izrađen prema do sada uobičajenom postupku skupljizi za 50% od dela mešavine izrađenog prema pronalasku. Odavde se vidi ekonomski nadmoćnost novoga postupka.

Dalje prenućstvo novoga postupka pokazalo se kod topljenja raznih kristalnih stakala. Stakla postaju mnogo čistija u pogledu optičkom bez dodatka sretstava za uklanjanje boje nego ona stakla u koje se unosi olovo na pr. u obliku skupocenog miniuma. Novi postupak donosi sa sobom istovremeno i uštedu na sredstvima za uklanjanje boje, koja su kao i selen i njegova jedinjenja prilično skupa. Osim toga novim postupkom se dobijaju kristalna stakla optički još čistija te stoga i skupocenija.

Što se tiče koeficijenata širenja i eksponenata lomljena, to kod ekvivalentnih sastavnih delova mešavine stakla izradena prema novom postupku, kao što su ispitivanja pokazala i kao što se to drugočije ni očekivati ne može, ne pokazuju nikakve razlike prema staklima, dobijenim uobičajenim postupkom.

Kada na mesto da olovo uvodimo u obliku krljušti, grisa ili praška u gotovu mešavinu, pri čemu se ceo proces oksidiranja pretvara u proces topljenja i prema pronalasku samo jedan sastavni deo mešavine, kao na pr. silicijumova kiselina u obliku peska izmeša sa otopljenim olovom, to će se celishodno taj dispersioni proces izvesti mešanjem pri privodenju vazduha, da bi istovremeno veći deo olova oksidira. Oksidiranim olovu približno ekvivalentne količine nitrata alkalija ili zemoalkalija mogu se tada u mešavini opet zameniti ekvivalentnim količinama odgovarajućih jeftinijih korbonata.

Da bi se staklima, glazurama itd. dale izvesne odredene hemiske i fizičke osobine, mutnoća i boja, njima se dodaje odredena sadržina drugih metala i metalnih oksida, na mesto onih, koja su do sada stakla sadržavala odn. tome slični proizvodi. Do sada su se na pr. dodavali cink, antimон, kalaj, bakar, nikl, gvožđe, srebro, zlato u obliku oksida, što je navedeno samo primera radi.

Pokazalo se da je ekonomičnije i da delimično dobijamo i druge efekte pri upotrebi metala prema pronalasku, koji se uopšte sa olovom legiraju i dodaju se otopljenom olovu pre gore opisanoga dispergiranja sa jednim drugim sastavnim delom mešavine, ka što je to pesak. Razumljivo je da se prvo može izraditi legura olova sa dopunskim metalima pa da se ona potom kao što je to ranije opisano dodaje mešavini u fino podeljenom usitnjrenom obliku mešavini.

Manje plemeniti metali, koji se pojavljuju kao oksidi u staklu, oksidiraju potom za vreme procesa topljenja zajedno sa olovom.

Primer: 50 kg hohenbočkog peska i 41 kg metalnog olova zagreju se u sudu do topljenja olova. Čim se olovo istopilo, pomoću mešalice se dispergira otopljeno oovo sa peskom.

Otprilike posle šestočasovnog mešanja na temperaturi od 400—500 °C veći deo sa peskom izmešanog olova oksidira u olovni oksid i olovni minijum, što se spolja poznaće po tome, jer pesak dobija narandžastu boju. Gotova mešavina peska — olova — se u cilju oslobođenja od eventualno nala-

zećih se delova gvožđa vodi preko magnetskog separatora pa se potom izmeša sa 10 kg potaše, 10 kg barium karbonata, 6 kg kalijeve šalitre i malom količinom arsenika i meša u rotacionom bubenju. Mešavina se potom postepeno pušta u sud za topljenje stakla i posle završavanja oksidacionog procesa topljenja može se preraditi. Kod stakla koje sadrži olovo pojavljujuća se tamna boja izbegava se potpuno kod ovoga postupka.

Kada se za izradu mešavine od peska i olova upotrebljene sprave i sudovi ne sastoje od gvožđa ili od obloge, koja sadrži gvožđa, to ne mogu nikakvi delovi gvožđa dospeti u mešavinu tako, da nije potrebno, da se mešavina vodi preko magnetskog separatora ili t. sl. uređaja za uklanjanje gvožđa.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu stakla, emalja, glazura i t. sl. koji sadrži olovo, naznačen time, što se metalno olovo i oksidaciona sredstva (na pr. nitrati) takve sadržine kiseonika i u takvim količinama uvode u mešavinu, da se oksidacionim topljenjem celokupno olovo prevodi u olovni oksid.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se metalno olovo u obliku krljušti,

grisa, praška ili u drugom kakvom finom raspodeljenom obliku uvodi u mešavinu.

3. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se otopljeno metalno olovo prethodno dispergira sa jednim sastavnim delom na pr. peskom, ili sa više sastavnih delova mešavine.

4. Postupak po zahtevu 3, naznačen time, što se dispersioni postupak preduzima mešanje uz dovođenje vazduha u cilju oksidacije jednoga dela metalnog olova.

5. Postupak po jednom od zahteva 1 do 4, naznačen time, što se i za izradu obojenog i mutnog stakla, emalja i glazura koji sadrže olovo uvodi olovo kao metal u mešavinu.

6. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 5, naznačen time, što se staklo, glazura itd. kojima se radi postizanja izvesnih osobina dodaje još sadržina drugih metala, kao što su na pr. cink, antimон, kalaj, bakar, gvožđe, nikl, srebro, zlato itd. i koji se svi legiraju sa olovom uopšte, prethodno legiraju sa olovom i tada se čvrsta ili tečna olovna legura uvodi u mešavinu.

7. Meduproizvod za izradu stakla, glazura, emalja itd. koji sadrži olovo, naznačen time, što se sastoji od dispersije jednoga ili više metala ili njihovih oksida sa jednim ili više drugih sastavnih delova upotrebljene mešavine

---

