



PATENTNI SPIS BR. 5489.

Ing. Rudolf Jacobsson, Kågeröd, Švedska.

Postupak za rastvorbu sirovina, koje sadrže aluminijsku, pomoću sumporne kiseline ili kiselih sulfata.

Prijava od 5. aprila 1927.

Važi od 1. novembra 1927.

Pravo prvenstva od 6. aprila 1926. (Švedska).

Kod rastvorbe materijala, koji sadrže aluminijsku, kao bauksita, gline i glinenih silikata pomoću sumporne kiseline postupalo se je dosele općenito tako, da se je materijal, koji sadrži aluminijsku, malo po malo unašao u stanovitu količinu sumporne kiseline, sve dok sumporna kiselina nije bila u bitnosti zasićena. Predlagao se je i obratni postupak, prema kojem se sumporna kiselina malo po malo pušta na stanovitu količinu materijala, koji sadrži aluminijsku, koji se je potonji prije toga izmiješao s vodom. U oba se je slučaja radilo u otvorenom aparatu pri atmosferskom tlaku, pa je usljed toga temperatura reakcije iznašala najviše 110 do 120° C. Reakcija se pri tom obavlja razmjerno sporo i veliki procenat aluminiskog oksida ostaje nerastopljen, a uz to se kretnična kiselina razlučuje u formi, u kojoj se daje teško destilirati, pa usljed toga dobitak aluminiskoga sulfata slabo zadovoljuje. Pokusi, da se reakcija provede u zatvorenom aparatu, izjalovili su se usljed poteškoće vladati nad tečajem reakcije i usljed velike pogibelji eksplozije, koja nastaje kod prebrze reakcije.

Pronalazak se odnosi na postupak za stvaranje sirovina, koje sadrže aluminijsku, pomoću sumporne kiseline ili kiselih sulfata u zatvorenom aparatu ili autoklavu, koji postupak omogućuje postizavanje praktično potpunog rastvaranja i mnogostruko povećanoga kapaciteta aparature usljed mnogostruko povećane brzine reakcije prema do-

sele vršenim postupcima, a da ne nastaje opasnost eksplozije. Postupak u smislu pronalaska provadja se ili tako, da se i materijal, koji sadrži aluminijsku u obliku mulja i ugljična kiselina odn. rastopina kiseloga sulfata malo po malo i pod tlakom upuštaju u autoklav, ili pak tako, da se materijal, koji sadrži aluminijsku, u obliku mulja ili pak sumporna kiselina odn. rastopina kiselog sulfata malo po malo upuštava u autoklav, koji stoji pod tlakom, a koji je već prije bio snabdjeven sumpornom kiselinom (ili rastopinom kiselog sulfata) odn. sa sirovinom, koja sadrži aluminijsku. Materijal, odn. materijali, koji se malo po malo upuštaju u autoklave, mogu se tlačiti u autoklav pomoću tlačne sisaljke ili mogu iz posude, koja stoji pod tlakom, nezavisno od tlaka, koji vlada u autoklavu, teći dolje. Usljed toga, što se jedan ili oba materijala reakcije malo po malo upuštaju u autoklave, može se lako vladati i nad tlakom i nad temperaturom i time isključiti svaka opasnost eksplozije. Da se spriječi stvaranje većih količina plinova, koji se ne dadu kondenzirati, u autoklavu, shodno je, da se materijal, koji sadrži aluminijsku, unaprijed pomiješa s većom ili manjom količinom kiseline, čime se istjera ugljična kiselina, sumporovodik i t. d., prije nego što materijal dodje u autoklav. U autoklav podržaje se shodno temperatura od jedno 185° C ili više, usljed čega se kretnična kiselina sirovine izlučuje u krutoj, velikozrnatost formi tako, da se daje lako razlu-

čiti od rastopine. Rastvorba se daje shodno udesiti tako, da se dobiva kontinuirani pogon, tim da se nastali produkti reakcije, iza kako se je s reakcijom otpočelo, malo po malo ili u zgodnim medjuvremenima, otpuštaju, dok se istodobno upuštaju u autoklave potrebne količine materijala, koji sadrži aluminija i sumporna kiselina odn. kiseli sulfat za podržavanje neprekinutog procesa. Ukupna sadržina vode u autoklave upuštanij materijala odmjeruje se shodno tako, da proizvodjana rastopina sulfata sadrži najviše 18 molekula vode na 1 molekul sulfata.

Kada se počimlje s postupanjem, može se postupati prema plikama. Može se primjerice početi s većom ili manjom količinom sumporne kiseline u autoklavu i malo po malo upumpati u nju sirovina, koja sadrži aluminija, napojena s vodom ili rastopinom aluminiskoga sulfata (ispirna voda od predjašnje operacije), ili pak može se već na početku imati u atoklavu neznatna količina vode ili rastopine aluminiskog sulfata, pa malo po malo upuštati u autoklav sumporna kiselina i naplava sirovine, koja sadrži aluminija, u vodi ili u rastopini aluminiskoga sulfata. Kada se i sumporna kiselina i sirovina, koja sadrži aluminija, upuštaju malo po malo u autoklav, mogu se eventualno izvan autoklava pomiješati skupa, iza čega se ovako sačinjena mješavina upuštava u autoklav prije, nego što je u njem počela reakcija u višem stepenu. Moguće je i to, da se najprije imade u autoklavu vodena naplava sirovine, koja sadrži aluminija, i da se potrebna sumporna kiselina malo po malo upuštava u autoklav.

Reakcijom se počimlje ili tako, da se masa, koja se nalazi u autoklavu, uzima ishodno vruća, dok se materijal, koji se upuštava malo po malo može predgrijati ili uzeti hladan, ili pako može masa, koja se ishodno nalazi u autoklavu, biti hladna, a materijal, koji se iz vana upuštava, unaprijed dostatno predgrijan. Ako se uzima koncentrirana sumporna kiselina, može već njezino razrjeđenje po vodi, koja se nalazi u autoklavu, odn. po sadržini vode u upuštanju sirovini, koja sadrži aluminij, prouzrokovati porast temperature, koja dostaje za brzi početak reakcije. Ako se radi s razrijeđenom sumpornom kiselinom i kojim aluminiskim spojem, koji već kod niske temperature sa sumpornom kiselinom snažno reagira, ili ako se mjesto sumporne kiseline uzima rastopina kiseloga sulfata od kalija, natrija ili amonija, nije potrebno predgrijavanje.

Kada je reakcija u autoklavu otpočela, raste u autoklavu brzo temperatura i tlak i shodno je, da se pusti, da se temperatura digne na 185° C ili više, već prema odgovarajućem tlaku od jedno 10 atmosfera ili

više, i ova se temperatura odn. ovaj tlak za cijelog trajanja procesa regulacijom u jedinici vremena upuštane količine materijala za reakciju ili otpuštanjem pare odn. pare i plinova regulira u onoj mjeri, u kojoj je potrebno, da se zapriječi, da se tlak ne bi preveć podigao. Naplava fino razdijeljene sirovine, koja sadrži aluminija, u vodi ili rastopini aluminiskoga sulfata odn. u sumpornoj kiselini i postepeno upuštanje ove naplave imade i taj učinak, da se sprječava stvaranje grudava, koje bi sprječavalo ili zatezalo posvemašnje provedenje reakcije, a time se postizava, da se 90% ili više aluminiskoga oksida iz sirovine prevodi u sulfat

Razlučena kremična kiselina dobiva se u velikozrnatij formi i tako, da se daje lako filtrirati, ako se sadržina autoklava podržava stalno neutralnom ili slabo kiselom, t. j. ako se sumporna kiselina upuštava malo po malo i uzima od prilike u ekvivalentnim količinama prema materijalu, koji se obrađuje. Od velike važnosti za izlučivanje kremične kiseline u formi, da se daje lako filtrirati, je i to, da se podržaje što moguće viša temperatura reakcije (jedno 185° C ili više).

Kada je autoklav s upuštenim materijalom napunjen i reakcija dovršena, ispusti se sadržaj, dok rastopina još ima temperaturu od najmanje 120° C, jer je rastopina sulfata onda još lako tekuća, pa se stoga daje od kremične kiseline i ostalih nerastopljenih ostataka filtracijom ili finim načinom lahko razlučiti. Odfiltrirana topla rastopina pušta se onda ohladnjiti, pri čem se skrutne u krutu masu ili se pako najprije rashladi do temperature, koja je samo nešto viša od temperature skrutnjivanja, nakon čega se rastopina u kapljicama razdjeljuje u prostoru za hladjenje, pri čem se kapljice odmah skrutnu i padaju na pod kao zrna poput šprije.

Rastvaranje može se tim načiniti sasvim neprekidnim, da se sumporna kiselina odn. kiseli sulfat i naplavljena sirovina, koja sadrži aluminij, neprekidno upuštava u autoklav i istodobno ili u primjernim medjuvremenima tvorena rastopina i nerastopljeni ostatci otpuštaju. Ovaki kontinuirani postupak omogućuje takodjer, da se rastopina sulfata od najvećeg dijela narastopljenog materijala kontinuirano razlučuje. U tu se svrhu produkti reakcije pod u glavnom nepromijenjenim tlakom otpuštaju kroz zatvorenu posudu takove veličine, da nerastopljeni materijal ima prilike, da padne na dno. Iz ove posude teče sulfat gore napolje, dok se nerastopljene tvari uz neznatnu količinu sulfata otpuštaju dolje. Kada rastopina, koja odtiče gore, ne bi bila dosta jasna, može se neposredno propuštati kroz prikladni filter.

Kod ovog razlučivanja rastopine od nerastopljenog materijal podržava se temperatura tako visokom, da rastopina sulfata ostaje lako tekuća.

Sulfat, koji kod jednog ili drugog postupka za razlučenje sulfatne rastopine od nerastopljenog materijala zaostaje, izvuče se poznatim načinom ispiranjem, nakon čega se ispirna voda shodno upotrebljuje u daljnjem tečaju postupka.

Primjer 1. Lako pečena, fino istučena glina sa jedno 40% Al_2O_3 izmiješa sa vodom u omjeru 190 kg. gline na 100 kg. vode, čim se dobiva glineni mulj sa specifičnom težinom od 1.8. Za rastvorbu uzima se sumporna kiselina sa specifičnom težinom od 1.67. Glineni mulj i sumporna kiselina upuštaju se kontinuirano u s nutarnjim olovnim plaštem providjeni autoklav s volumenom od jedno 1.5 m³. s brzinom od 16 litara svakoga materijala na minutu, a temperatura u autoklavu podržava se na jedno 190 do 200°C, odgovarajući tlaku pare od 10 do 11 atmosfera. Usljed doticaja s vrelom rastopinom u autoklavu dolazi upušteni materijal neposredno na temperaturu reakcije i reakcija rastvorbe biva brzo i tako savršeno, da se jedno 95% aluminiskog oksida rastopi. Rastvoreni materijal odpušta se kontinuirano ili periodički i rastopina sulfata odlučuje se od nerastopljenog materijala filtracijom, dok je temperatura još tako visoka, da je rastopina lako tekuća. Filtrirani se sulfat skrutne kod ohladnjenja sa 15 do 18 molekula kristalne vode. Produkcija ovakvog sulfata iznaša jedno 2800 kg. na sat.

Primjer 2. Autoklav od jedno 1.5 m³ volumena snabdjene se sa 480 litara sumporne kiseline sa specifičnom težinom od 1.67 i temperaturom od jedno 100°C. 574 kg. lahko pečene pulverisirane gline sa 40% Al_2O_3 pomiješa se sa 300 kg. vode, čime se dobiva jedno 480 litara glinenog mulja sa specifičnom težinom od 1.8. Ovaj se glineni mulj upuštava u autoklav brzinom od 16 litara u minuti. Reakcija između sumporne kiseline i gline počinje odmah, te brzo povisuje temperaturu u autoklavu na 190 do 200°C i tlak na jedno 10 do 11 atmosvera, a u tim se prilikama u glavnom zbiva rastvorba. Kada bi temperatura i pritisak pokazivali tendenciju, da se dignu iznad navedenih vrijednosti, onda se reducira upuštanje glinenog mulja ili se iz autoklava ispusti potrebna količina pare. Reakcija je neposredno

po dovršenom upuštanju glinenoga mulja dokončana, a na to se sadržaj ispusti iz autoklava i aluminiski sulfat filtracijom razluči od nerastopljenog materijala, prije nego što je rastopina toliko ohladnila, da se skrutne.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za rastvorbu materijala, koji sadrže aluminijske, pomoću sumporne kiseline ili kiselih sulfata, naznačen tim, da se rastvorba zbiva u autoklavu pod pritiskom i da se kako materijal, koji sadrži aluminij u naplavljenom stanju, tako i sumporna kiselina odn. rastopina kiselog sulfata upuštaju malo po malo u odredjenim količinama u pod pritiskom stojeći autoklav.

2. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se jedan od materijala za reakciju upuštava malo po malo u odredjenim količinama u autoklav, koji je već unaprijed bio snabdjeven s drugim materijalom za reakciju i koji stoji pod pritiskom.

3. Postupak prema zahtjevu 1 i 2, naznačen tim, da se materijal, koji sadrži aluminij, u fino usitnjenom stanju naplavi u vodi (odn. u ispirnoj vodi od predjašne operacije, koja sadrži sulfata) i u naplavljenom stanju malo po malo u odredjenim količinama pod pritiskom upuštava u već prije sa sumpornom kiselinom odn. rastopinom kiseloga sulfata snabdjeveni autoklave.

4. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se fino usitnjeni materijal, koji sadrži aluminijske, pomiješa izvan autoklava sa sumpornom kiselinom odn. kiselim sulfatom, iza čega se ovako dobivena mješavina, prije nego što je u njoj počela u bitnoj mjeri reakcija, malo po malo i s reguliranom brzinom upuštava u pod pritiskom stojeći autoklave.

5. Postupak prema zahtjevu 1 do 4, naznačen tim, da se reakcija provadja u autoklavu kod temperature od 185°C ili više.

6. Postupak prema zahtjevu 1 ili 3, naznačen tim, da se u autoklavu nastali produkti reakcije kontinuirano ili periodički ispuštaju, dočim se istodobno za kontinuirani tečaj postupka potrebna količina sirovine, koja sadrži aluminijske i sumporne kiseline odn. kiseloga sulfata upuštava u autoklav.

7. Postupak prema zahtjevu 1—6, naznačen tim, da se kod reakcije dobivena rastopina sulfata od izlučene kremične kiseline i drugih netopivih ostataka razlučuje, dok temperatura još iznosi 120°C ili više.

