

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (3)



INDUSTRISKE SVOJINE

Izdan 1. Septembra 1930.

PATENTNI SPIS BR. 7272

Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze kod Hannovera, Nemačka.

Postupak za izradu čistih aluminijumovih jedinjenja, pogodnih za dobijanje aluminijuma.

Prijava od 21. februara 1929.

Važi od 1. januara 1930.

Traženo pravo prvenstva od 5. marta 1928. (Austrija).

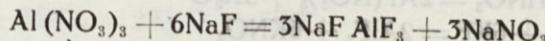
Izrada aluminijumovog metala vrši se na običan način u električnoj peći razlaganjem aluminijum-oksida, pri čem se ovaj unosi u rastopljeno kupatilo, koje se u glavnom sastoji iz kriolita. Ma da aluminijumova jedinjenja sačinjavaju glavni sastojak zemljine kore i javljaju se na mnogim mestima, ipak je vrlo malo mineralnih slojeva pogodno, da daju sirovine za proizvođenje aluminijuma. To proizlazi iz toga, što su većina aluminijumovih jedinjenja, koja se javljaju u prirodi, vrlo nečista, naročito sadrže gvožđe i silicijumovu kiselinu, usled čega je jako otežano proizvođenje aluminijuma iz ovih jedinjenja, ako nije uopšte i onemogućeno. Dakle, za primenu aluminijiske materije za elektrolitičko dobijanje aluminijuma jeste uslov, da je ova što čistija.

Ovaj pronalazak odnosi se na izradu čistih aluminijumovih jedinjenja pogodnih za dobijanje aluminijuma. On se sastoji u tome, što se kao međuproducti ili krajnji produkli izrađuju fluorna jedinjenja aluminijuma na taj način, da se pretvara aluminijumova so, koja ne sadrži fluorid, sa metalnim fluoridom u vodenom rastvoru, suspensiji ili čvrstom stanju na niskoj ili visokoj temperaturi.

Krajnji produkti, koji se neposredno upotrebljavaju za dobijanje aluminijuma i koji se izrađuju po pronalasku, jesu pored aluminijum-fluorida naročito aluminijum-alkalna dvostruka fluoridna jedinjenja (krioliti). Iskorišćavanjem aluminijum-fluorida kao međuproducta može čak dospeti do aluminijum-oksida.

Kao aluminijumova so, koja ne sadrži fluorid, može se upotrebili svaka proizvoljna so, ali u prvom redu treba navesti aluminijum-nitrate odn. aluminijum-hloride.

Prema tome, da li se želi dobiti aluminijum fluorid ili aluminijum-alkalni dvostruki fluorid, odrediće se reakcionala materija, aluminijumova so bez fluorida, metalni fluorid. Na pr. za izradu aluminijum-alkali dvostrukih fluorida, od kojih jedinjenje: 3NaF AlF_3 (kriolit) ima svakako najveći značaj, pretvaraju se aluminijum-nitrat sa natrium-fluoridom, isto tako kalijum-fluorid, amonium-fluorid itd., kao što pokazuje primera radi sledeća jednačina:



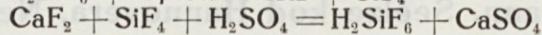
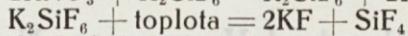
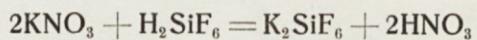
Sirovina se u navedenim srazmerama puštaju da deluju jedna na drugu u vodenim rastvorima ili vodenim suspensijama, najbolje u toplosti i u kretanju (mešanju), pri čem posle izvesnog vremena postaju odgovarajući krioliti u čistom obliku, obrazujući one metalne nitrate, čiji su metalni fluoridi upotrebljeni za pretvaranje.

Pošto aluminijum-nitrat, ali i aluminijum-hlorid i aluminijum-sulfat, sadrže kristalnu vodu, to se i komponente, pošto su najpre prisno pomešane, puste da deluju jedna na drugu zagrevanjem u širokim granicama temperature, pri čem isto tako postaju odgo-

varajući krioliti. Može se raditi sa vrlo malo tačnosti i gotovo sa čvrstim materijama. Pretvaranje aluminiumove soli, koja ne sadrži fluorid, sa metalnim fluoridom može se uopšte sprovesti zagrevanjem, mešanjem ili drugim mehaničkim prerađivanjem, dalje pod dejstvom pritiska.

Izrada aluminiumove soli, koja ne sadrži fluorid, može se izvesti neposredno iz proizvoljnih sirovina, koje sadrže aluminium-oksid, kao na pr. iz gline, tretiranjem sa jakim mineralnim solima. Na pr. ekstrahira se zgodno kalcinisana glina sa kakvom mineralnom kiselinom na povećanoj temperaturi. Pri tom se rastvaraju osim aluminium-oksida još i nečistoće aluminium-oksidnog materijala, kao gvožđe, magnezijum, alkalije itd., dok nerastvoreni ostaju eventualno titan, i uvek siliciumova kiselina. Nerastvorenna aluminiumova so sa svojim nečistoćama filtrira se od nerastvorenog dela i pretvara dobivene rastvore, koji u odnosu na aluminium, mogu biti bazini ili kiseli, sa fluoridom.

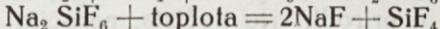
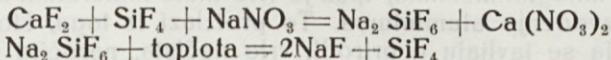
Mineralne soli, koje služe za tretiranje sirovine, koja sadrži aluminium-oksid, mogu se na prost način ponovo dobiti po pronalasku iz metalne soli bez fluorida, koja se izdvaja pri pretvaranju aluminiumove soli sa metalnim fluoridom, pri čem se eventualno može obrazovati istovremeno jedan deo ili celokupna količina metalnog fluorida. Sledеće jednačine pokazuju izvođenje ponovnog dobijanja kiseline i istovremeno ponovno dobijanje metalnog fluorida:



Za ponovno dobijanje kiseline, kao što pokazuju prednje formule, uzima se kompleksna fluorovodonična kiselina, koja se pretvara sa odvojenom metalnom soli, oslobođenom fluora. Kiseline, koje su potrebne za tretiranje sirovine, koja sadrži aluminium-oksid, oslobađaju se od obrazovane kompleksne soli fluorovodonične kiseline.

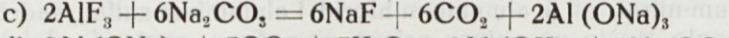
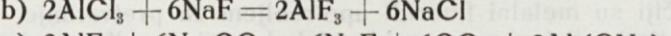
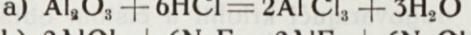
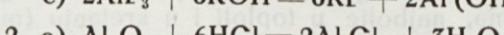
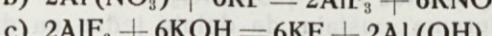
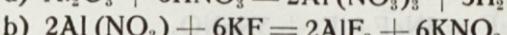
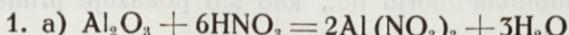
Kompleksna so fluorovodonične kiseline ponovo se rastavlja zagrevanjem u element, koji daje prost metalni fluorid jednog kompleksnog fluorornog jedinjenja. Metalni fluorid služi za pretvaranje sa aluminiummom soli, dok se isparljivi fluorid (SiF_4 u jednačinama) upotrebljava za ponovno dobijanje kompleksne fluorovodonične kiseline.

Drugu mogućnost za dobijanje metalnog fluorida, potrebnog za izvođenje aluminiumove soli u aluminium-fluorno jedinjenje pokazuju sledeće formule:



Dakle iz taloženog natrium-nitrafa pretvaranjem sa kalcijum-fluoridom i silicijum-fluoridom, obrazuje se u prisustvu kiseline s jedne strane kalcijum-nitrat, s druge strane natrium-siliko-fluorid, koji se rastavlja zagrevanjem, usled čega se oslobađa natrium-fluorid, koji može služiti za pretvaranje aluminiumove soli, dok se istovremeno oslobođeni silicijum-fluorid može upotrebiti za izradu natrium-siliko-fluorida. Ako se po novom postupku želi doći do aliminium-oksida, onda se zgodno za pretvaranje aliminiumove soli, koja ne sadrži fluor, sa metalnim fluoridom, primenjene sirovine određuju tako, da se obrazuje metalna so, koja sadrži za aluminium so vezanu kiselinu i za flour vezanu bazu, i aluminium-fluorid, pa aluminium-fluorid izlaže daljem tretiranju. Pri takvom pretvaranju u vodenom mediumu postaje talog, koji sadrži aluminium-fluorid, u koliko se polazi od rastvora, koji sadrži gvožđe, i jedan deo gvožđa, dok glavni deo gvožđa, isto kao i druge rastvorljive materije, ostaju u rastvoru. Zatim se rastvor filtrira od nerastvornog fluorida i zagreva potom aluminium-fluorid sa kakvim alkali-karbonatima odn. zemno-alkalijama, karbonatima ili kaustičnim alkalijama, odn. kausličnim zemno-alkalijama, koji sa aluminium-fluoridom obrazuju odgovarajuće fluoride i rastvorljive aluminate, filtriraju aluminantni rastvori od nerastvorenog fluorida i rastavljaju aluminati po jednoj običnoj metodi.

Oblici izvođenja postupka mogu se objasniti sledećim primerima:



Ovim načinom izrade dobija se aluminium-oksid, odn. aluminium-hidroksid, koji je praktično potpuno čist, svejedno, da li se polazi od skupocenih ili jeflinih boksića ili od ma kakvih silikata aluminium-oksida. Dobiće se aluminačna lužina, koja je usled kiselog rastvora potpuno slobodna od silicijmove kiseline i usled docnjeg alkalnog tretiranja fluorida potpuno slobodna od gvožđa. Aluminačna lužina je i pored nečistih sirovina čistija nego ona prema ma kome poznatom postupku. Obrazovani aluminium-oksid sadrži još tragove natriuma i fluora, koji ne predstavljaju nečistoće za elektrolizu rastopljenog kupatila.

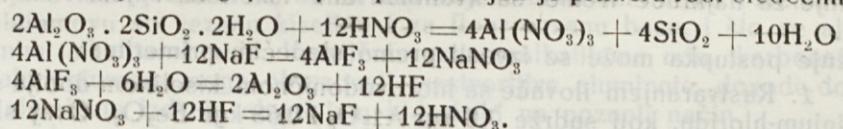
Ako se za ekstrakciju materijala, koji sadrži aluminium-oksid, upotrebe kiseline, koje imaju osobinu, da ne rastvaraju gvožđe odn. da odgovarajuće soli nerastvorljivo-odvajaju primajući nečisto gvožđe, onda se dobija dalje preim秉stvo, da se suprotno dobijanju aluminatea iz boksića, udaljuju vrlo male količine gvožđa pri postajanju aluminatea iz aluminium-fluorida i kaustične alkalije odn. kaustične zemno-alkalije.

I kod ovog oblika izvođenja novog postupka mogu se uvek ponovo dobiti metalni fluoridi, primjenjeni za pretvaranje sa aluminiumvom soli, oslobođene fluora, i ponovo upotrebiti za obrazovanje aluminium fluorida. Gvožđe, koje ovaj (aluminijum-fluorid) čini nečistim, može se, pošto su fluoridi po pravilu vrlo malo rastvorljivi u kiselinama, ekstrahirati primera radi sa razblaženim kiselinama.

I kaustične alkalije, potrebne kao pomoćne materije, odn. karbonati, mogu se upotrebiti u ciklusu. Potrebno je naglasiti još, da se kod ovog oblika izvođenja postupka svi ostaci talože u dobro filtrirajućem obliku.

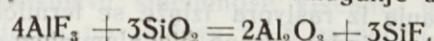
Kiseline, upotrebljene za rastvaranje aluminium-oksidne sirovine, koje se kiseline talože prema gore opisanom obliku izvođenja u obliku alkalnih odn. zemno-alkalnih soli, može se, kao što je već pomenuto, isto tako ponovo dobiti pomoću kompleksnih fluorovodoničnih kiselina i služiti za novo rastvaranje.

Druga mogućnost za izradu aluminium-oksida iz aluminium-fluorida, koji se pri prevaranju taloži sa metalnim fluoridom, sastoje se u tome, što se u topotli na obrazovani aluminium-fluorid pušta da dejstvuje zasićena ili pregrejana vodena para ili agensi koji obrazuju druga fluorna jedinjenja pri atmosferskom pritisku ili u razređenom prostoru, odn. u vakuumu sa ili bez prevlačenja gasom ili vazduhom. Ovim postupkom se značno smanjuje izrada aluminium-oksida, pri čem se posliže niz hemijski tehničkih koristi. Ako se obrazovani aluminium-fluorid zagreva na pr. sa vodenom parom, onda postaje fluorovodonična kiselina i aluminium-oksid. Dobiveni aluminium-oksid je neobično čist, kompaktan i težak i taloži se odmah u kalcinisanom stanju, tako da je uopšte suvišno dalje kalcinisanje. Ova mera pruža dalje značno preim秉stvo, da se pri tom proizvodi i aluminium-oksid slobodan od alkalija, dalje je tako postignuti produkt slobodan od silicijmove kiseline, upravo slobodan od sviju smetajućih nečistoća, koje se javljaju kod drugih postupaka za izradu aluminium oksida, ako se radi na odgovarajući način. Ovaj oblik izvođenja novog postupka predstavljen je primera radi sledećim jednačinama:



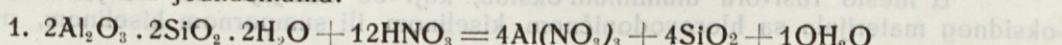
Kao što pokazuju prednje jednačine, postupak se može na pr. tako sprovesti, da fluorovodonična kiselina postaje u jednom stupnju postupka, koji dejstvuje na metalnu so, koja se taloži pri izradi aluminium-fluorida i koja daje mineralnu kiselinu, potrebnu za rastvaranje aluminium-oksidne sirovine, ali istovremeno daje i metalni fluorid, koji služi za pretvaranje sa fluor slobodnom aluminiumvom soli u aluminium-fluorid. Postupak se dakle može voditi u ciklusu, ali jedinili sa proizvođenjem skupocenih ostataka, kao na pr. kalijum-nitrat ili fluorovodonična kiselina.

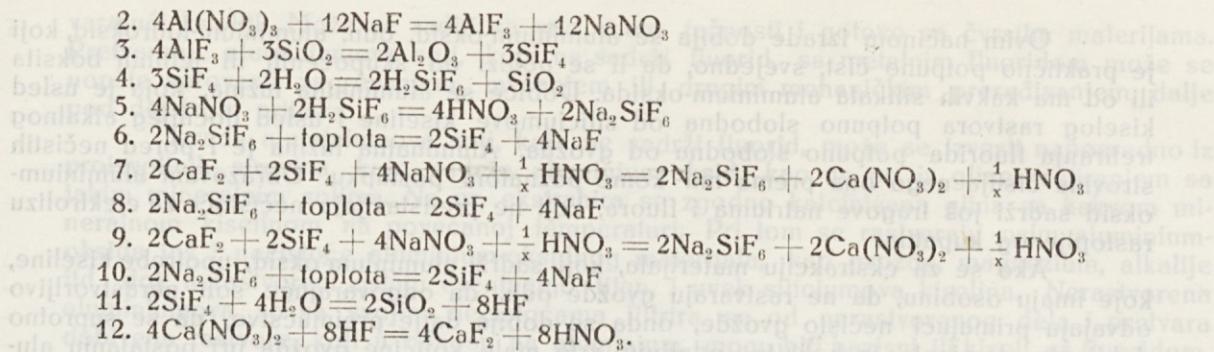
Ako se pak umesto fluorovodonične kiseline želi dobiti silicijum-fluorid i čist aluminium-oksid, onda se odgovarajuće čista silicijumova kiselina dodaje aluminium-fluoridu i preduzima termičko razlaganje u njegovom prisustvu.



Ako se radi na silicijum-fluoridu kao sporednom produktu, onda se ovaj može danas primeniti u različite svrhe u hemiji fluornih jedinjenja.

Drugi oblik izvođenja, koji isto tako vodi neposredno do aluminium-oksida, i ovaj izrađuje primenjujući silicijumovu kiselinu i predstavlja potpun ciklus, dat je primera radi sledećim jednačinama:





Prednje jednačine pokazuju rastvaranje aluminium-silikata sa azotnom kiselinom, dobijanje aluminium-fluorida pretvaranjem sa natrium fluoridom i dobijanje siliciumove kiseline kao sporednog produkta. Pri tome se po jednačini 3. iz aluminium fluorida i siliciumove kiseline obrazuju silicium-fluorid, koji se po jednačini 4. iskorišćava za spravljanje silicium fluorovodonične kiseline. Sama silicium-fluorovodonična kiselina služi za ponovo dobijanje azotne kiseline, potrebne za rastvaranje. Ali pošto su na raspoloženju samo čeliri ekvivalenta silicium-fluorovodonične kiseline ($2\text{H}_2\text{SiF}_6$), a s druge strane ponovo se obrazuju 12 ekvivalenta HNO_3 , to se ista silicium-fluorovodonična kiselina mora tri puta upotrebiti. Najpre se izrađuje dobijajući $4\text{HNO}_3 \text{Na}_2\text{SiF}_6$, zatim se cepta natrium-siliko-fluorid (jednačina 6), iz kalcijum-fluorida dobija silicium-fluorid i NaNO_3 $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, taloženi natrium-siliko-fluorid ponovo cepta i još jednom po jednačini 9, priprema $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Iz tako dobivenih $4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pomoću 8HF dobija se 8HNO_3 (jednačina 12), koji zajedno sa 4HNO_3 , dobivenih po jednačini 5, služe za novo rastvaranje. Po jednačini 9 zaostali $2\text{Na}_2\text{SiF}_6$ rastavljavaju se ponovo toplotom (jednačina 10 i pod uticajem vodene pare obrazuju siliciumova kiselina i fluorovodonična kiselina iz SiF_4).

Kod jednačina 7 i $9, \frac{1}{x}\text{HNO}_3$ označava primenu kiseline u malim količinama, koje deluju kao kontaktne materije.

Iz taloženog silicium-fluorida može se tretiranjem istog sa vodenom parom u topotli, izvesti pretvaranje u smislu jednačine 11, dakle sa dobijanjem fluorovodonične kiseline. Ova fluorovodonična kiselina, radi ponovnog dobijanja uvedene kiseline za rastvaranje, pušta se da dejstvuje na soli ove kiseline koje se talože u procesu (12). U mesto sredstva za razlaganje, pomenutih jednačina, mogu se upotrebiti i druge materije, na pr. hidroksidi, pri čem se neposredno dobija metelni fluorid, koji može služiti za izradu aluminium-fluorida. Razlaganje se korisno izvodi u prisustvu zasićene ili pregrejane vodene pare u prostoru razređenim gasom, jer se, pod ovim uslovima, može izvesti razlaganje za najkraće vreme sa kvantitativnim iskorišćavanjem i značnom ušteđdom u topotli.

Izvođenje postupka može se izvesli prema sledećim primerima:

Primer 1: Rastvaranjem ilovače sa hlorovodoničnom kiselinom dobija se 100 kgr rastvora aluminium-hlorida, koji sadrže 7,8 kgr Al_2O_3 i 0,68 kgr Fe_2O_3 . Ovaj slabo kiseli rastvor pretvara se sa takvom količinom natrium-fluorida u topotli i sa mešanjem, koja je otpliklike ekvivalentna rastvorenoj količini aluminium-oksida, i to sa 9,6 kgr NaF. Obrazovani talog aluminium-fluorida, koji je praktično bez gvožđa, posle izdvajanja od rastvora izlaže se termičkom razlagaju, pri čem se istovremeno sprovodi pregrevana vodena para i vazduh preko produkta. Na ovaj način dobija se čist aluminium-oksid i istovremeno čista fluorovodonična kiselina, koja se opet može upotrebiti u poslupku.

Primer 2: Rastvor aluminium-oksida, koji sadrži u rastvoru 7,8 kgr Al_2O_3 i 0,38 kgr oksida gvožđa u obliku sulfata, pretvara se sa tolikom količinom fluorovodonične kiseline, koja nije sasvim ekvivalentna aluminium-oksidu od 50 procenata, kao što se dobija u jednom docnjem radnom toku termičkim razlaganjem aluminium-fluorida. Postali talog aluminium-fluorida posle izdvajanja iz rastvora izlaže se termičkim odvajanju u prisustvu vodene pare. Time se dobija s jedne strane čist aluminium-oksid, dok se s druge strane izbačena fluorovodonična kiselina ponovo uvodi u novi rastvor gline radi obnovljenog taloženja aluminium-fluorida. Pri taloženju aluminium-fluorida istovremeno obnovljena sumporna kiselina, koja se, po potrebi, pročišćava od fluora, ako se još nalazi, upotrebljava se za novo rastvaranje gline.

U mesto rastvora aluminium-oksida, koji se dobijaju rastvaranjem aluminium-oksidnog materijala sa hlorovodoničnom kiselinom ili sumpornom kiselinom, može se

početi od aluminium-sonih rastvora, koji sadrže aluminium u obliku nitrata. Na pr. kao polazni materijal uzima se 100 kgr rastvora, koji se dobija rastvaranjem boksite sa azotnom kiselinom i sadrži 7,5 kgr Al_2O_3 i 0,09 kgr Fe_2O_3 .

Ako se namerava pri termičkom razlaganju aluminium-fluorida proizvoditi silicium-fluorid, meša se dobiveni aluminium-fluorid po sušenju pri malom povećanju temperature sa čistom siliciumovom kiselinom, na pr. sa čistom taloženom siliciumovom kiselinom. Ova smeša se zagreva pod smanjenim priliskom i istovremenim prevođenjem suvog vazduha na 650°, usled čega nastaje razdvajanje u aluminium-oksid i silicium-fluorid.

Dobiveni silicium-fluorid može se sprovesti u rastvor natrium-nitrita, koji se nalazi u postupku, u prisustvu malih količina kiseline, kao kontaktna materija i kalcium-fluorid, tako da postaje natrium-siliko-fluorid, koji se, kao što je navedeno u gornjim formulama, može dalje prerađivati.

Ovaj pronalazak omogućava, da se na sasvim prost način proizvode aluminijска jedinjenja, koja su, usled svoje čistoće, vrlo pogodna za proizvođenje aluminiuma. Ova dozvoljavaju kako izradu čistog aluminium oksida, tako i aluminium-alkalnih dvostrukih jedinjenja, pri čem se kao pomoćne materije, upotrebljeni agensi vode u ciklusu kroz proces i praktično se uvek mogu ponovo upotrebiti.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu čistih aluminiumovih jedinjenja pogodnih za dobijanje aluminiuma naznačen time, što se kao međuproducti ili krajnji produkti izrađuju fluorna jedinjenja aluminiuma na taj način, što se aluminiumova so, koja ne sadrži fluor, pretvara sa metalnim fluoridom u vodenom rastvoru, suspensiji ili u čvrstom stanju na nižoj ili višoj temperaturi.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što se kao aluminiumova so za pretvaranje sa metalnim fluoridom upotrebljava so azotne ili hlorovodonične kiseline.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što se za pretvaranje bezfluorne aluminiumove soli sa metalnim fluoridom upotrebljene količine reakcionih materija tako određuju, da se obrazuju aluminium-alkalna dvostruka fluorna jedinjenja (krioliti).

4. Postupak po zahtevu 1 do 3 naznačen time, što se tretiranjem gline ili drugih aluminium-oksidnih materija sa jakom mineralnom solju, izuzev fluorovodoničnu kiselinu, dobija aluminiumova so, što se aluminiumova so pretvara sa metalnim fluoridom iz taložene metalne soli, pretvaranjem sa kompleksnom fluorovodoničnom kiselinom, ponovo obrazuje jaka mineralna kiselina, koja služi za tretiranje novih količina aluminium-oksidnih materija, i što se taloženi kompleksni fluorid razdvaja cepanjem u prost metalni fluorid i u silicium-fluorid, koji se upotrebljava za dobijanje kompleksne fluorovodonične kiseline.

5. Postupak po zahtevu 1—4 naznačen time, što se aluminiumova so i metalni fluorid pretvaraju u takvoj srazmeri, da se obrazuje aluminium-fluorid i metalna so, koja sadrži za aluminiumovu so vezanu kiselinu i za flour vezanu bazu, i što se aluminium-fluorid kaustičnim alkalijama odn. kaustičnim zemnoalkalijama odn. karbonatima ovih baza, koje sa aluminiumom mogu obrazovati razstvorljive aluminatne, dovode do reakcije i iz dobivenih aluminata izdvaja aluminium hidroksid na poznati način.

6. Postupak po zahtevu 1 do 5 naznačen time, što se aluminium-fluorid, dobiven pri pretvaranju sa metalnim fluoridom u prisustvu vode ili drugih materija koje obrazuju fluorna jedinjenja, razdvaja u topoti, u aluminium-oksid i fluorno jedinjenje, koje se, ovo poslednje, iskorišćava za pretvaranje aluminiumove soli ili se upotrebljava za ponovo obrazovanje fluorognog jedinjenja, potrebnog za pretvaranje aluminiumove soli, ili za kiselinu potrebnu za izradu aluminiumove soli iz aluminium oksidnih sirovina.

7. Postupak po zahtevu 6 naznačen time, što se rastavljanje aluminium-fluorida vrši u prisustvu zasićene ili pregrijane vodene pare u vakuumu odn. u prostoru razređenim gasom.

8. Postupak po zahtevu 6 naznačen time, što se razdvajanje aluminium-fluorida preduzima u prisustvu siliciumove kiseline, usled čega se obrazuje silicium-fluorid.

9. Postupak po zahtevu 1—8 naznačen time, što se jedinjenja metalnog fluorida, koja se talože u procesu, kao i druge sporedne materije, mogu za sebe iskoristiti.

