

# KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (3)

IZDAN 1. APRILA 1926.



## PATENTNI SPIS BROJ 3576.

Rudolf Jakobsson, hemičar, Kägeröd, Švedska

Postupak za proizvodnju čistog aluminijskog oksida.

Prijava od 24. avgusta 1924.

Važi od 1. aprila 1925.

Nazočni se pronalazak odnosi na postupak za proizvodnju čistog aluminijskog oksida iz nečistih sirovina, koje sadrže osim aluminija, silicija, titana, željeza i kalcija, u prvom redu iz silikatima bogatih ilovača, ali i drugih ruda, koje sadrže aluminija, kao bauksit, labrador

Već se je predlagalo, da se ovakove sirovine, koje sadrže aluminija, pomoću kiselina, n. pr. sumporne kiseline, radi izlučenja kremične kiseline i titanove kiseline i prevodjenja aluminijskog oksida i drugih u materijalu sadržanih metalnih oksida u odgovarajuće soli, razluče i onda izluče rastopive soli iz nerastopljenih zaostataka i napokon da se prevodi bilo ovako ili onako aluminijska sol u aluminijski oksid uz izlučenje ostalih u rastopini sadržanih soli odn. njihovih oksida. Koliko je poznato, nije nijedna od ovih metoda do sada našla praktične uporabe u pogonu na veliko, a jasno je, da to počiva na raznovrsnim s industrijalnom proizvodnjom skupčanim poteškoćama, kao što su n. pr. preveliki gubici na uporabjenim reagencama, nemogućnost izradbe dosta trajne aparature, poteškoća proizvodnje dosta čistog aluminijskog oksida i t. d.

Nazočni se pronalazak odnosi na metodu za proizvodnju čistog aluminijskog oksida iz takovih nečistih sirovina uz uporabu sumporne kiseline kao srestvo reakcije, koja se metoda dodaje razmjerno lako i jeftino izvadjeti i koja kao konačni proizvod daje aluminijski oksid takove čistoće da je prikladan kao ishodni materijal za proizvodnju metalnog aluminija.

Bitna značka pronalaska sastoji se u načinu kako se kod reakcije dobivena rastopina sulfata prevodi u bezvodni sulfat i oksid, te nadalje u načinu, kako se aluminijski oksid oslobodja od željeza kako je niže tačnije opisano

Potpuna se metoda shodno provadja slijedećim načinom

Sirovi se materijal najpre slabo prži, da se odstrani njegova eventualna sadržina kristalne vode i ukloni njegovo koloidno stanje, nakon čega se materijal fino upraši, ako nije već bio u obliku praha. Zatim se materijal u autoklavu s vrelom sumpornom kiselinom pod pritiskom podvrgne reakciji, usled čega se razluče silicij, titan i kalcij u netopivoj formi kao  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{CaO}$  dok se sulfat od Al, K, Mg i Fe rastope. Koncentracija se sumporne kiseline shodno uzme tako da se dobije neposredno vodeni sulfat sa 10 do 18 H. O. Doklegod je rastopina vrela, ostaje tekuća pa se u tom stanju odvaja od nerastopljenih ostataka centrifugiranjem ili filtracijom i ispiranjem s vrelom vodom. Kada se upotrebljava slabija kiselina, onda se od nerastopljenih dijelova razlučena rastopina najprije toliko uparuje, da se zaostala voda daje potpuno vezati kao kristalna voda.

Opisanim načinom dobivena koncentrirana rastopina sulfata onda se rashladi pri čem se stvrdne u tvrdu masu, čija je sadržina vode potpuno vezana kao kristalna voda. Ova se masa usitni i proseje, pri čem se najsitnija zrna odijele i rastope u sulfatovoj rastopi-

ni, koja se dobiva kod slijedeće reakcije. Krupna zrna sulfata onda se tako u vakuumu ugriju, da kristalna voda sasvim izađe, a da se sulfat opet ne rastali. Kod ovog odstranjenja vode zadrže zrna svoj oblik i kao rezultat dobiva se vanredno porozan bezvodni sulfat.

Ovaj se porozni sulfat onda poznatim na činom žarenjem pod postepeno povišenom temperaturom na 700° do 800° C rastvara, pri čem se dobiva aluminijski oksid u obliku poroznih zrna, koji sadrži željeznog oksida i mješavina od  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  i  $\text{O}_2$  koji se plinovi ulove i poznatim načinom opet pretvore u sumpornu kiselinu, koja služi za reakciju na dalje količine sirovog materijala. Prema tomu se sumporna kiselina kod fabrikacije podržava u opticaju, pa se samo neizbježivi gubici imadu nadomještavati svježom sumpornom kiselinom.

Dobiven aluminijski oksid sa sadržinom željeznog oksida imade kraj svoje poroznosti velik mehaničku čvrstoću, tako da nema većih gubitaka usljed rasprašivanja. Radi svoje poroznosti lako je propustan za plinove, što je vrlo važno za slijedeće operacije, kojima je svrha ukлонjenje željeza.

Radi ukлонjenja željeza shodno se željezni oksid najprije reducira, što se može zbiti reduciraćim plinovima, vodikom, ugljičnim oksidom ili plinovitim ugljikovodikom ili pomoću kojega metala, koji imade veći afinitet prema kisiku nego prema željezu i čiji oksid ne djeluje štetno na aluminijski oksid. Praktično može kao takav metal da dodje u obzir samo aluminij. Kod ove reakcije zadrži aluminijski oksid svoju poroznu strukturu, jer se reakcija zbiva kraj temperature, koja leži daleko ispod tališta aluminijskog oksida. Iza redukcije izdestilira se željezo pomoću klornog plina kod temperature od preko 800° C, pri čem izlazi željezo kao plinoviti željezni klorid. Da se zbude potpuno ukлонjenje željeza, treba da uporabljeni klor bude sasvim slobodan od kisika, jer željezo kod odnosne temperature imade veći afinitet prema kisiku nego prema kloru. Kod tehničke izvedbe postupaka gotovo je ali nemoguće, da se zrak i vodena para posve uklone, pa se usljed možda nazočnog kisika i vodene pare prouzrokovani nedostatak prema pronalasku uklanja tako, da se neznatna količina metalnog aluminija dovede u reakciju s vrućim klorovim plinom, tako da se stvara plinoviti aluminijski klorid, koji se mješa s klornim plinom, ili se pak neznatna količina bezvodnog aluminijskog klorida u plinovitom obliku doda klornom plinu. Aluminijski klorid, koji prati klorni plin, reagira odmah sa možda nastalim željeznim oksidom stvarajući aluminijski oksid i željezni klorid, koji se potonji raspline. Budući da se ova reakcija zbiva kvantitativno, dotječe količini ki-

sika ekvivalentna količina aluminijuma odn. aluminijskog klorida ili mali višak.

Istjerani željezni klorid izgori se pomoću zraka ili čistoga kisika, pri čem se dobiva željezni oksid i slobodni klor. I ova se reakcija zbiva kvantitativno, pa stoga dotječe tako neznatni pretičak kisika, kako se u praksi dađe prevesti. Dobiveni se klor dađe opet upotrebiti tako da se kod kontinuiranog postupka moraju nadomještavati samo neznatni neizbježivi gubici dovodom svježega klora.

Namjesto klorovog plina može se za istjeranje željeza uzeti i klorovodik, prost od vode ili kisika, s neznatnim dometkom aluminijskoga klorida i mjesto dometka aluminijskoga klorida klornom plinu odn. klorovodiku, može se reakcija provodjati u nazočnosti ugljika ili klorida koje druge tvari tvari aluminija koji imade jači afinitet prema kisiku nego prema kloru n. pr. ugljični tetraklorid, kromov klorid ili cinkov klorid.

Kada je u aluminijskom kloridu, koji sadrži željeznog oksida, sadržina željeza neznatna, može se, mjesto da se najprije reducira željezni oksid i onda istjera željezo pomoću klora, raditi isključivo s aluminijskim kloridom u plinovitom obliku, koji onda reagira izravno sa željeznim oksidom stvarajući aluminijski oksid i željezni klorid, koji se potonji raspline. Proces se tim ujednostavljuje, ali se potrošak aluminijskog klorida odn. metalnog aluminija za proizvodnju aluminijskog klorida povećaje.

Tehničke prednosti opisanog procesa prema prije predlaganim sličnim procesima uvjetovane su u jednu ruku tim, da se odstranjivanje željeza poduzima kao zadnja operacija, pa se stoga mogu sve predjašnje operacije provodjati u željeznim aparatima, a da se kakvoća gotovog proizvoda usljed onečišćenja sa željezom iz aparature ne oštećuje, a u drugu ruku tim, što se proizvod prije odstranjivanja željeza pretvara u vanredno poroznu formu, koja dopušta brzu difuziju za istjeranje željeza uporabljenih plinovitih reagencija unutra kroz cijelu masu i primjereno brzo izlaženje kod reakcije nastalog željeznog klorida van, usljed čega je proces čišćenja u pogonu na veliko izvediv na zadovoljstvo u tehnički uporabivom vremenu.

#### PATENTNI ZAHTEVI:

1) Postupak za proizvodnju aluminijskoga oksida pomoću reakcije aluminija sadržavajućih sirovina sumpornom kiselinom i istjeranja sumporne kiseline iz nastalih rastopivih sulfata grijanjem naznačen tim, što se reakcija preduzima s vrućom sumpornom kiselinom takove koncentracije, da se sadržina vode od nerastopljenog materijala razlučene rastopine

Kod ohladjivanja rastopine veže kao kristalna voda i da se onda kristalna voda grijanjem proizvoda u vakuumu isparuje, a da se sulfati opet ne rastale, čime se dobiva bezvodni ili praktično bezvodni sulfat velike poroznosti, koji se onda radi istjeranja sumporne kiseline žari, usled čega se kao konačni proizvod dobivaju oksidi sa primjereno visokom poroznosti.

2) Promjena postupka prema zahtjevu 1, naznačena tim, što se reakcija sirovog materijala, koji sadrži aluminijskog oksida, obavlja razrijeđenom sumpornom kiselinom i da se od nerastopljenih ostataka razlučena rastopina toliko isparuje, da se zaostala sadržina vode kod ishladjivanja od nerastopljenog materijala razlučene rastopine veže kao kristalna voda.

3) Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, što se kod žarenja dobiveni porozni aluminijski oksid koji sadrži željeznog oksida, oslobadja od željeza redukcijom željeznog oksida u metalno željezo i iza toga slijedećim grijanjem u struji klornoga plina u nazočnosti aluminijskog klorida, pri čem se željezo

kao željezni klorid raspline.

4) Promjena postupka prema zahtjevu 3, naznačena tim, što se željezo u kod žarenja dobivenom poroznom aluminijskom oksidu, koji sadrži željeznog oksida, reducira najprije u metalno željezo i onda oslobadja od željeza grijanjem proizvoda u struji klorovodika slobodnog od vode i kisika, a u nazočnosti aluminijskog klorida.

5) Postupak prema zahtjevu 3 ili 4 naznačen tim, što se mjesto aluminijskog klorida uzima ugljen ili klorid koje druge tvari mjesto aluminijskog oksida, koja imade veći afinitet prema kisiku nego prema kloru, n. pr. ugljični tetraklorid, kromov klorid ili cinkov klorid.

6) Postupak prema zahtjevu 1) naznačen tim, što se kod žarenja dobiveni porozni aluminijski oksid, koji sadrži željeznog oksida, ugrije u nazočnosti samo od aluminijskog klorida pri čem aluminijski klorid reagira sa željeznim oksidom u svrhu stvaranja aluminijskog oksida i željeznog klorida, koji se potom raspline.

