

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

KLASA 1



INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 1. APRILA 1925.

PATENTNI SPIS BR. 2710.

Edgar Arthur Ashcroft, inžinjer, London.

Postupak pri izradi ruda, cinkano-olovnih sulfida, olovnog kamena i sl.

Prijava od 2. jula 1923.

Važi od 1. februara 1924.

Pravo prvenstva od 2. juna 1923. (Engleska).

Postupak se sastoji u poboljšanjima kod izradbe rudača cinkano-olovnih sulfida, koncentrata, olovnog kamena, oksidiranih ili sulfatiziranih rudača i sličnih materijala, koji sadrže kovina sa bitnim količinama cinka, olova, željeza i neznatnim količinama drugih kovina, a daju, ako se slijedećim načinom hloriraju i izradjuju, za elektrolizu prikladnu talnu cinkanog hlorida ili cinkanog i olovnog hlorida.

Predmetom je pronalaska uspješan i ekonomičan postupak za izlučenje i dobivanje cinka i drugih kovinskih proizvoda, a ako se želi, i sumpora, iz takovih materijala. Daljni je predmet pronalaska poboljšani postupak, da se iz sirovih kovinskih hlorida dobije čista, za elektrolizu prikladna taljevina cinkanog hlorida ili hlorida cinka i olova.

Prema pronalasku najprije se ishodni materijal, koji sadrži metal, kod primjerene topline, hlorira, tako, da nastaje taljena mješavina kovinskih hlorida, pri čem se, ako se to želi, dobiva oslobodjeni sumpor ili sumporni dioxyd; na taljenu se mješavinu postupa s toliko kovinskog cinka, da se željezo s celokupnim ili jednim dijelom olova i neznatnijim sastavinama u obliku nerastaljene zrnaste legure izluči. Ova se legura od taljevine odvodi, a očišćena taljevina u rastaljenom stanju (najbolje pri temperaturi od jedno 400—450° C.) elektrolizira, da se iz nje dobije kovina ili kovine. Hlor, koji se kod elektrolize oslobadja, uzima se za novu uporabu. Naj-

bolje se elektroliza provadja u spravi za elektroliziranje, opisanoj u patentu broj 2298.

Hloriranje ishodnog materijala, koji sadrži metala, dade se već, prema njegovoj naravi provesti bilo pomoću hlor, bilo pomoću sumpornog hlorida u konverteru pri temperaturi od jedno 600—700° C. već poznatim načinom.

Kod oksidiranih ili sulfatiziranih rudača, uzima se hlor i tu se shodno ova rudača prije postupanja u konverteru pomiješa s dostatnom količinom ugljena, da se osigura odstranjenje svega kiseonika, koji se već ne istjera u spoju sa sumporom kao sumporni dioxyd. U materijalu za postupanje za konverter možda zadržati arsen, antimon ili kalaj istjera se u obliku hlorida, koji se može, ako se želi, kondenzirati i spraviti.

Postupak sa dobivenim rastaljenim hloridima sa cinkom provadja se najbolje kod temperature od jedno 400—500° C, tako, da se cink u rastaljenom ili zrnatom stanju polagano i u takovim količinama umješa u talinu, koje dostaju, da se izluči željezo skupa sa sveukupnim ili potrebnim dijelom olova i sve ili jedan dio od možda nazočnog srebra ili bakra. U tim se prilikama željezo, olovo i drugi metali obore u obliku zrnaste, kod navedene temperature netaljive legure, koja se legura kroz talinu brzo staloži i radi svojih osobitih fizikalnih svojstava pruža kod rastavljanja od taline i kod slijedećeg po-

stupka drugih prednosti. Svojstva ovakovih legura kolebaju do stanovitog stupnja gledom na njihov sastav, pa se izlučenjem upravlja najbolje tako, da razmjer željeza prema olovu u leguri dolazi unutar granica od jednog dijela željeza prema tri dijela olova; izvrsna se legura dobiva od približno jednakih dijelova olova i željeza.

Očišćena taljevina daje se od oborene zrnate legure rastaviti staloženjem i dekantiranjem ili drugim načinom, pa je onda uporabiva za elektrolizu. Zrnata legura može se radi odstranjenja rastopivih hlorida ispirati s vodom i taliti, da se dobiju, olovo, srebro i druge kovinske sastavine.

Elektroliza očišćene taljevine daje se provesti u jednom radnom činu ili, što treba pretpostavljati, frakcionirano. U potonjem se slučaju može, kada se pomoću cinka praktično cijelo olovo izlučeno, prvi odsjek načiniti onda, kada se je postigao srazmjerno nečisti stupanj cinka, koji sadrži u talini nazočne neznatne količine olova, bakra i drugih onečišćenja, postignut kao oborina, a iza toga se obori cinak vanredno visokog stupnja čistoće. Kada očišćena talina sadržaje znatan dio olovnog hlorida, mogu slijedeći odsjeci sastojati iz frakcija, od kojih sadržaje prva, olova, srebra i onečišćenja, druga čisto olovo, treća leguru od olova i cinka, a četvrta čisti cink. Najbolje je, da se pri temperaturi od jedno 400—450° C radi u svima stadijama, koja slijede iza hloriranja onda, kada se postupa na rastaljeni cink hlorid, jer se našlo, da taline kod održavanja dosta tekućeg stanja i reakcije potrebnim načinom, ne razvijaju dim, kada se izlažu atmosferi. Može se dakle s njima raditi slobodno na zraku, te ne oštećuju željezo ni čelik. Prema tomu se u tim prilikama daju upotrebljavati željezne ili čelične posude i sprave za miješanje i to trajno, a ni taljevine se ne onečišćuju.

Primjer:

Postupak prema pronalasku naročito je podesan za postupanje na rudače i sl. u kojima je cink prevladajuća kovina, n. pr. za postupanje na u trgovini pod imenom „cinkani koncentrat“ poznati produkt, koji se dobija iz cinkano-olovne-sulfidne rudače, a sastoji se u glavnom od kovinskih sulfida. Tipična je sastavina takovih koncentrata slijedeća: cinak 47.7, olovo 7.5, željezo 8.7, sumpor 26.1, srebro 0.043 i bakar 0.4 postotaka. Ostatak je zgura i sl.

Ovaj se ishodni materijal pomoću hloru u konverteru kod jedno 600—700° C poznatim načinom hlorira i u formi plina

istjerani sumpor kondenzira i spravlja. Rastaljena mješavina kovinskih hlorida unaša se iz konvertera u posudu za izlučbu, pa se u talinu kod jedno 400—450° C polagano umeće kovinski cink u rastaljenom ili zrnatom stanju u takovim količinama, koje upravo dotječu, da se izluči željezo i olovo skupa sa cijelim ili jednim dijelom srebra i bakra. Kada se je zrnata, nerastaljena slitina staložila, odlije se nad njom plivajući cinkani hlorid, pa se kod temperature od 400—450° C u višestaničnoj spravi za elektroliziranje radi dobivanja cinka elektrolizira. Zrnata se legura ispere s malom količinom vode, da se odstrani zaostali cinkani hlorid, pa je onda prikladna, da se rastali radi dobivanja olova, srebra i drugih u njoj sadržanih kovina. Hlor, koji se za elektrolize oslobadja, upotrebljava se u optoku za hloriranje daljnjih količina koncentrata.

Na temelju nacrtu, koji shematično prikazuje aparaturu, prikazaće se primjer izvedbe postupka uz brojčane podatke (dodane u zaporkama) uporabljenih i proizvedenih količina pojedinih tvari.

Predspomenuti ishodni materijal (100 t) hlorira se pomoću hloru (66.3 t) u konverteru A pri 600—700° C poznatim načinom i u obliku plina istjerani sumpor (26.1 t) kondenzira se i dobiva u kondenzatoru A². Rastaljena mješavina kovinskih hlorida (162.4 t) unaša se iz konvertera A u posudu za izlučenje B, pa se u talinu pri 400—450° C polagano umeće kovinski cink u rastaljenom ili zrnatom stanju u takovim količinama (13.5 t), koje upravo dotječu, da se izluči željezo i olovo skupa sa cijelim ili jednim dijelom srebra i bakra. Kada se je zrnata, nerastaljena legura staložila, odlije se nad njom plivajući cinkhlorid (175.9 t), očisti i očišćena količina (124.6 t) pri temperaturi od 400—450° C u višestaničnoj spravi za elektroliziranje C radi dobivanja cinka elektrolizira. Od dobivenog čistog cinka odstrani se jedan dio (46.3 t), a preostali se dio (13.5 t), kako je prije spomenuto vodi nazad k posudi za izlučivanje B. Zrnata se legura (23.4 t) s malom količinom vode pere, radi odstranjenja zaostalog cinkhlorida u posudi B¹ pa je onda u prikladnom stanju da se za dobivanje olova (7.35 t), srebra (39 kg.) i drugih sadržanih kovina n. pr. željeza (8.7 t) mangana i t. d. tali. Hlor, koji se oslobadja za vreme elektrolize (64.8 t) izvuče se iz sprave za elektroliziranje pomoću sisaljke C¹, pa se onda uporabluje u kružnom optoku za hloriranje daljnjih količina koncentrata u konverteru A. Sisaljke C¹ dopremaju do potrebe za izravnanje neizbeživih gubitaka,

potrebne količine hlora, (1.5 t) iz drugih vrela dobivene, u konverter A.

Naročito se plinoviti sumpor, koji se za vreme hloriranja istjera iz koncentrata, u kondenzatoru A² na površini jake rastopine cinkhlorida kondenzira, koja imade specifičnu težinu 2.2, a podržava se na temperaturi od 130° C. Svi metalni hloridi (5 t), koji se sa sumporom predestiliraju, (naročito cinkhlorid) rastapaju se u rastopini, dok kondenzirani sumpor zaostaje kao na površini plivajuća naslaga, pa se periodično ili neprestano odstranjuje. S vremena na vreme otaču se dijelovi koncentrirane rastopine sirovog cinkhlorida (ukupno jedno 30 t) iz kondenzatora i namještavaju se nešto slabijom rastopinom cinkhlorida (25 t), koja se dobija pri pranju zrnate legure u praoniku B¹, kako je prije opisano, od koje se je odlio rastaljeni cinkhlorid. Iz koncentratora otakane količine koncentrirane rastopine sirovog cinkhlorida, miješaju se u spravi za sušenje i miješanje A¹ sa koncentratima, prije nego što se ovi umetnu u konverter A i nastala se kaša suši grijanjem na 150° C u ovoj spravi za miješanje A¹. Sva se voda, a da ne nastupi raspadanje cinkhlorida, brzo istjera, pa se dobija zrnati produkt (130 t) bez prašine, koji je vrlo prikladan za hloriranje u konverteru. Na zrnatoj leguri zaostala i iza dekantiranja isprana količina cinkhlorida znatna je, ali nije izgubljena, jer se putem preko sumpornog kondenzatora A² i sprave za sušenje A¹ vraća u konverter te doista neprestano kruži u postupku. Ovaj se postupak oko izradbe sirovog cinkhlorida tim, da se pomiješa s napunom rudače i sl. i sušenjem mješavine pri umjerenoj temperaturi uz proizvodjanje suhog, besprašnog i zrnatog materijala, koji je prikladan za hloriranje u konverteru, daje s velikom probiti upotrijebiti u mnogim slučajevima, gdje treba dobiti sirovi cinkhlorid ili njegova rastopina.

Kod ishodnog materijala, koji sadržaje znatno veću količinu olova, nego što ga imade u predspomenutim cinkanim koncentratima daje se postupak u slučaju, da imade dosta cinka, provesti jednako, kao što je u prije opisanom primjeru razjašnjeno. Kod većih količina olova može da bude shodno, da se kod razlučbe zrnate legure od željeza i olova upotrijebi količina cinka, koja dotječe, da se razluči sa no dio olova, pa se onda očišćena talina, koja sadržaje i cinkhlorida i olova, može kao cjelina — za dobivanje jedne legure — ili frakcionirano elektrolizirati. U potonjem slučaju, mogu odsjeci da se sastoje iz stanovitog broja frakcija, kako

je prije opisano. Razmjer željeza, bakra i drugih neznatnih sastavina u talini, koja se unaša u spravu za elektroliziranje, dobro je, da ne prekorači 0.1% od svake sastavine.

Pronašlo se, da manganhlorid, ako ga imade u talini 1—5%, povoljno utječe za elektrolize, jer očevidno ima tendenciju, da drži olovni i cinkhlorid neutralnima da spriječi stvaranje bazisnih spojeva. Stoga se mogu, ako u postupanim materijalima već nijesu sadržani, dodati neznatne količine mangana u bilo kakovom prikladnom obliku i u kojem zgodnom stadiju postupka.

Prema jednom obliku izvedbe pronalaska hlorira se ishodni materijal (i to drugi nego oksidisana ili sulfurizirana rudača) pomoću hlornog sumpora kod srazmjerno niske temperature, pa se cijeli produkt, koji sadrži zaostatak od sumpora i hlornog sumpora, unese u rastaljeni cinkhlorid kod jedno 400—450° C. Rezultirajuća-sulfohlorid-talina može se onda obraditi s kovinskim cinkom, da se izluči olovo i željezo u obliku prije spomenute zrnate, netaljene slitine, pri čem zaostaje za elektrolizu prikladna talina.

U tom slučaju sadrži plinoviti, za elektrolize dobiveni produkt i hlora i hlornog sumpora. Može se ali sulfohlorid-talinu ugrijati i na jedno 600—700° C. n. pr. tim, da se umetne u prije priredjenu talinu, koja se podržaje u toj temperaturi. Nastaje ekzotermična reakcija i sumpor predestilira, te ostaje čista talina hlorida, koja se iza izlučbe olova i željeza pomoću cinka podvrgava elektrolizi.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu materijala, koji sadrže kovine i to cinak uz olovo, željezo i neznatnije količine drugih kovina, kao rudače cinkano-olovnog sulfida, koncentrata, olovnog kamena i sl., naznačen tim, što se ovi materijali hloriraju i što se onda na pri tom nastalu talinu hlorida postupa s dostatnim količinama kovnoga cinka, da se željezo, olovo i neznatnije sastavine izluče u obliku zrnate legure, nakon čega se ta legura rastavi od taline, očišćena talina elektrolizira, te dobija metal ili metale kao i oslobodjeni hlor.

2. Postupak za postupanje sa sirovim hlорidom olova, željeza i od neznatnije druge kovinske sastavine koja sadrži cinkhlorida za proizvodnju očišćene, za elektrolizu prikladne taline cinkhlorida ili cinkanog i olovnog hlorida, naznačen tim, što se na rastaljeni sirovi hlorid pri temperaturi od 400—450° C. postupa sa tako dostatnim količinama kovinskoga cinka da se željezo s olovom i drugim neznat-

nim sastavinama odobri, nakon čega se ova legura od taline odvoji.

3. Postupak prema zahtevu 2., naznačen tim, što se obaranje izvadjta tako, da razmjer izmedju željeza i olova u zrnatoj leguri leži izmedju 1:3 i 3:1.

4. Postupak za izradu rudača, koncentrata i sl. koje se sastoje glavno od kovinskih sulfida sa cinkom kao pretežnom kovinom, naznačen tim, što se ishodni materijal s hlorom ili hlornim sumporom hlorida pri temperaturi od jedno 600 stupnjeva do jedno 700° C., istjerani sumpor kondenzira i spravi i na nastalu hlornu talinu pri temperaturi od 400—450° C. postupa s tolikim količinama kovinskog cinka, koja upravo dotječu, da se željezo i olovo uz srebro i bakar u obliku zrnate legure obori, iza čega se po odvodjenju ove iz taline na leguri možda zaostali cinkani hlorid ispere i očišćena talina pri temperaturi od 400—450° C. elektrolizira i dobija cink, odn. hlor i rastopina cink-hloda.

5. Postupak prema zahtevu 4. naznačen tim, što se za vreme hloriranja istjerani sumpor u kondenzatoru za sumpor na

površini jake rastopine cink-hlorida kondenzira i da se rudača, koncentri ili sl. prije hloriranja pomiješaju s takom, iz kondenzatora za sumpor otakanog rastopinom cinkanog hlorida i mješavina osuši, te da se pri ispiranju zrnate legure od cinkanog hlorida dobivena rastopina privadja kondenzatoru za sumpor i pri elektrolizi oslobodjeni hlor upotrijebi ciklično za hloriranje daljnih količina ishodnog materijala.

6. Postupak prema hahtevu 1., naznačen tim, što se materijal, koji sadrži kovine, pomoću hlornog sumpora pri srazmerno niskoj temperaturi izborno hlorira i cijeli produkt umetne u rastaljeni cink-hlorid pri temperaturi od 400° C. do jedno 450° C. i pri tom nastala sulfo-hlorid-talina ili kao takva ili nakon predvaranja u talinu hlorida očisti i elektrolizira

7. Postupak prema zahtevu 1., 4., 5. ili 6., naznačen tim, što se očišćena talina fracionirano elektrolizira.

8. Postupak prema zahtevu 1., 4., 5., 6. ili 7., naznačen tim, što se elektroliza obavlja u višestaničnoj spravi za elektroliziranje spomenute vrste.



