

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Razred 1 (1)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Avgusta 1930.

PATENTNI SPIS ŠT. 7261

Stanley Isaac Levy in George Wynter Gray, London, Engleska.

Izboljšanja v obdelavi in tičoča se obdelave sulfidnih rud in snovi.

Prijava z dne 22. junija 1929.

Velja od 1. marca 1930.

Ta izum se tiče obdelave sulfidnih rud, mineralov in snovi, kakor na pr. pirita, kalkopirita, pirolita, bakrovega ter svinčevega kamna, koncentratov in podobnih v svrhu pridobitve žvepla in v njih vsebovanih kovin.

Znano je, da se sulfidni minerali in snovi lahko docela razkroje potom reakcije s chlorovim plinom pri temperaturah od 200—1000° C. Kovine se izpremene v kloride in žveplo se izpahne ter se lahko vjame. Naš pričujoči izum obstoja v obdelavi sulfidnih rud, mineralov in snovi, na tak način, da se v njih vsebovane prvine lahko brez teškoče izločijo in vjamejo brez izgube chlora.

Prvi štadij procesa, ki obstoja v razkrojevanju sulfidne snovi s pomočjo chlorovega plina se lahko izvede v nepretrgani peči, katera je lahko mehanično obratovana ali rotacijskega ali negibnega tipa. Reakcija napreduje zelo brzo ter je ekso-termična. Temperatura se lahko potom regulacije izdatnosti v dovajanju chlora vzdržuje na katerikoli zaželeni točki.

Cinkovi in svinčevi kloridi se pod temi okoliščinami izpreminjajo v plin pri temperaturah v bližini 600° C ter se odganjajo pri teh temperaturah skupno z žveplom in slučajnim arzenikom, vsebovanem v mineralu. Potom prikladne razporeditve kondenzatorjev, vjemamo, razplinjene kloride posebej v prvih kondenzatorjih, potem glavni del žvepla v tekočem stanju v srednjih kondenzatorjih, ter v zadnjih sprejemalcih

ostanek žvepla z arzenikom vred, če ga je kaj. S tem, da pustimo tekoče žveplo v srednjem kondenzatorju, da se usede, in da odvodimo tekočino iz ločke na površini ali pod njo, lahko pridobimo večji del žvepla v praktično vzelo čistem stanju. Izhlapljivi kloridi v prvih kondenzatorjih, se lahko odločijo in kovine pridobe na znani način.

Železo in baker minerala se izpremene v ferrokloride in bakrove kloride, ki niso v taki meri izhlapljivi kakor cinkov ali svinčev klorid in se zbirajo na dnu peči z malimi deli svinčevega in cinkovega klorida v raztopljenem stanju, če se temperatura primerno naravna; ti raztopljeni kloridi se lahko neprestano odtekajo ali pa se lahko odlijejo v intervalih, kakor se pač želi. S pečjo se na ta način lahko v zelo dolgih periodah neprestano obratuje. Nerazstopljiva materija v snovi se nabira v peči, kalero je zaradi tega potrebno v intervalih vstaviti in izprazniti.

Ta prvi štadij lahko izvršimo pri katerikoli temperaturi med 200° in 1000° C; okoli 600—700° je pripravna višina, da se zadobi naizhlapljive kloride v raztopljenem stanju ter da se odžene izhlapljivi cinkov in svinčev klorid, toda to temperaturo lahko variramo v soglasju s sestavo in lastnostmi obdelovane snovi in v soglasju z obdelavo, katera naj se potem primeni.

Kloridi, odvojeni iz peči, se obdelujejo z vodo zadostno, da se tvori popolnoma ali deloma nasičena raztopina pri navadni

temperaturi. Hydracijska vročina ferroklorida je znatna ter postane raztopina zelo vroča. Iz nje se izfiltrira vsa neraztopljiva materija, ki zapuša peč, in se obdeluje s ploščami, drogi, strogolinami ali drugimi pripravnimi oblikami kovinskega železa v svrhu odstranitve bakra na znani način. Precipitacija bakra se na ta način popolnoma in lahko izvrši. Toda uporabljamo lahko tudi katerokoli drugo metodo za izločevanje bakra. Tekočina se pusti, da se usede ali se filtrira in čista raztopina ferroklorida se podvrže elektrolizi. Morebitne male množine svineca, ki so navzoče, se odstranijo potom predhodne obdelave pri nizki voltaži.

Elektroliza raztopine ferroklorida se vrši pri temperaturi od 90–100°C z E. M. S. od 2,3 do 3 voltov in z jakostjo toka od 1–2, 5 ampera na kvadratni decimeter. Katoda je lahko tenka plošča, vreteno ali drug pripraven predmet ter je lahko negibna ali se lahko vrti. Anoda je plošča, palica ali valj iz oglja ali drugega neprevodnega materiala, potopljen v koncentrirano raztopino prikladnega klorida, na pr. kloridanatrija, kalcija ali magnezija ali podobnega nahajajočega se v anodnem prekatu iz porozne gline ali lončene robe, ki naj bo prednostno neglazirana, ali iz drugega prikladnega poroznega materiala. Dobro je, če se ta anodni prekat oblikuje iz dobre porcelanske gline, počasi osuši in pri nizki temperaturi žge; ima malo odporne sile, toda preprečuje difuzijo med raztopino anodnega klorida in raztopino ferroklorida. Ne želimo se omejiti na katerokoli posebno obliko elektrolitične celice. Celica je lahko s pomočjo stene iz porozne gline ali druge snovi razdeljena v anodni in katodni prekat, pri čemer je anodni prekat napolnjen s koncentrirano raztopino natrijevega, kalcijevega, magnezijevega, ali podobnega klorida, in katodni prekat z raztopino ferroklorida.

Koherentna, enakomerna odlaga čistega železa se tvori na katodi, chlor se odvaja z vrha anodnega prekata na znani način, se osuši potom ohlajevanja in z drugimi prikladnimi sredstvi ali samo z zadnjimi ter se vodi v peč v svrhu obdelave nadaljnjih množin sulfidne snovi.

Raztopina se na znani način vodi naokrog skozi celice, dokler ne pade jakost na 20% ferroklorida po teži; onkraj te točke raste potrebna voltaža. Matična tekočina se rabuje v svrhu raztopitve nadaljne množine raztopljenih kloridov iz peči; bakr se odstrani, kakor že popisano, iz vroče raztopine, in tekočina se vodi nazaj v svrhu elektrolize.

Če se klorizacija vrši pri nižjih tempe-

raturah, na primer 300–500°C, tako da cinkov in svinčev klorid nista volatilizirana, se anhidrični kloridi izvečeni iz peči lahko obdelujejo samo z množino izrabljene tekočine ali matične tekočine ali obeh zadostno, da se tvori raztopina nasičena, kar se ferroklorida tiče, pri okroglo 80°C, pri čemer se temperatura dvigne na 100°C. Vroča tekočina se filtrira in pusti ohladiti. Kristali čistega ferroklorida $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se odločijo ter potem perejo in uporabljajo za sestavo katodne tekočine za elektrolizo. Matična tekočina, ostala po izločitvi kristalov, se lahko na zgoraj opisani način obdeluje v svrhu pridobitve bakra in svineca ter se potem s potrebno množino slabe tekočine iz elektrolitične obdelave vred uporablja v svrhu raztopitve nadaljne množine anhidričnih kloridov; ta krog se lahko ponavlja, dokler se cink ne nabere v tekočini. Cink se lahko pusti nabirati, dokler ne postane težko izprati to prvino s kristalov ferroklorida, kar lahko nastopi pri koncentraciji 100 gramov cinka na liter ali več. Tekočina se potem odstrani v svrhu obdelave ter se cikel začne nanovo. Na cinku bogata tekočina se obdeluje potom koncentracije ali drugače, tako da se povzroči izločitev večine ferroklorida in da se pridobi cink.

V slučajih, v katerih je nezaželeno uporabljati velikost moči, ki je potrebna za elektrolizo, lahko izločujemo kristale čistega ferroklorida na že opisani način in jih, potem ko smo jih posušili v toku toplega zraka ali odvisih pečinskih plinov pod 100°C, razkrajamo v čisti ferrioksid in vodikov klorid s tem, da jih ogrevamo na zraku s paro ali brez nje pri temperaturi od 250–300°C. Množina zraka, ki se rabi za razkroj, se regulira tako, da razvijajoči se kislini plini vsebujejo 4 prostornine vodikovega klorida na eno prostornino kisika. Vroči plini se izčistijo in vodijo čez bakrov klorid ali drug katalizator v peč na znani ali drugi način v svrhu izvršitve pretvorbe vodikovega klorida v chlor; chlor se lahko iz plinov vjame in uporabi za obdelavo nadaljnjih množin sulfidove snovi ali pa se plini lahko vodijo naravnost brez izločenja chlora čez nadaljno množino sulfidne snovi ogrevane v peči. Če vsebuje sulfidna snov baker, bo ta služil kot katalizator za izpremenitev vsega vodikovega klorida v chlor, ki veže sulfidno snov na običajni način. Če potrebno, se lahko v ta namen sulfidni snovi pridajo bakrove soli. Pridobljena zmes kloridov se potem obdeluje na že opisani način.

Patentni zahtevi:

1. Postopek obdelovanja sulfidnih rud,

mineralov ali snovi, označen s tem, da se obdeluje snovi pri temperaturi med 200°C in 1000°C s chlorom, s čimer naj se odžene izhlapljive prvine in tvori preostanek, ki vsebuje neizhlapljive anhidrične kloride, da se raztopi omenjene anhidrične kloride v vodi, s čimer naj se tvori koncentrirana raztopina, da se odstrani baker potom precipitacije, da se elektrolizira raztopina ferroklorida pri nizki E. M. S. v svrhu odstranitve svinca, da se nadalje elektrolizira v svrhu odstranitve železa in oprostitev chlora, ter da se obdeluje nadaljne množine sulfidne snovi s pomočjo tega chlora.

2. Postopek obdelovanja sulfidne snovi po zahtevu 1, označen s tem, da se raztope neizhlapljivi kloridi v najmanjši množici množini vode v svrhu tvoritve koncentrirane vroče raztopine, da se ohladi raztopina in izloči čisti ferroklorid, da se raztopi in elektrolizira čisti ferroklorid v svrhu odstranitve železa in tvoritve chlora, ter da se obdeluje nadaljne množine sulfidne snovi s pomočjo tega chlora.

3. Postopek obdelovanja sulfidne snovi po zahtevu 2, označen s tem, da se obdeluje izločene kristale ferroklorida v toku zraka s paro ali brez nje v svrhu pridobitve ferioksida in klorovodika, da se vodijo izstopajoči plini čez katalizator v svrhu pridobitve chlora, ter da se obdeluje nadaljne množine sulfidne snovi s dodatkom katalizatorjev ali brer istega s pomočjo teh plinov.

4. Postopek obdelovanja sulfidne snovi po zahtevih 1, 2 ali 3, označen s tem, da se kondenzirajo izhlapljivi kloridi potom frakcionalne kondenzacije v posebnih prejemalcih ter da se kondenzira večina žve-

pla v tekočem stanju v drugih prejemalcih v svrhu pridobitve čistega žvepla iz istega.

5. Postopek obdelovanja sulfidne snovi po zahtevih 2 in 3, označen s tem, da se obdeluje tekočino pred izločitvijo čistega ferroklorida ali po njej v svrhu izločitve bakra in svinca ter da se uporabi tekočino v svrhu raztopitve nadaljnih množin anhidričnih kloridov.

6. Postopek obdelovanja sulfidne snovi po zahtevu 5, označen s tem, da se raztopi nadaljne množine anhidričnih kloridov v matični tekočini pri visoki temperaturi, da ohladi in izloči čisti ferroklorid, da se ponavlja cikel v svrhu koncentracije cinka v matični tekočini ter da se odstrani eventualna na cinku bogata tekočina iz cikla v svrhu pridobitve cinka.

7. Postopek po kateremkoli izmed zahtevov 1 do 6, označen s tem, da se raztopi čisti ferroklorid v izrabljeni tekočini iz elektrolitične kopelji v svrhu tvoritve koncentrirane raztopine, da se elektrolizira ta koncentrirana raztopina pri temperaturi od 90°C do 100°C , dokler ni vsebina ferroklorida reducirana na 20% , da se uporabi del te izrabljene tekočine v svrhu raztopitve kristalov čistega ferroklorida za nadaljno elektrolizo, ter da se pridene ostanek matični tekočini in umivalnim tekočinam, ko se obdelujejo anhidrični kloridi.

8. Postopek po zahtevih 1 do 7, označen s tem, da se po odstranitvi bakra, če je kaj navzočega, odstrani svinec iz tekočine s pomočjo elektrolize med železnima elektrodama pri E. M. S. ki ni večja kakor 1 Volt.

temperaturi. Hydracijska vročina ferroklorida je znatna ter postane raztopina zelo vroča. Iz nje se izfiltrira vsa neraztopljiva materija, ki zamušča peč, in se obdeluje s ploščami, drogi, strogotinami ali drugimi pripravnimi oblikami kovinskega železa v svrhu odstranitve bakra na znani način. Precipitacija bakra se na ta način popolnoma in lahko izvrši. Toda uporabljamo lahko tudi katerokoli drugo metodo za izločevanje bakra. Tekočina se pusti, da se usede ali se filtrira in čista raztopina ferroklorida se podvrže el. ktlolizi. Morebitne male množine svinca, ki so navzoče, se odstranijo potom predhodne obdelave pri nizki voltaži.

Elektroliza raztopine ferroklorida se vrši pri temperaturi od 90–100° C z E. M. S. od 2,3 do 3 voltov in z jakostjo toka od 1–2, 5 ampera na kvadratni decimeter. Katoda je lahko tenka plošča, vreteno ali drug pripraven predmet ter je lahko negibna ali se lahko vrti. Anoda je plošča, palica ali valj iz oglja ali drugega neprevodnega materiala, potopljen v koncentrirano raztopino prikladnega klorida, na pr. kloridanatrija, kalcija ali magnezija ali podobnega nahajajočega se v anodnem prekatu iz porozne gline ali lončene robe, ki naj bo prednostno neglazirana, ali iz drugega prikladnega poroznega materiala. Dobro je, če se ta anodni prekat oblikuje iz dobre porcelanske gline, počasi osuši in pri nizki temperaturi žge; ima malo odporne sile, toda preprečuje difuzijo med raztopino anodnega klorida in raztopino ferroklorida. Ne želimo se omejiti na katerokoli posebno obliko elektrolitične celice. Celica je lahko s pomočjo stene iz porozne gline ali druge snovi razdeljena v anodni in katodni prekat, pri čemer je anodni prekat napolnjen s koncentrirano raztopino natrijevega, kalcijevega, magnezijevega, ali podobnega klorida, in katodni prekat z raztopino ferroklorida.

Koherentna, enakomerna odlaga čistega železa se tvori na katodi, chlor se odvaja z vrha anodnega prekata na znani način, se osuši potom ohlajevanja in z drugimi prikladnimi sredstvi ali samo z zadnjimi ter se vodi v peč v svrhu obdelave nadaljnjih množin sulfidne snovi.

Raztopina se na znani način vodi naokrog skozi celice, dokler ne pade jakost na 20% ferroklorida po teži; onkraj te točke raste potrebna voltaža. Matična tekočina se rabiva svrhu raztopitve nadaljne množine raztopljenih kloridov iz peči; baker se odstrani, kakor že popisano, iz vroče raztopine, in tekočina se vodi nazaj v svrhu elektrolize.

Če se klorizacija vrši pri nižjih tempe-

raturah, na primer 300–500° C, tako da cinkov in svinčev klorid nista volatilizirana, se anhidrični kloridi izvečeni iz peči lahko obdelujejo samo z množino izrabljene tekočine ali matične tekočine ali obeh zadosno, da se tvori raztopina nasičena, kar se ferroklorida tiče, pri okroglo 80° C, pri čemer se temperatura dvigne na 100° C. Vroča tekočina se filtrira in pusti ohladiti. Kristali čistega ferroklorida $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se odločijo ter potem perejo in uporabljajo za sestavo katodne tekočine za elektrolizo. Matična tekočina, ostala po izločitvi kristalov, se lahko na zgoraj opisani način obdeluje v svrhu pridobitve bakra in svinca ter se potem s potrebno množino slabe tekočine iz elektrolitične obdelave vred uporablja v svrhu raztopitve nadaljne množine anhidričnih kloridov; ta krog se lahko ponavlja, dokler se cink ne nabere v tekočini. Cink se lahko pusti nabirati, dokler ne postane težko izprati to prvino s kristalov ferroklorida, kar lahko nastopi pri koncentraciji 100 gramov cinka na liter ali več. Tekočina se potem odstrani v svrhu obdelave ter se cikel začne nanovo. Na cinku bogata tekočina se obdeluje potom koncentracije ali drugače, tako da se povzroči izločitev večine ferroklorida in da se pridobi cink.

V slučajih, v katerih je nezaželeno uporabljati velikost moči, ki je potrebna za elektrolizo, lahko izločujemo kristale čistega ferroklorida na že opisani način in jih, potem ko smo jih posušili v toku toplega zraka ali odvisih pečinskih plinov pod 100° C, razkrajamo v čisti ferrioksid in vodikov klorid s tem, da jih ogrevamo na zraku s paro ali brez nje pri temperaturi od 250–300° C. Množina zraka, ki se rabi za razkroj, se regulira tako, da razvijajoči se kislinski plini vsebujejo 4 prostornine vodikovega klorida na eno prostornino kisika. Vroči plini se izčistijo in vodijo čez bakrov klorid ali drug katalizator v peči na znani ali drugi način v svrhu izvršitve pretvorbe vodikovega klorida v chlor; chlor se lahko iz plinov vjame in uporabi za obdelavo nadaljnjih množin sulfidove snovi ali pa se plini lahko vodijo naravnost brez izločenja chlora čez nadaljno množino sulfidne snovi ogrevane v peči. Če vsebuje sulfidna snov baker, bo ta služil kot katalizator za izpremenitev vsega vodikovega klorida v chlor, ki veže sulfidno snov na običajni način. Če potrebno, se lahko v ta namen sulfidni snovi pridajo bakrove soli. Pridobljena zmes kloridov se potem obdeluje na že opisani način.

Patentni zahtevi:

1. Postopek obdelovanja sulfidnih rud,

mineralov ali snovi, označen s tem, da se obdeluje snovi pri temperaturi med 200°C in 1000°C s chlorom, s čimer naj se odžene izhlapljive prvine in tvori preostanek, ki vsebuje neizhlapljive anhidrične kloride, da se raztopi omenjene anhidrične kloride v vodi, s čimer naj se tvori koncentrirana raztopina, da se odstrani baker potom precipitacije, da se elektrolizira raztopina ferroklorida pri nizki E. M. S. v svrhu odstranitve svinca, da se nadalje elektrolizira v svrhu odstranitve železa in oprostitev chlora, ter da se obdeluje nadaljne množine sulfidne snovi s pomočjo tega chlora.

2. Postopek obdelovanja sulfidne snovi po zahtevu 1, označen s tem, da se raztope neizhlapljivi kloridi v najmanjši mogoči množini vode v svrhu tvoritve koncentrirane vroče raztopine, da se ohladi raztopina in izloči čisti ferroklorid, da se raztopi in elektrolizira čisti ferroklorid v svrhu odstranitve železa in tvoritve chlora, ter da se obdeluje nadaljne množine sulfidne snovi s pomočjo tega chlora.

3. Postopek obdelovanja sulfidne snovi po zahtevu 2, označen s tem, da se obdeluje izločene kristale ferroklorida v toku zraka s paro ali brez nje v svrhu pridobitve ferioksida in klorvodika, da se vodijo izstopajoči plini čez katalizator v svrhu pridobitve chlora, ter da se obdeluje nadaljne množine sulfidne snovi s dodatkom katalizatorjev ali brer istega s pomočjo teh plinov.

4. Postopek obdelovanja sulfidne snovi po zahtevih 1, 2 ali 3, označen s tem, da se kondenzirajo izhlapljivi kloridi potom frakcijsionalne kondenzacije v posebnih prejemalcih ter da se kondenzira večina žve-

pla v tekočem stanju v drugih prejemalcih v svrhu pridobitve čistega žvepla iz istega.

5. Postopek obdelovanja sulfidne snovi po zahtevih 2 in 3, označen s tem, da se obdeluje tekočino pred izločitvijo čistega ferroklorida ali po njej v svrhu izločitve bakra in svinca ter da se uporabi tekočino v svrhu raztopitve nadaljnih množin anhidričnih kloridov.

6. Postopek obdelovanja sulfidne snovi po zahtevu 5, označen s tem, da se raztopi nadaljne množine anhidričnih kloridov v matični tekočini pri visoki temperaturi, da ohladi in izloči čisti ferroklorid, da se ponavlja cikel v svrhu koncentracije cinka v matični tekočini ter da se odstrani eventualna na cinku bogata tekočina iz cikla v svrhu pridobitve cinka.

7. Postopek po kateremkoli izmed zahtevov 1 do 6, označen s tem, da se raztopi čisti ferroklorid v izrabljeni tekočini iz elektrolitične kopelji v svrhu tvoritve koncentrirane raztopine, da se elektrolizira ta koncentrirana raztopina pri temperaturi od 90°C do 100°C , dokler ni vsebina ferroklorida reducirana na 20% , da se uporabi del te izrabljene tekočine v svrhu raztopitve kristalov čistega ferroklorida za nadaljno elektrolizo, ter da se pridene ostanek matični tekočini in umivalnim tekočinam, ko se obdelujejo anhidrični kloridi.

8. Postopek po zahtevih 1 do 7, označen s tem, da se po odstranitvi bakra, če je kaj navzočega, odstrani svinec iz tekočine s pomočjo elektrolize med železnima elektrodama pri E. M. S. ki ni večja kakor 1 Volt.

