

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1 decembra 1932.

PATENTNI SPIS BR. 9294

Alterra S. A., Luxemburg.

Postupak za preradu materijala, koji sadrži supstance gline, naročito kaolina, ilovače ili tome sl. u aluminium oksid i njegova jedinjenja.

Prijava od 18 jula 1931.

Važi od 1 decembra 1931.

Traženo pravo prvenstva od 26 jula 1930 (Austrija).

Za spravljanje čistog aluminium oksida, kao što se zna, upućeni smo na skupe bauksite. I pored mnogih pokušaja nije do sada uspelo, da se vrste minerala, iz vrste kaolina i gline, koje sadrže supstance gline, i koje se nalaze skoro svuda u velikim količinama, sa potpunim uspehom dovedu do dobijanja aluminium oksida, i naročito da se iz ovih jeftinih ishodnih materija dobije pre svega aluminium oksid, koji je sa dovoljno silicijumove kiseline i koji je bez gvoždja i da je dovoljno čist za elektrolizu aluminiuma. Ovaj zadatak rešava ovaj pronalazak.

Već je predlagano, da se materije koje sadrže aluminium oksida, rastvaraju sa tečnom sumpornom kiselinom, i pre rastvaranja da se kalcinišu, ali ovaj postupak izdaje upravo pri najvažnijim ishodnim produktima iz vrste kaolina i glina, usled čega je višestruko pokušano, da se aluminium oksid u substanci ilovače učini rastvorljivim pomoću podesnog prethodnog postupanja pomoću hemikalija.

Po pronalasku supstanca gline biva neposredno učinjena pristupačnom rastvaranju pomoću sumporne kiseline, održavanjem određenih uslova u odnosu na temperaturu žarenja i na trajanje žarenja. Postupak se sastoji u glavnom u tome, što materijal biva žaren ispod 900° uz održavanje odnosnih vrednosti za temperaturu i vreme, koje su različite prema vrsti upotrebljene sirovine, i koje moraju biti iznadjene pomoću prethodnih opita, i čiji je uzajamni odnos regulisan osobinom, da se

rastvorljivost sadržine aluminium oksida u tečnoj sumporastoj kiselini, pri datoj temperaturi, povećava sa trajanjem zagrevanja, i, pri datom trajanju zagrevanja, povećava se sa temperaturom svaki put do izvesne krajnje vrednosti, a po tome ponovo opada u oba pravca.

Postupak se osniva na sledećim osvedočenjima: Substanca gline pri izvesnoj određenoj temperaturi (koja je različita za razne ishodne materije) odaje velikim delom svoju sadržinu vode, a ipak u ovom stanju da ne bude već znatno nagrižena tečnom sumporastom kiselinom. Ako se sad ide preko ove temperature, to prethodno zažarena supstanca biva najpre sa sve većom temperaturom sve rastvorljivija u sumporastoj kiselini, dok ne bude dostignut maksimum rastvorljivosti. Pri daljem povećanju temperature rastvorljivost ponovo opada. Ako na pr. kaolin ili glina bude duže vreme žarena pri 800° , to zaostatak ne može više biti nagrižen sumporastom kiselinom. Ova granična temperatura je različita za različite ishodne materije: 900° izgleda da već uopšte leži iznad podesne oblasti temperature. Isto tako se može jasno utvrditi krajnja vrednost rastvorljivosti pri povremenom praćenju zagrevanja t. j. pri konstantnom održavanju faktora temperature i varijaciji faktora vremena. Ova vrednost biva u toliko brže postignuta, i takodje opada u toliko brže, u koliko bude izabrana viša temperatura žarenja u granicama, koje su za dotični ishodni materijal dozvoljene. Pri slaboj kiselini iz vr-

ste sumporaste kiseline jeste stoga i faktor vreme od presudnog značaja.

Ovo ponašanje substance gline prema sumporastoj kiselini pokazuje, da substanca gline pri odavanju konstitucione vode ne biva prosto cepana u svoje komponente (naime u slobodne okside), kao što je do sada od mnogih pretpostavljeno, nego da pod izvesnim uslovima postaje novo, osobeno jedinjenje aluminium oksida i siliciumove kiseline, koje upravo može biti razloženo sumporastom kiselinom. Ako čist aluminium oksid biva za sebe postupan na opisani način, to on time postaje nerastvorljiv u sumporastoj kiselini.

Tačno se održavanje važnih uslova, koji su upravo postavljeni, za rastvaranje pomoću sumporaste kiseline, uzajamnim odnosom izmedju temperature žarenja i trajanja žarenja, može olakšati time, što se prethodno žarenje vrši u dva stupnja, pri čemu se najpre vrši zašreivanje do odavanja velikog dela konstitucione vode i tek po tome biva vršeno žarenje pri većoj temperaturi do postizanja maksimalne rastvorljivosti.

Po jednom prvenstvenom obliku izvodjenja postupka biva preduzeto prethodno žarenje u vakuumu, i to podesno u visokom vakuumu. Time se uspeva, da se učini rastvorljivim veći deo sadržine aluminium oksida, no pomoću žarenja pod atmosferskim pritiskom. Ali sad, kad konstitucionna voda biya izgonjena, od početka, zagrevanjem u vakuumu, masa biva jako rasprašena odilazećom vodenom parom. Stoga se za tehničko sprovođenje postupka u opšte preporučuje, da žarenju pod smanjenim pritiskom prethodi zagrevanje pri atmosferskom pritisku, čime biva izbegnuta nezgoda jakog prašenja, a time ne biva štetno uticano na povoljno dejstvo žarenja. Ako se ipak preradjuje materijal, koji svoju konstitucionu vodu odaje tek pri temperaturi, koja se nalazi već blizu povoljnoj temperaturi za stvarno prethodno žarenje, tako, da bi dakle bilo teško, da se postavi jasna granica izmedju prethodnog žarenja i žarenja u vakuumu, ili ako sprovođenje prethodnog žarenja u dva stupnja daje iz drugih razloga tehničke teškoće, to treba izabrati sprovođenje celokupnog procesa žarenja u vakuumu.

Substanca gline biva sada, na pr. pomoću muljanja (gnječenja) dovedena u fino izdijeljeno stanje i biva izdvojena pomoću tečne sumporaste kiseline, pri čemu se, da bi se postiglo brže rastvaranje i bolje iskorišćenje, ovo postupanje podesno preduzima pri većoj temperaturi i pri povećanom pritisku. Dalje se pokazalo, da je korisno, da se ovo ekstrahovanje sprovede pomoću uza-

stepnog postupanja sa delimičnim količinama ukupne količine tečne sumporaste kiseline, koja je upotrebljena za ekstrahovanje, pošto se na ovaj način brže dolazi do cilja. Brzina rastvaranja postaje naime ubrzo mala, čak i pri upotrebi znatnih višaka kiseline. Ovo bi trebalo da bude s time u vezi, što je za rastvaranje jedinjenja, koje je obrazovano pomoću žarenja, potrebna određena koncentrisanost vodoničnih jona. Ali pomoću obrazovanja aluminium bisulfata biva tako brzo smanjena po sebi već poznata kiselost sumporaste kiseline, da nagrizanje dalje ne napreduje. Iz toga izlazi sledeći povoljan način rada: Najpre se pušta samo jedan deo tečnog rastvora sumporaste kiseline da dejstvuje na višak prethodno žarene substance gline; posle nekoliko minuta rastvor biva uklonjen i biva zamenjen svežim rastvorom sumporaste kiseline. Ovo postupanje biva tako često ponavljano dok prethodno žareni materijal ne bude izlužen.

Rastvor, koji je izdvojen (na pr. filtriran) po svršenom rastvaranju zaostatka, sadrži preostali sumpor dioksid, aluminium bisulfat, gvozdene soli i rastvorljivu siliciumovu kiselinu. Iz ove kisele lužine rastvora može aluminium oksid da se na poznat način izdvoji isterivanjem SO_2 .

Za mnoge ciljeve ovaj sirovi aluminium oksid, koji je ovako dobiven, i koji sadrži veoma malo gvoždja i nešto siliciumove kiseline, može biti direktno upotrebljen. Da bi se proizveo čist aluminium oksid, kao što je na pr. potreban za elektrolitičko dobijanje aluminiuma, mora talog daljim prečišćavanjem da se oslobodi od siliciumove kiseline.

Sad je pronadjen novi put za ovo rastavljanje aluminiuma od siliciumove kiseline, koji prestije i savršenije vodi cilju od poznatih metoda, i stoga je podesan za opštu upotrebu i nezavisno od opisane metode rastvaranja.

Siliciumova kiselina je veoma uporan pratilac aluminium hidroksida. Ona ide pri rastvaranju ovog jedinjenja, odn. od baznog aluminiuma sulfita, zajedno u rastvor, i pri ponovnom izdvajanju aluminium hidroksida izlazi zajedno sa ovim. Radi ostvarenja ove teškoće bilo je predloženo u americkanskom patentu 1,090.479, da se mešavina aluminium hidroksida i siliciumove kiseline zagreje na temperaturu od približno 120°C , da bi se oba hidrata delom oslobodila od vode; iz tako prethodno postupane mešavine treba naime da se pomoću sumporaste kiseline izdvoji samo aluminium. Nezavisno od toga, što pri ovom poznatom postupku upravo znatne količine vode, koje se sadrže u hidratima, moraju

da ispare, strada njegovo izvodjenje u praksi usled nemogućnosti, da jednovremeno ispuni dva međusobno suprotna uslova, naine po mogućstvu potpuno oslobađanje, od vode, hidrata siliciumove kiseline, uz ostavljanje znatne sadržine vode u aluminium oksidu: ako siliciumova kiselina bude zagrejana, dok ne postane nerastvorljiva, to i aluminium oksid neće više biti rastvorljiv u sumporastoj kiselini; ako naprotiv uslovi ispitivanja budu tako izabrani, da u aluminium oksidu ostane još prilična sadržina vode, to takodje i siliciumova kiselina prelazi ponovo u rastvor i stoga se nalazi i u konačnom produktu kao smetajuća nečistoća. Potpuno je bez vrednosti često ponavljanje ovog postupanja pošto se pomoću ovog radnog toka ne može postići ni sistematsko bogaćenje siliciumovom kiselinom, niti aluminium oksidom.

Nova metoda po ovom pronalasku ne čini nikakvu upotrebu od oslobađanja hidroksida od vode. Šta više, mešavina aluminium hidroksida i hidrata siliciumove kiseline koja je oborena pomoću zagrevanja rastvora u cilju rastavljanja aluminiuma od siliciumove kiseline sa svojom celom sadržinom vode, prvenstveno u što je moguće svežijem stanju, t. j. bez alterovanja, biva ponovo rastvorena u tečnoj sumporastoj kiselini, i to podesno uz upotrebu neznatnog viška, pri čemu i veći deo siliciumove kiseline ponovo prelazi u rastvor. Rastvor koji je izdvojen od nerastvorenog dela, biva sad pod uslovima, koji praktično isključuju odilaženje SO_2 , prvenstveno pod pritiskom, postepeno zagrevan pri sve većoj temperaturi, dok se ne uzmuti i najzad koagulisanjem ne bude izdvojen talog. Pri ispravnom izboru odnosa SO_2 koncentrisanosti prema aluminiumu sastoji se ovaj talog u daleko većem delu iz siliciumove kiseline i samo jednim malim delom aluminium hidroksida, koji pak pri hladjenju ponovo biva rastvoren dok siliciumova kiselina ostaje nerastvorena. Dakle rastvor se ostavlja, podesno, do ohladjenja, u dodiru sa talogom, da bi se tek po tome od ovoga izdvojio.

Kod ovog toka rastavljanja mnogo zavisi od toga, da višak u sumpornoj kiselini za rastvaranje sveže oborene mešavine aluminium hidroksida i hidrata siliciumove kiseline, bude pravilno izabran; kako je štetno suviše mnogo, tako je štetno i suviše malo. Ako je višak i suviše veliki, to izdvajanje siliciumove kiseline počinje tek pri suviše visokoj temperaturi, ako je pak suviše malo sumporaste kiseline, to izdvajanje počinje i suviše rano; u oba slučaja izdvajanje nije potpuno.

Ovaj proces koagulisanja može naročito

korisno i tako da se izvede, da odilaženje SO_2 , pri zagrevanju rastvora, koji je podesan na odgovarajući višak SO_2 , ne bude potpuno izbegnuto, nego da se iz rastvora, pri zagrevanju, izdvaja ograničeni deo sumporaste kiseline i za vreme hladjenja da bude ponovo dovodjen. Pod ovim se okolnostima precipituje najpre veća količina aluminium hidroksida, ali koja se pri naknadnom zasićenju ohladjenog rastvora ponovo rastvara. Ovo izganjanje i ponovo rastvaranje jednog dela sumporaste kiseline, koje ima korist, da se koagulisanje siliciumove kiseline lakše može regulisati, biva najprostije tako izvedeno, da se zagrevanje pušta da se vrši u zatvorenom sudu, čiji je prostor za gas u odnosu prema prostoru za tečnost odmeren odgovarajuće veličine; sumporni dioksid, koji odilazi pri zagrevanju, prikuplja se u gasnom prostoru i po tome biva ponovo primljen od strane rastvora, koji se hladi.

Potreba za toplotom koagulacionog procesa biva korisno umanjena izmenom toplote, time, što se pritičući rastvor prethodno zagreva toplotom ističuće tečnosti. Ako se izdvajanje siliciumove kiseline ponavlja na opisan način, to se može dospeti do aluminium oksida vrlo velike čistoće, koji je podesan za sve hemiske ciljeve. Aluminium hidroksid biva na poznat način preradjen ili u kalcinirani aluminium oksid ili u aluminiumove soli.

Skraćeni radni tok se izvodi prema sledećem: Umesto da se kisela lužina rastvora filtrira od nerastvorenog zaostatka, SO_2 biva potpuno izgonjen iz nerastavljene količine rastvora i zaostatka tako, da se talog aluminium hidroksida, baznog aluminium sulfita i hidrat siliciumove kiseline udružuje sa zaostatkom, dok gvozdje ostaje u rastvoru. Rastvor biva na pr. pomoću filtriranja rastavljen od nerastvorenog dela, posle čega se iz zaostatka filtrovanja izdvaja rastvorljivi aluminium oksid i siliciumova kiselina pomoću rastvaranja sa tečnom sumporastom kiselinom, i tako dobiveni rastvor se, u cilju rastavljanja siliciumove kiseline od aluminium oksida, postupa na gore naveden način. Ovim biva uštedjeno jedno filtriranje.

Kod opisanog postupka prisutnost sumporne kiseline i njenih soli u svima stupnjima dejstvuje škodljivo, tako, da ovim biva štetno uticano iskorišćenje. Stoga se preporučuje, da se pri izvodjenju ovog postupka preduzmu sve mere, koje su podesne, da se isključi obrazovanje sulfata. Tako izmedju ostalog ishodne materije u gvozdju, u obliku ferijedinjenja, treba da bude što je moguće siromašnije i upotrebljene vode treba da budu što je moguće slobod-

nije od vazduha. Preporučuje se dalje, da se izbegnu i katalizatori, koji potpomažu raspadanje i autooksidisanje sumpor dioksida, (kao na pr. selen, bakar itd.) i u datom slučaju da se upotrebe dodatci za stabilizovanje sumporaste kiseline, kao što su za ovaj cilj višestruko predlagani (na pr. glicerol, fenoli itd.).

Ako postoje srazmerno velike količine gvoždja, kalcijuma ili magnezijuma u ishodnom materijalu, to je podesno, da se ove primese ranije izdvoje. Druge primese, kao pesak itd., korisno je da budu uklonjene pomoću ispiranja.

Primer izvodjenja:

Opisuje se postupanje gline, koja je po žarenju na 1200° pokazivala sledeći sastav: 44,6% Al_2O_3 , 0,8% Fe_2O_3 , 0,3% TiO_2 , 54% SiO_2 . Ova glina je po kratkom zagrevanju na 500° C uz obični pritisak nekoliko minuta dugo žarena pri 700° u vakuumu od 10 mm živinog stuba. Od 100 kg ove gline ostaje po žarenju 88,5 kg. Žarena glina je fino izmlevena i zamešana sa vodom, posle čega je ova mešavina zasićena sumporastom kiselinom u autoklavu koji je obložen materijalom, koji je otporan prema kiselini, i zatim je bila za vreme od pola časa zagrevana na 170° C. Po zagrevanju je jedan deo sumporaste kiseline izgonjen iz tečnosti pomoću rasterećenja pritiska i tečnost je po tome prefiltrirana. Pomoću opreznog zagrevanja bistrog rastvora bio je najpre izdvojen jedan deo silicijumove kiseline i po tome je iz filtrata pomoću potpunog oslobodjenja rastvora od SO_2 izdvojena mešavina aluminium hidroksida, baznog aluminium sulfita i silicijumove kiseline. Sveže oboreni talog bio je u upravo dovoljnim količinama filtriran od tečne sumporaste kiseline oslobodjen i filtriran od nerastvorene silicijumove kiseline. Rastvor, koji ostaje po izganjanju suvišnog sumpor dioksida, sadržao je 6,1 gr Al_2O_3 i 9,2 gr SO_2 na litar, ali može pri upotrebi jače sumporaste kiseline, povećane temperature i u datom slučaju i povećanog pritiska, da sadrži i znatno više aluminium oksida. Brižljivo podešavanje odnosa aluminium oksida prema sumporastoj kiselini, koje je veoma važno po uspeh postupka, biva preduzeto ili na taj način, što se sirovi aluminium oksid u tačno odmerenoj količini oslobadja od sumporaste kiseline, ili što se upotrebljuje višak sumporne kiseline, i ovaj se po tome uklanja pomoću izganjanja na poznat način. Najpodesnije se postupa tako, da rastvor bude zagrejan na približno 80° C i biva potpuno oslobodjen od gasova. Iz rastvora u kojima je odnos Al_2O_3 prema SO_2 pravilno podešen, ni pri upotrebi slabog

vakuumu ne ispada nikakav aluminium oksid.

Rastvor biva sad upumpan u izmenjivač toplote sa suprotnim strujanjem, u kome se postupno zagreva tečnošću, koja otiče iz zagrejanog kotla na pritisak. Pri laganom povećanju toplote počinje rastvor pod pritiskom pare pri 120—130° da se muti uz izdvajanje pahuljica silicijumove kiseline. Ovo mućenje se postepeno povećava sa sve većom temperaturom i dostiže najzad pri 140—175° C (prema svojoj sadržini SO_2 u odnosu na sadržinu aluminium oksida) svoj maksimum. Kod suviše velikog viška u sumporastoj kiselini počinje termično raspadanje SO_2 , pre no što se još silicijumova kiselina mogla potpuno izdvojiti. Kod suviše male sadržine SO_2 izdvaja se i aluminium hidroksid usled hidrolize, u kome slučaju izdvajanje silicijumove kiseline ostaje takodje nepotpuno.

Iz izmenjivača toplote tečnost biva izvučena sa 80° C, biva oslobodjena od izdvojene silicijumove kiseline, pomoću filtriranja, i najzad, sumporasta kiselina biva po mogućnosti potpuno izgonjena i povratno dobivena.

Po ispiranju i žarenju aluminium oksid je imao sledeći sastav: 99,91% Al_2O_3 , 0,015% Fe_2O_3 i 0,07% SiO_2 . Iskorišćenje čistog aluminium oksida iznelo je 93% teoriskog iskorišćenja.

Patentni zahtevi :

1. Postupak za preradu materijala, koji sadrži supstance gline, naročito kaolina, gline ili tome sl., u aluminium oksid i njegova jedinjenja pomoću rastavljanja tečnom sumporastom kiselinom, po izvršenom žarenju (kalcinisanju), naznačen time, što materijal biva žaren ispod 900° uz održavanje odnosnih vrednosti, za temperaturu i vreme, koje su prema vrsti sirovih materija različite i koje moraju biti prethodno iznadjene pomoću prethodnih opita, i čiji je uzajamni odnos regulisan osobinom, da se rastvorljivost sadržine aluminium oksida, u tečnoj sumporastoj kiselini, pri datoj temperaturi, penje sa trajanjem zagrevanja, a pri datom trajanju se penje sa temperaturom do izvesne krajnje vrednosti, a po tome ponovo opada u oba pravca.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što se žarenje vrši u dva stupnja na taj način, što se najpre vrši zagrevanje do odavanja velikog dela konstitucione vode, i tek po tome se pri višoj temperaturi vrši žarenje do dostizanja optimalne rastvorljivosti.

3. Posupak po zahtevu 1 i 2 naznačen ti-

me, što se žarenje preduzima u vakuumu, podesno u visokom vakuumu.

4. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 3 naznačen time, što se pušta, da žarenju, pod smanjenim pritiskom, prethodi zagrevanje pri atmosferskom pritisku, da bi se jedan deo konstitucione vode izgonio pre zagrevanja u vakuumu.

5. Postupak po zahtevu 1—4 naznačen time, što se žareni materijal u odgovarajućoj raspodeli sa tečnom sumporastom kiselinom, pri povećanoj temperaturi i pri povećanom pritisku, izdvaja pri čemu se ovo ekstrahovanje podesno sprovodi pomoću uzastopnog postupanja delimičnim količinama od ukupne količine tečne sumporaste kiseline, koja je upotrebljena za ekstrakovanje.

6. Postupak po zahtevu 1—5 naznačen time, što iz kisele lužine rastvora, bez prethodnog izdvajanja nerastvorenog zaostatka, sumporasta kiselina biva potpuno izgonjena, i ukupni zaostatak po filtrivanju biva u cilju prerade ponovo dalje postupan sumporastom kiselinom.

7. Postupak za otklanjanje siliciumove kiseline iz mešavina hidrata siliciumove kiseline i aluminium hidroksida, pomoću ra-

stvaranja u sumporastoj kiselini, izdvajanja nerastvorenog dela i kasnijim zagrevanjem rastvora naznačen time, što mešavina, bez veštačkog sušenja, prvenstveno u sveže precipitovanom stanju, u tečnom sumporastoj kiselini biva rastvorena, i rastvor pod uslovima, koji praktično isključuju odlazanje SO_2 , pri postupno sve većoj temperaturi, biva zagrevan do početka mućenja i najzad koagulacije siliciumove kiseline, posle čega se rastvor podesno ostavlja, do ohlađenja, u dodiru sa talogom, i tek po tome se rastavlja od istog.

8. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 7 naznačen time, što rastvoru za vreme zagrevanja biva oduzet jedan deo SO_2 i za vreme hlađenja mu biva ponovo doveden, na pr. pomoću zagrevanja rastvora u zatvorenom sudu, čiji je gasni prostor odmeren dovoljno veliki u odnosu prema prostoru za tečnost.

9. Oblik izvođenja po zahtevu 6 i 7 naznačen time, što postupno povećanje temperature, koje je potrebno za koagulisanje siliciumove kiseline, biva izazvato na taj način, što se pridolazeći rastvor najpre prethodno zagreva pomoću sadržine toplotne kod tečnosti koja odlazi.

