

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 75 (1)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Maja 1930.

PATENTNI SPIS BR. 7001

Noah Joseph Gareau, trgovac, Ottawa, Canada.

Postupak za proizvodnju aluminijuma, sode i hlorovodonične kiseline.

Prijava od 26. juna 1928.

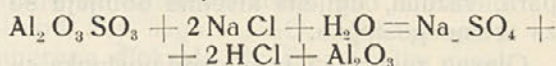
Važi od 1. oktobra 1929.

Predmet ovog pronalaska je jedan nov postupak za proizvodnju aluminijuma, sode i hlorovodonične kiseline, koji dozvoljava znatno ekonomičnije iskorišćavanje.

Ovaj se postupak odnosi na proizvodnju i redukciju aluminijumsulfata odn. aluminijumskog metala, sa znatno manje troškova i snage nego li što je to dosad bilo potrebno za reduciranje oksida.

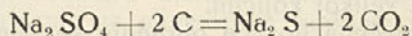
Ovaj postupak se počinje prženom ilovačom u briketnom obliku. Ovi se briketi u određenim razmacima vremena unose jedan toranj, koji je konstruisan za ovu naročitu celj, pa se gotovi briketi iz islog vade u određenim razmacima vremena. Hladna voda se neprestano sipa na ilovaču, a odozdo se uvodi vrela para, vazduh, sumporni trioksid, sumporni dioksid i azotovoksid sa drugim zagrevnim gasovima. Ovakvim se postupkom jako pune briketi aluminijumsulfatom i siliciskom zemljom bez vode. Briketi ostaju u tornju 3 ili 4 dana, natope se sumpornom kiselinom, pomešanom sa većim delom vode, čime nastaje koncentričan rastvor aluminijumsulfata. Taj se rastvor odvodi u neku vrelu peć, gde se iz istog najpre oduzima voda, pa se onda delimično rastavlja, čime se dobija proizvod, koji odgovara formuli $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SO}_3$. U ovom se postupku dobija i proizvod SO_2 . Proizvod $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SO}_3$ je suv porozan i sameljiv, u maloj meri higroskopan, lako se može rukama obrađivati i pretvoriti u oblik briketa. Ovaj se proizvod pomeša sa natriumhloridom sa ugljem i malo vode pa

se prelvara u brikele, i zatim se meće u železni kotao, koji je zagrejan na 300°C , pa se postupa parom, čime nastaje sledeća hemiska reakcija:



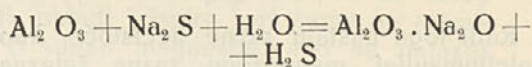
Ova reakcija kojom se oslobađa hlorovodonična kiselina, nije samo nova, nego je takođe vrlo važna.

Briketi, koji se sad u glavnom sastoje od Al_2O_3 , malo natrium sulfata i uglja, sprovode se u neku obrtnu peć, gde se isti usijavaju do crvenog usijanja. Prisutan ugallj reducira natriumsulfat u natriumsulfid prema sledećoj formuli

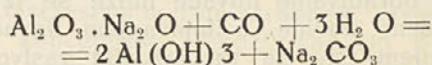


Briketi ostaju u peći radi daljnog postupanja.

Posle toga se oni pomoću pregrevane pare usijaju na višu temperaturu, čime nastaje natriumaluminat, prema sledećoj formuli:



Ispečena masa natriumaluminata ispira se, pa se dobija rastvor, koji sadrži natriumaluminat i nastaje aluminijum hidroksid, a koji se rastvor prerađuje ugljenom kiselinom prema sledećoj formuli:



Dobijen aluminiumhidroksid se prži, pa tako nastaje čist aluminium.

Za izvođenje ovog postupka upotrebljavaju se aparati podesne konstrukcije, koji su predstavljeni na priloženim crtežima, gde svi odnosni brojevi u pojedinim slikama označuju iste sastavne delove.

Sl. 1 je izgled sa strane i delimičan presek peći i tornja.

Sl. 2 je izgled sa strane peći i tornja, koji je spojen sa više kondenzatora.

Sl. 3 je uzdužni presek železnog kotla.

Sl. 4 je presek po crti 4—4 na sl. 1

Sl. 5 je izgled sa strane i delimičan presek kotla za ispiranje i za taloženje.

Sl. 6 pokazuje izgled odozgo istog kotla.

Sl. 7 je izgled spreda obrtne peći.

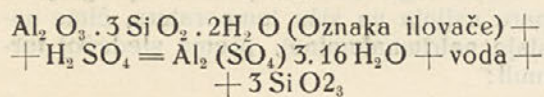
Sl. 8 je presek kroz ispirać i kroz spojni sprovod.

Za izvođenje ovog postupka upotrebljavaju se sledeći materijali: ilovača po mogućstvu sa što manjom sadržinom magnezije a naročito kreča i železa, čista so, ugljena prašina, ili ugalj u sitnim zrnima ili ugljenik iste vrste, u koliko čistiji u toliko bolje, sumporni trioksid se uzima u ovom postupku, ali se upotrebljava samo toliko, da on da nešto sumpornog dioksida i azotovog oksida pretvara ovaj poslednji u dovoljnoj meri u sumporni trioksid; voda, para, vazduh, ugljena kiselina dobijaju se za vreme postupka.

Glavne reakcije i faze ovog postupka su sledeće:

Ilovača se oblikuje u brikete pa se suši. Zatim se briketi polako zagrevaju do početka crvenog usijanja da bi oduzimanjem jednog dela vodenih ostataka, bila ilovača dovoljno tvrda, kako bi se sprečilo raspadanje usled sopstvene težine za vreme prenošenja u toranj. Ista je zbog toga porezna, pa je podesna za apsorpiranje vode i kiseline u velikoj količini.

Ta pečena ilovača obrađuje se sumpornom kiselinom pa nastaje rastvor od nečistog aluminiumskog sumpora. Tu reakciju pokazuje sledeća formula:



Radi toga nastaju razne nečistoće, kao kalcijumsulfat, magnezium, razna železna jedinjenja itd.

Ali ipak kad se održavaju uslovi, onda se iz ovog silikata oduzima voda dejstvom toplote pa se dobija H_2SO_4 i SO_3 (i po mogućstvu u nekoj meri aluminiumsulfat).

To obrađivanje ilovače može se izvesti na razne načine, usitnjavanjem ilovače i kuvanjem iste sa razblaženim rastvorom

sumporne kiseline, gde je ova u višku, čime se sumporna kiselina koncentriše.

Briketi se posle pečenja ostave da leže tri ili četiri dana, da bi se obezbedila reakcija, pa se za tim u određenim razmacima vremena unose kroz otvor — 11 — u naročito konstruisan toranj, koji je na sl. 1 priloženog crteža označen brojkom 10, pa se posle dovršenog postupka odozdo oduzimaju u određenim razmacima vremena.

Pri tome se sa gornjeg dela tornja pomoću rešetke — 9 — sprovodi stalno hladna voda na punjenje od ilovačinih briketa, a odozdo kroz rešetku — 12 — uvode se stalno pregrejana para, vazduh, sumporni trioksid, sumporni dioksid i azotovoksid, pomešani sa više ili manje zagrevnim gasovima, koji idu iz ložišta — 13 —.

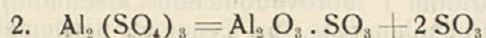
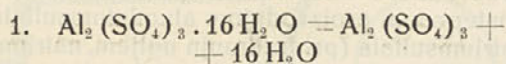
Ovi se gasovi uklanjaju iz tornja pomoću ekshaustora — 14 —. Sumpornu kiselinu i azotnu apsorbiraju voda i ilovača, dok se veći deo ugljene kiseline i azota uklanja pomoću ekshaustora. Način dejstva u ovom tornju sastoji se iz više stepena.

U donjem delu ladna voda praktično apsorbuje svu sumpornu i azotnu kiselinu, koje kiseline ne prodiru na niže, pošto taj rastvor apsorbuje ilovaču. Rastvor se koncentriše i zagreva, čim masa u tornju postaje manja. Sumporna kiselina dejstvuje na ilovaču; azotni oksidi bivaju slobodni za naredno uticanje; para se penje i gore se kondenzuje. Usled povišavanja toplote sumporna kiselina, koja se nalazi uvek u višku i propraćena je parom, rastvara ilovaču u velikoj meri. Toplota biva dole sve veća pa slobodan SO_3 i suvišna H_2SO_4 oduzimaju vodu iz silikata, a na dnu tornja treba toplota da se reguliše tako, da se nastali aluminiumsulfat ne rastvara, da se sa dna tornja mogu vaditi briketi, koji ne sadrže mnogo sulfata, ali imaju silikate, iz kojih je oduzeta voda. Pri pažljivom regulisanju ložišta mlazem vode i vazдушnom strujom, koju proizvodi ekshaustor, zatim regulisanjem unošenja briketa, može se kontrolisati dejstvo u tornju.

Briketi ostaju u tornju tri do četiri dana, čime je završeno dejstvovanje na iste. Zatim se oni ispiraju u toploj vodi, koja sadrži sumporne kiseline, čime se rastvor čisti od suvih ili bazisnih sulfata od aluminiuma, u slučaju da bi se ovi u rastvoru nalazili. Ovaj se rastvor koncentriše tako, što se on sprovodi kroz seriju sadržaća — 17 — za ispiranje (Sl. 5 i 6). U zadnjem sadržaću ostavljaju se briketi da stoje, dok se u sadržać neprestano dovodi sveža i zagrejana ugljenokisela voda, koja prima ostatke od ispiranja. Ta koncentracija i naredna koncentracija prouzrokovana neiskorišćenom toplotom iz peći uklanja veliki deo krečnog

sulfata iz rastvora, u slučaju da oni nastanu za vreme ovog postupka. Na taj način dobija se trajno vrlo koncentrisan rastvor aluminijumskog sulfata, koji sadrži železne sulfate a verovatno i sulfat magnezije (više ili manje nego li što odgovara upotrebljenoj ilovači).

Taj vrlo koncentrisan rastvor sprovodi se sad u uzanoj, ravnomernoj struji u vrelu peć — 18 — ložišta — 19 — gde se iz istog oduzima voda pa usled toga se delimično disocira, prema sledećim formulama:



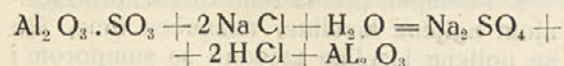
Ove pare i sumporni trioksid zajedno sa sagorelim gasovima penju se kroz toronj, tako, kao što je napred opisano, gde se oni ponovno upotrebljavaju. Na taj način se brzo i lako, bez neke naročite instalacije ili naročitog postupka dobijaju natrag dve trećine sumpora. Ovaj se dobija natrag kao SO_3 a ne kao SO_2 , što znači znatnu tačku ovog postupka.

Kad se ovaj postupak dovrši, materijal je na početku crveno usijan, aluminijumski sulfat se dobija kao $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, kao neka suva, porozna, lako drobljiva, nešto higroskopska, masa, koja se može lako samleti i obrazovati u brikete, ako se to želi za narednu fazu ovog postupka.

U slučaju da se nalaze kalcijumsulfat i sulfatmagnezije, ostaju oni nepromenjeni u ovom slepenu postupka, ali ipak železni sulfati podvrgavaju se istim promenama kao i aluminijumski sulfati.

Porozna masa $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ izvadi se sad iz peći, samelje se, pa se dobro pomeša u odgovarajućoj srazmeri sa natriumhloridom i malo uglja. Dobivena praškovita masa zatim se pomeša sa dovoljno vode, pa se ta plastična masa obrazuje u brikete, koji se brzo stvrdnu i očvrstu i osuše usled higroskopskog dejstva $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$. Ti su briketi sad podesni za dalje postupanje.

Ovi se umetnu u zalvoren železni kotao — 15 — pa se obrađuju pri temperaturi oko 300°C pomoću pare koja se odozdo sprovodi, čime se oslobađa hlorovodonična kiselina prema sledećoj formuli:



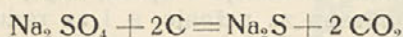
Železni sulfati podvrgavaju se na isti način rastvaranju kao $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$. Ugljenik ostaje bez dejstva, kalcijumsulfat i sulfat magnezije ostaju nepromenjeni.

Kiseline se odvajaju kroz cev — 16 — i kondenzuju se. Briketi se stegnu, ali ostaju

ipak tvrdi, dobro su vezani i prilično su porozni.

Ti se briketi sastoje sad od Al_2O_3 , uglja Fe_2O_3 i Na_2SO_4 .

Zalim se oni meću u obrtnu peć — 20 — pa se tu zagrevaju do crvenog usijanja. Sad ugljenik reducira Na_2SO_4 prema Leblanc-ovoj reakciji:



Fe_2O_3 reducira se u Fe a CO u CaSO_4 i eventualno u CaS .

Sulfat magnezije većim delom nije reduciran. Ugljena kiselina prolazi kroz toronj zajedno sa sagorelim gasovima, kao što je napred već opisano. Taj gas kao što je pomenuto, usisava iz tornja ekshaustor, pa se naposljetku upotrebljava da u rastvoru ubrza taloženje aluminijuma u obliku natriumskog ugljenika.

Briketi ostaju u obrtnoj peći radi dalje obrade.

Ovi se briketi sad zagrevaju na visoku temperaturu i kroz materijal se sprovodi zagrejana para u maloj količini pri običnom pritisku. Pri tome nastaje sledeća reakcija:



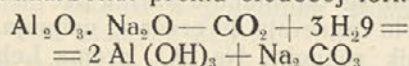
Prema tome obrazuje se natrium aluminat i razvija se sumporovodonik kao sporedni proizvod, koji sagori u SO_2 i H_2O pa para sumpornog dioksida ide sa sagorelim gasovima u toronj; sumpor koji nedostaje (praktično jedna trećina) oduzima se iz komora, koje su u vezi sa peći, pa sa parom i vazduhom pretvoren u SO_3 upotrebljava se u tornju za obrazovanje aluminijumskih sulfata.

Na taj način se skoro sav sumpor ponovno dobija i upotrebljava za dalje reakcije, a da se ne mora upotrebiti neki naročiti postupak ili neka naročita instalacija.

Ugljenik reducira metalno železo, koje najpre obrazuje sa sumpornim vodonikom crni sulfid, ipak se ovaj brzo posle toga oksidiše u Fe_2O_3 i SO_2 pa se sadržina sumpora opet dobija natrag.

U ložištu ostaje ispečena masa natrium-aluminata, koja sadrži nečistoće kao n. pr. Fe_2O_3 , nešto pepela, nešto uglja, nešto CaS i eventualno nešto MgSO_4 . Ta se masa izvadi, ohladi i ispira, pri čemu se aluminati (i sulfati magnezije, ako se nalaze) pretvaraju u rastvor, dok CaS , i Fe_2O_3 , a i ugalj i pepeo ostaju nerastvoreni. Natriumski aluminati i sulfati magnezije prelaze odmah u reakciju, obrazuju natriumsulfate i nerastvorljive magnezium-aluminate i na taj način se istovremeno uklanja magnezija, pa se dobija čist rastvor natriumkarbonata. Ovaj se bistri, koncentriše i taloži, kao što je opisano u nastavku.

Rastvor natriumaluminata, pošto se ispere u ispiraju — 21 — i očisti od SO_2 , obrađuje se ugljenom kiselinom, čime se odvaja aluminijumski hidroksid a u rastvoru ostaje natriumkarbonat prema sledećoj formuli:



Aluminijum se odvaja i opere, koji je posle toga podesan za prženje a i za redukciju metala elektrolitičnim procesom sistema Hall, ali se može iskoristiti, ili ipak upotrebiti za izradu čistog aluminijumsulfata. Aluminijumsulfat je materijal, koji se dobija u sulfidnom postupku.

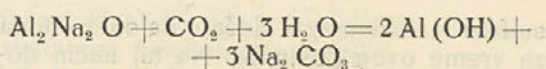
Rastvor sode se koncentriše i dobija se natrag na poznati način.

Ovaj postupak je radi toga potpun i kontinualan.

Iz napred navedenog vidi se, da se pri navedenom ispunjavanju tornja brikelima od pečene ilovače, koji se postupaju sumpornom kiselinom, pa se zatim ispiraju u sumpornoj kiselini, dobija vrlo koncentrisan rastvor aluminijumsulfata, iz kog se, pošto se isti zagreje u peći, dobija neka suva porozna, lako lomljiva nešto higroskopična masa, odgovarajuća formuli $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, koja kad se izvadi iz peći, može da se samelje i pomeša sa natriumhloridom, malo uglja i vode i dovede u oblik briketa. Ti se briketi posle umeću u neki zatvoreni železni kotao — 15 — pri temperaturi od 300°C pa se odozdo obrađuju parom, koja odvaja hlorovodoničnu kiselinu i odvodi iz kotla kroz cev — 16 —. Pošto je uklonjena hlorovodonična kiselina meću se briketi u neku okretnu peć — 20 — pa se zagrevaju do crvenog usijanja radi redukcije ugljenika. Ovi se briketi posle toga zagrevaju na visoku temperaturu pa se kroz materijal sprovodi u malim količinama pregrevana para pri običnom pritisku, čime se obrazuju natrium aluminati, pa se odvaja sumporni vodonik, koji sagoreva u SO_2 i H_2O , pa SO — pare prelaze kroz toranj — 22 — odozdo na više (sl. 2).

Kao što je već pomenuto, na taj način dobija se natrag vrednost sumpora kao SO_2 koji se sa ozolnim oksidima azotnog postrojenja (koje nije predstavljeno na nacrtu) koje je u vezi sa ležištem, pod ulicajem pare i vazduha pretvara u SO_3 , koji se na taj način ponovno dobija i može opet da se upotrebi u tornju za obrazovanje aluminijumskih sulfata.

Zato ostaje u peći ispečena masa natriumskih aluminata, koja se pošto se izvadi, hladi i ispira da bi se obrazovao rastvor natriumskog aluminata, i da se ponovno dobije aluminijumski hidroksid, čime što se rastvor obrađuje ugljenom kiselinom prema sledećoj formuli:



Zatim se aluminijumski hidroksid peče radi izrade čistog aluminijuma.

Po sebi se razume može se ovaj postupak a i instalacija, koja služi za sprovođenje ovog postupka, menjati u širokim granicama, a da se ne odlazi od sušline ovog pronalaska.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje aluminijuma, sode i hlorovodoničke kiseline iz ilovače, postepenom proizvodnjom aluminijumsulfata, natriumsulfata (pri tretiranju ugljem, natriumhloridom i hlorovodoničnom kiselinom) i natriumaluminata, pri čemu se natriumaluminat tretira ugljenom kiselinom, naznačen time, što se za izradu aluminijumsulfata, ispečeni briketi od ilovače izlažu u jednom tornju ulicaju hladne vode, koja teče na niže, i ulicaju gasova, koji se penju na više, a sadrže azota i sumpornih oksida, pri čemu se iz aluminijumsulfata, koji se nalazi u rastvoru, proizvodi u usijanosti kakve peći, jedna suva porozna masa, koja se može lako briketirati, a sastava je $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se ugljena kiselina, koja je potrebna za pretvaranje natriumaluminata u natriumkarbonat i aluminijumoksid, proizvodi zagrevanjem suve porozne, briketljive mase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ sa ugljem, a natriumhlorid se proizvodi preko stepena razvijanja hlorovodonične kiseline, pri čemu se natriumsulfat pretvara u natrijumsulfid pa se dobija slobodna ugljena kiselina.

3. Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što se suva porozna masa $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ briketira sa sitno-zrnim ugljem, pa se parom, koja struji odozdo zagreva na toplotu od 300°C , čime se dobija hlorovodonična kiselina.

4. Postupak prema zahtevima 1 do 3, naznačen time, što daljim zagrevanjem i primenjivanjem pregrevane pare, aluminijumoksidi i aluminijumsulfidi pomešani, grade natriumaluminat i sumporni vodonik, pa se sve metalno gvožđe, koje postoji, pretvara u sulfide ili eventualno u okside, pri čemu se sumporni dioksidi pretvaraju u sumporne trioksidi, pa se upotrebljavaju za proizvodnju aluminijumsulfata iz ilovače.

5. Postupak prema zahtevu 1 sa proizvodnjom ugljene kiseline, naznačen time, što se ugljena kiselina zajedno sa sumporom i sa ozolnim oksidima sprovodi na više u tornju za proizvodnju aluminijumsulfata, pa se posle iskorišćavanja opet sprovode na niže.

6. Postupak prema zahtevu 1 sa tretiranjem u peći, naznačen time, što se gasovi sprovode kroz toranj za proizvodnju aluminijumsulfata.

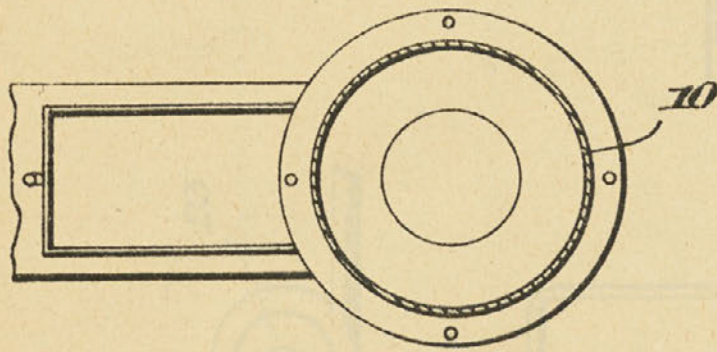


FIG. 4.

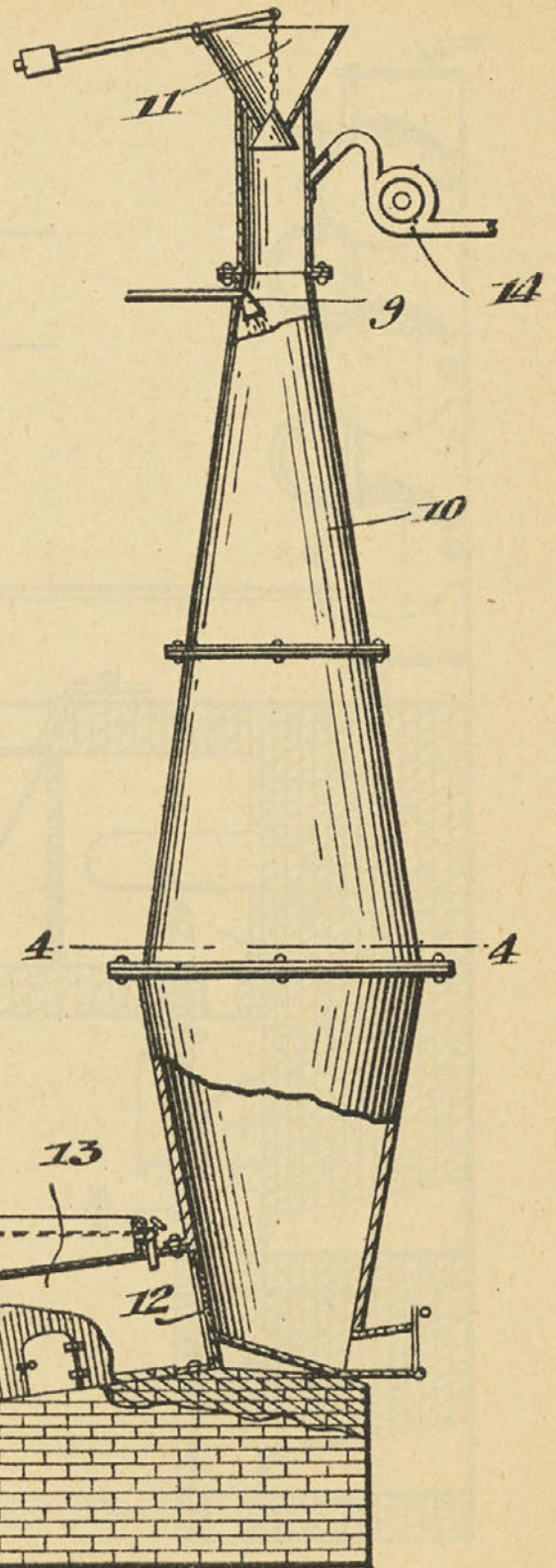
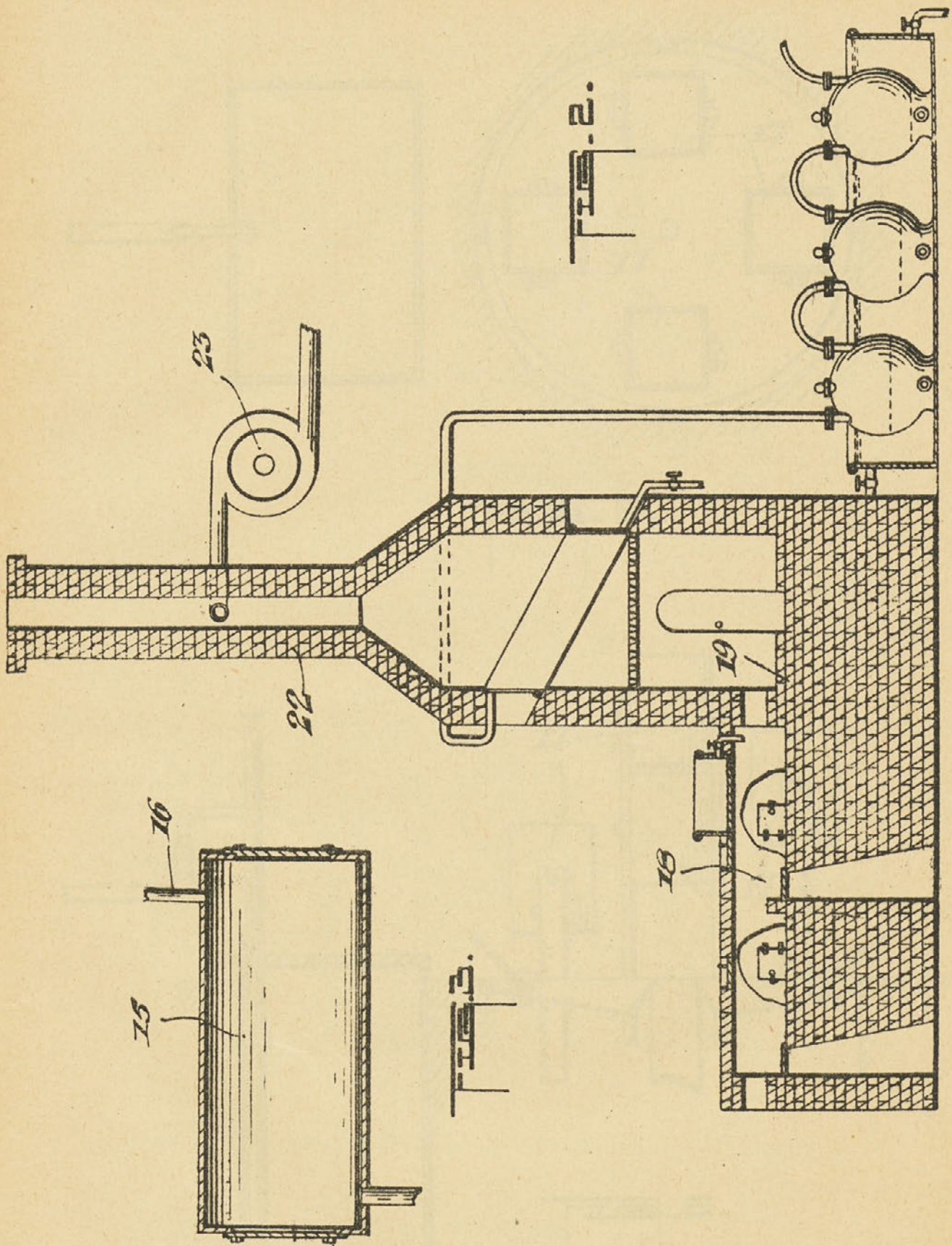


FIG. 1.



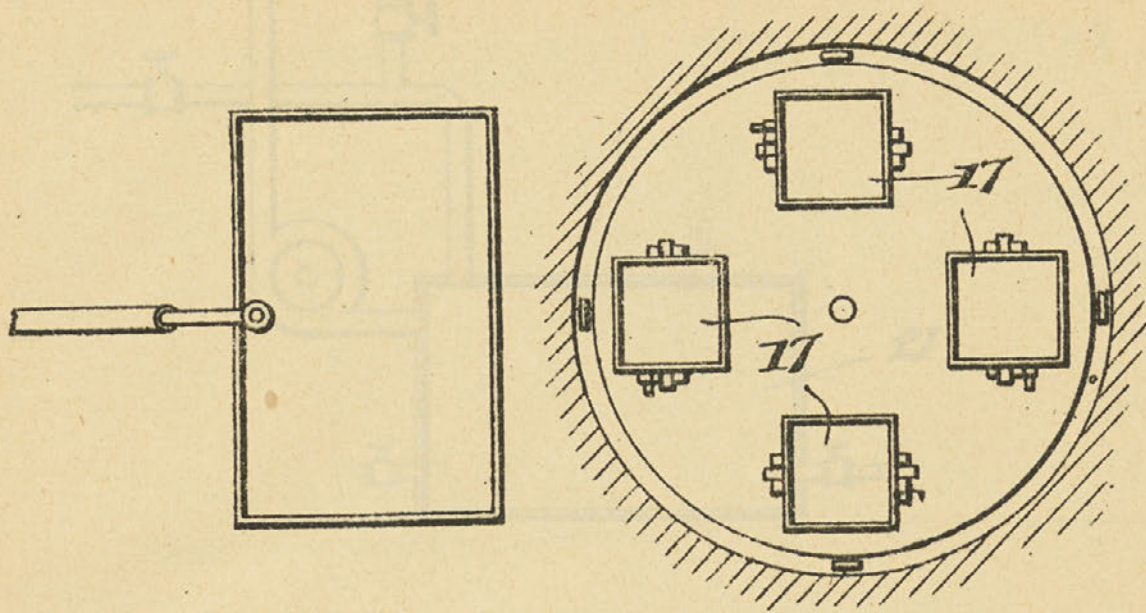


FIG. 6.

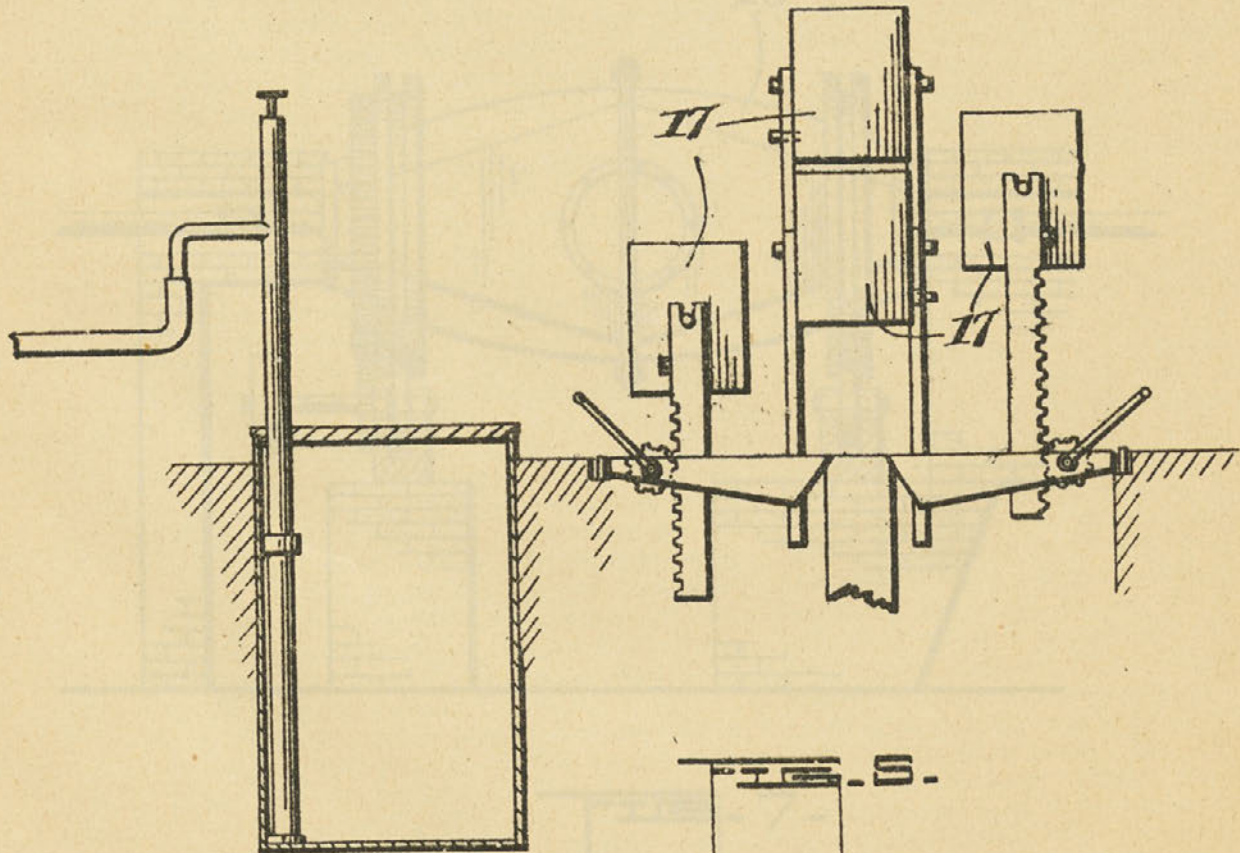


FIG. 5.

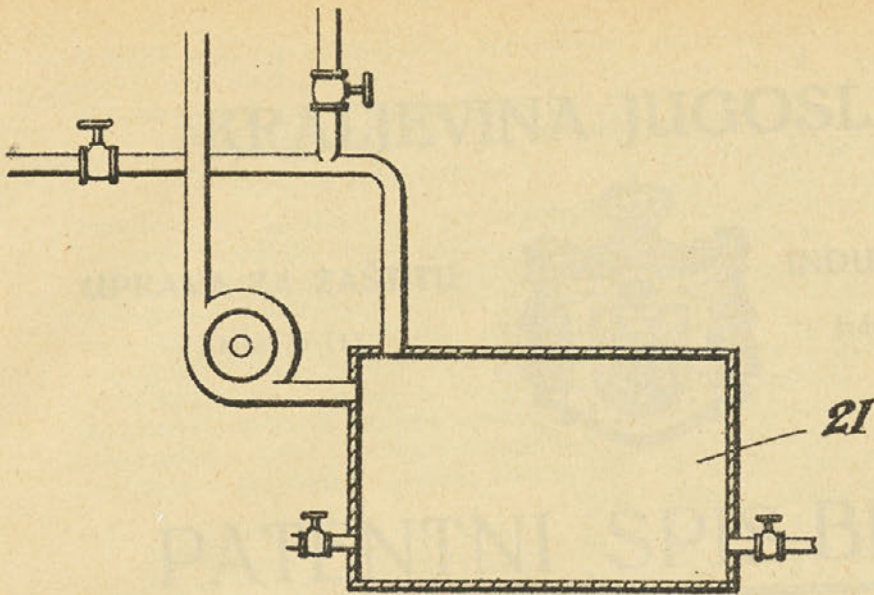


FIG. 6.

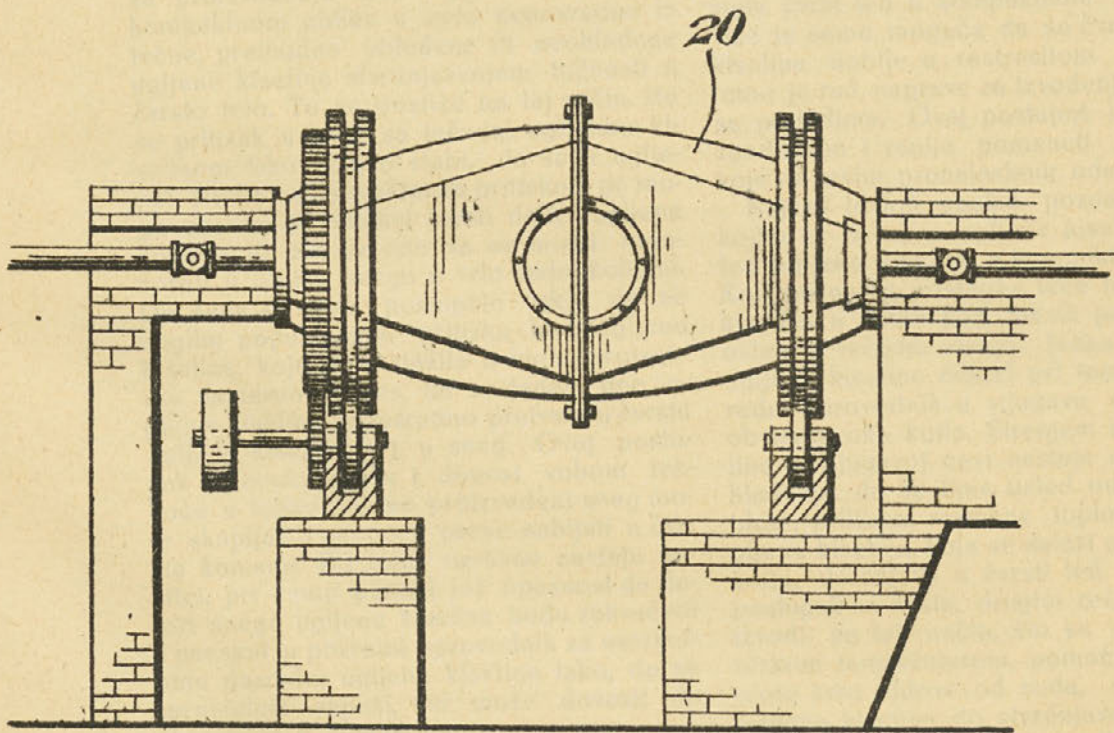


FIG. 7.

