

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 18 (1)

Izdan 1 Aprila 1932.

PATENTNI SPIS BR. 8752

„Alterra A.-G.“ Luxemburg.

Postupak za prečišćavanje, naročito za odvajanje gvožđa od kvarcnog peska, gline i drugih minerala, koji sadrže gvožđe.

Prijava od 28 oktobra 1930.

Važi od 1 juna 1931.

Pronalazak rešava pre svega zadatak, da se primese gvožđa u velikoj meri udalje iz mineralija, koje ga sadrže. Dalje pak može se u vezi sa onim postupkom za odvajanje gvožđa po ovom pronalasku sprovesti i jedno čišćenje od kalciumovih i magneziumovih jedinjenja, u koliko su ove primese kao karbonati prisutni. Pored prirodnih šljunkastih zemalja (naročito peska, dalje peščare, infuzoriske zemlje ili tome slično) i silikata (naročito glina, dalje kaolina, feldspata, glinenih škriljaca, silikati iz grupa serpentina i amfibola, na pr. azbest i tome slično) mogu se i silikatne mineralne sirovine kao na pr. merotač baryt i cölestin ili bauksit prečišćavati po ovom postupku na jednostavan i efikasan način.

Po predstojećem postupku upotrebljava se kao rastvarač jedne smeše razblažene sumporne kiseline i fero-sulfata u molekularnom odnosu za odvajanje gvožđa iz mineralija.

Odvajanje gvožđa sa mineralnim kiselinama iz gline i drugih mineralija pokušavano je na razne načine. Ovde su teškoće, da se kiseline moraju upotrebiti u znatnim koncentracijama u višku, da bi se tražanje procesa skratilo toliko, da se može u industriji da primeni, zbog čega su gubitci u kiselini toliko veliki, da postupak postaje neracionalan. Pri upotrebi hlorovodonične kiseline nastaje teškoća u tome, što je metalno pasuđe za reakciju skoro potpuno isključeno. Istina sumporasta ki-

selina rastvara gvožđe kada je prisutno u obliku fosfata, pirita i hidroksida, ali oksidi gvožđa, koji su jako rasprostranjeni u prirodi, čija je sposobnost za stupanje u reakcije smanjena zbog starenja, ostaju nepromenjeni.

Da bi se proces za oslobađanje gline i drugih zemalja ili mineralija od gvožđa ubrzao, naročito sa kupovnom koncentrovanom hlorovodoničnom kiselinom, predloženo je da se katalitički utiče na reakcionu brzinu sa vrlo malim količinama fero-soli. Kod ovog poznatog postupka dolaze na 100 l koncentrovane hlorovodonične kiseline 300—400 fero hlorida što odgovara manjoj koncentraciji od 0.3—0.4%. Prekorače li se ove količine, brzina reakcije ne rasti više. Ovde je reč prema tome o tipičnoj katalizi. U ostalom koncentrovana hlorovodonična kiselina već i sama rastvara oksidna jedinjenja gvožđa u znatnim količinama dosta brzo.

Pronalazak se osniva na iznenađujućem saznanju, da sumporna kiselina, koja je sama po sebi slabija kiselina od hlorovodonične i u najpodesnijim koncentracijama vrlo sporo rastvara gvožđe, koje nalazi u glini i drugim silikatima, kvarca i t. d. ili ga uopšte ni ne rastvara u količinama, koje treba pomenuti u određenom odnosu sa fero-sulfatom, gradi rastvarač sa sasvim promjenjenim osobinama.

Sumporna kiselina koja sadrži 0.3—0.4% fero-sulfata skoro se ne razlikuje od čiste

sumporne kiseline kao rastvarač za svrhu, o kojoj je reč. Tek po dodatku znatno većih količina soli počinje jedno jače povećavanje brzine rastvaranja, koje postepeno rasti sa povećanjem koncentracije sve do zasićenosti rastvora sa fero-sulfatom. Tok ovog procesa naravno zavisi u velikoj meri i od drugih okolnosti, od kakvoće polaznog materijala, od viška sumporne kiseline, od koncentracije ove kiseline i od temperature, na kojoj se ovo tretiranje izvodi, ali iz mnogih ugleda izlazi, da je za dobivanje jednog efikasnog rastvarača pri sračunavanju potrebne količine ferosulfata potrebno uzeti toliko sumporne kiseline, koliko je teoriski potrebno za vezivanje oksida gvožđa, koji se nalazi u materijalu, koji se prečišćava i na svaki mol ove količine sumporne kiseline uzeti najmanje $\frac{1}{5}$ mola kristalnog fero-sulfata. Uzme li se na svaki mol upotrebljene količine sumporne kiseline $\frac{3}{4}$ ·1 mol ili više FeSO_4 , onda razblažena sumporna kiselina daje smešu, čija je moć za rastvaranje oksidnih jedinjenja gvožđa ravna hlorovodoničnoj kiselini.

Naročito se dejstvo sumporne kiseline sa ferosulfatom može da protumači sa građenjem kompleksnih jedinjenja. U literaturi opisane su kako kisele soli tipa FeSO_4 , XH_2SO_4 , tako i tipa $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, XH_2SO_4 gde X označava broj molekula slobodne sumporne kiseline.

Pošto je rastvorljivost ferosulfata na toploti mala, korisno je razblaženoj sumpornoj kiselini već unapred dodati nešto fero-sulfata. Ovim se kao što se pokazalo višestruko uvećava rastvorljivost ferosulfata.

S druge pak strane ovo zapažanje, koje takođe ukazuje na postojanje kompleksnih jedinjenja, pruža mogućnost za jednostavno regenerisanje kiseline, koje preostaje kao otpadak kod ovog procesa, na taj način, što se rastvor, koji preostaje posle završene ekstrakcije i odvajanja od prečišćene materije redukuje, pri čemu se taloži ovaj deo ferosulfata, koji se rastvorio zbog prisustva ferisulfata. Kao sporedni proizvod dobija se kristalni ferosulfat. Od taloga odvojena tečnost je koncentrovani rastvor ferosulfata, koja se kao po podatku sumporne kiseline može ponovo da upotrebi. Zahvaljujući ovom generisanju može se upotrebiti sumporna kiselina u znatnom višku a da se ne povećaju znatno rashodi.

Od sirovine, koja je oslobođena od gvožđa lako se može spraviti osfatak rastvarača. Naprotiv kod ispiranja hlorovodonične kiseline (i ako je upotrebljena za rastvarač hlorovodonična kiselina, koja sadrži ferro-

solu) naročito na nekvašenim površinama, nastaje hidrolitičko raspadanje nagrađene feri-soli u znatnoj meri, koja se ne može da spreči ni sa velikim viškom kiseline, tako, da je bezuslovno potrebno više puta ispirati sa čistom kiselinom, da bi se dobio dovoljno čisti proizvod. I ovo je pored dragocene mogućnosti da se upotrebi jeftino razblažena kiselina mesto skupe koncentrovane hlorovodonične kiseline i što može proces da se izvodi u metalnim sudovima na pr. u sudovima obloženim olovom, jedno preimućstvo predstojećeg postupka nad poznatim katalitički ubrzanim postupkom sa hlorovodoničnom kiselinom, kod kojeg sem tog kiseline, koja prestaje ne regeneriše.

Pošto se pri radu sa sumpornom kiselinom u sirovini prisutna zemnoalkalna jedinjenja, naročito kreč, prevede u teško rastvorna jedinjenja, koja bi ostala u prečišćenom materijalu, korisno je mineralije, koje sadrže kreča i magnezium oksida u glavnom oslobodi od ovih pre odvajanja gvožđa.

Ovo se prema pronalasku izvodi lako, da se odgovarajući usitnjena sirovina izloži dejstvu sumporaste kiseline, na pr. uvođenjem gasovitog sumpor-dioksida, u materijal razmučen u vodi što može da se vrši na običnom ili povećanom pritisku, i na običnoj ili umereno povišenoj temperaturi. SO_2 uvodi se donde, dok se ne završi razvijanje ugljene kiseline, koja je prvobitno počela da se razvija, našta se miraljni prašak odvaja od rastvora, u kome su jedinjenja kalcijuma i magnezijuma kao bisulfiti rastvoreni. Ovim prethodnim čišćenjem odstranjuje se najvećim delom i oksidi alkalija. Gvožđe se ne odvaja iz mineralija koje ovde dolaze u obzir u količinama, koje bi trebalo pomenuti pri opisanom načinu rada, to se međutim ovim tretiranjem ni ne želi da postigne.

Sadrže li mineralije, koje treba prečistili kao primese u znatnim količinama samo jedinjenje gvožđa, onda naravno može da izostane ovo prethodno čišćenje. S druge pak strane može se na pr. glina, koja je na opisani način oslobođena u glavnom najjačih sredstava za stapanje — kreča, magnezium oksida a bez odvajanja gvožđa upotrebiti za spravljanje šamotnih masa od manje vrednosti. Opisano tretiranje sa sumporastom kiselinom i samo po sebi ima tehničkog značaja, tim pre što se male količine kreča, magnezium i alkalnih oksida, koje prestaju u materijalu, mogu ponovno da se odvoje ponovnim tretiranjem.

Primeri izvođenja:

1. Odvajanje gvožđa od gline. Glina se

šlemovanjem oslobodi od peska. Ako sadrži jedinjenja kreča i magnezium oksida uvodi se u mutljak sa vodom sumpor oksid, dok ne prestane da se razvija ugljena kiselina iz karbonata. Pošto se rastvor odvoji ceđenjem ili centrifugiranjem ovako prethodno prečišćena glina razmuti se radi odvajanja gvožđa u smeši razblažene sumporne kiseline i fero-sulfata i ostavi se da ova smeša jedno vreme deluje na višoj temperaturi i pri mešanju na kraju se od rastvora odvojena glina više puta ispere sa čistom ili slabo zakišljenom vodom da bi se oslobodila feri soli, koja je još zaostala. Rastvor, koji otiče od prečišćenog materijala izloži se dejstvu jednog redukcionog sredstva a zatim se pusti da kristališe. Na hladnoći zasićeni rastvor ferosulfata, koji preostaje, upotrebljava se ponovo kao rastvarač, pošto mu se doda suporna kiselina do prvobitne količine.

Da bi se jedna glina, čiji suvi ostatak sadrži 49.5% SiO_2 , 36.1% Al_2O_3 , 3.9% Fe_2O_3 , 0.1% MgO , 0.3% CaO , 0.2% Na_2O , oslobodila gvožđa, izloženo je po 100 kg ove gline bez ikakvog prethodnog čišćenja dejstvu 200 kg kiseline, koja još topla dolazi iz postrojenja za regenerisanje sa sadržinom od 1% ferosulfata i 25% ferosulfata, a kojoj je dodatkom sumporane kiseline sadržina povećana na 10% H_2SO_4 . Ovo, odgovara jednom molekularnom odnosu od oko 2 mola FeSO_4 na jedan mol H_2SO_4 . Razmućena masa dobro je izmešana i zagrejana do 80–100°C. Posle jednog dejstva od nekoliko minuta odvojena je glina od kiseline.

Isprana glina imala je sledeći sastav:

53.0% SiO_2 , 34.5% Al_2O_3 , 1.2% Fe_2O_3 , 0.1% MgO , 0.3% CaO , 0.2% Na_2O . Rastvoreno je 2.7 kg gvožđa oksida, što odgovara 6,75 kg ferisulfata. Rastvor, koji otiče obično sadrži oko 7,5% sumporne kiseline, 3,9% ferisulfata i 25% ferosulfata. Posle redukovanja sa gasovitom SO_2 iz 100 kg ove kiseline izdvaja se 4 kg ferosulfata.

2. Oslobođenje peska od gvožđa. Pesak se šlemovanjem prethodno očisti. 100 kg peska čija su veličina zrna približno $\frac{1}{2}$ mm i koji sadrži 98,6% SiO_2 i 0,6% Fe_2O_3 tretiraju se sa 100 kg smeše, koja sadrži 15% H_2SO_4 i 4% ferosulfata. Pesak oslobođen gvožđa imao je sastav 99,3% SiO_2 i 0,005% Fe_2O_3 i prema tome je vrlo pogodan za fabrikaciju stakla.

Na isti se način čiste bauksit, merotac, baryl, ortoklas, cölestin i t. d. Da bi odvajanje gvožđa jeftinije bilo u mnogim slučajevima može da korisno sa sumporastom kiselinom prethodno prečišćavanje materi-

jalie, pre tretiranja sa sumpornom kiselinom i fero-sulfatom sušiti ili na vazduhu ili veštački, da se pri odvajanju gvožđa, koje sleduje, smeša sumporne kiseline i ferosulfata ne razblažuje vlagom materijala. Ovim se smanjuje utrošak kiseline i olakšava dobivanje čvrstog fero-sulfata iz kiseline, koja preostaje.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za odvajanje gvožđa od peska, gline i drugih mineralija, koja sadrže gvožđe, tretiranjem sa kiselinama, koje sadrže fero-soli, naznačen time, što se za rastvaranje gvožđa upotrebljava jedna smeša, koja je sastavljena i iz razblažene sumporne kiseline i fero-soli u molekularnim odnosima.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za izračunavanje potrebne količine ferosulfata uzima kao osnova najmanje ona količina sumporne kiseline, koja je teoriski potrebna za vezivanje gvožđa oksida, koji se nalazi u materijalu, koji treba prečišćavati, tako da na svaku teoriski potrebnu količinu sumporne kiseline dođe najmanje $\frac{1}{5}$ mola kristalnog erosulfata.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što se na 1 mol sumporne kiseline, koja je pri radu upotrebljena uzima $\frac{3}{4}$ do 1 mol ili više FeSO_4 .

4. Postupak po zahtevima 1–3 naznačen time, što se rastvoru fero-sulfata u sumpornoj kiselini već unapred dodaje ferisulfat, da bi se povećala rastvorljivost ferosulfata.

5. Postupak za prečišćavanje kiseline, koja preostaje kod ovog procesa, naznačen time, što se upotrebljeni rastvor posle završene ekstrakcije i odvajanja prečišćenog materijala izloži dejstvu redukcionih sredstava, ostavi da iskristalizuje fero-sulfat, i od taloga odvojeni koncentrovani rastvor fero-sulfata vraća za ponovnu upotrebu, pošto je dodata sumporna kiselina.

6. Postupak po zahtevima 1–5 naznačen time, što se materijal pre odvajanja gvožđa izloži dejstvu sumporaste kiseline ne znatno duže nego do prestanka razvijanja ugljene kiseline na običnoj ili srednjoj temperaturi, pri normalnom ili povećanom pritisku.

7. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 6 naznačen time, što se materijal, koji treba prečišćavati posle tretiranja sa sumporastom kiselinom suši, pre no što se preuzme odvajanje gvožđa.

