



PATENTNI SPIS BR. 3523.

Harald Skappel, hemičar, Peking, Kina.

Postupak za pripremanje ruda, topioničkih proizvoda i legura razlaganjem kristalnih agregata.
Prijava od 25. februara 1924. Važi od 1. aprila 1925.

Traženo pravo prvenstva od 26. februara 1923. (Norveška).

Ovaj se postupak odnosi na preradu kompleksnih ruda, koncentrata, topioničkih proizvoda, legura i metala, ili uopšte na metalne sirovine, i sastoji se u tome, što se razni sastojci ovih sirovina razdvoje i dobiju pomoću novog postupka za razlaganje metalnih, polumetalnih i drugih kristalnih agregata u njihove komponente. Postupak je naročito podesan za sulfide, selenide, teluride, arsenide, antimonide, sulfosoli, i slična jedinjenja ili za odgovarajuće rude i topioničke proizvode, kamenje, i t. d. i za legure njihove, ili sa čistim metalima ili se upotrebljava za razlaganje metala u njegove sintetične kristalne komponente.

Ako se metali tope zajedno sa nemetalnim materijalima, sa kojima oni ne reaguju, onda se obrazuju, kao što je poznato, dva jasno odvojena sloja ili „faze“ u rastopini, budući da topljeni metali nemaju nikakvu ili vrlo malu rastvorljivost u — ili moć rastvaranja za nemetalne otopljene mase. Ove osobine metala imaju i izvesna metalna jedinjenja od kojih bi trebalo iščekivati, da se ponašaju kao metali, naročito napred pomenute rude i topionički proizvodi, sulfidi, selenidi, teluridi, sulfo-soli, arsenidi, antimonidi, fosfidi, karbidi i slična jedinjenja, a od ovih naročito ona, koja prema svom prirodnom stanju ili posle topljenja dobijaju metalni ili polumetalni izgled. Ovi poslednji u vezi sa većim ili manjim stepenom metalne moći provodljivosti za električnu struju dokaz su po sebi za metalnu prirodu tih jedinjenja. Dati dokaz čini njihova velika rastvorljivost i moć rastvaranja za čisti metal. Ova metalna priroda ovih ruda upotrebljava se od vajkada — i

to za koncentraciju korisnih sastojaka, kamenja i tome slično, dok se nepotrebni pretvaraju u zguru t. j. vade iz nemetalne faze. Kod običnih zgura bila je i u ovom slučaju uzajamna rastvorljivost obeju faza tako mala, da je se mogla zanemariti — šta više kod izvesnih sulfida bila je tako mala, da je o njenoj suštini medju metalurzima do danas postojala raznolikost u mišljenjima. Pronalazač je našao, da u ovom kao i drugim odnosima, ovi sulfidi i t. d. zauzimaju, tako reći, neki medjupoložaj izmedju metalnog i nemetalnog stanja. Ako se pak posmatraju prirodni (i veštački) sulfidi, onda će se, po izgledu, naći metalni, polumetalni i nemetalni sulfidi. Ova podela slaže se sa dotičnim osobinama sulfida. Ali čak i najmetalniji sulfidi pokazuju prema čistom metalu opadajuću prirodnost metala, što se u ostalom pokazuje i povećanom i ako malom rastvorljivošću u nemetalnim rastopljenim masama kao n. pr. zgurama, i ako se baci pogled na sulfidni red, onda će se naći, da ova rastvorljivost jako rasti kod raznih sulfida, prema tome kako metalne osobine opadaju. Dalje pokazuju čak i metalni sulfidi na suprot nemetalnim izvesan odnos, koji potpuno odstupa od čistih metala, pošto ovi imaju vrlo veliku, praktično neograničenu rastvorljivost i moć rastvaranja za iste.

Pronalazač je našao, da se rastvaranjem nemetalnih sulfida u metalne sulfide, metalna priroda ovih poslednjih smanjuje, n. pr. njihova moć rastvaranja za i moć rastvaranja u, kao i moć rastvaranja za nemetalne rastopljene mase — n. pr. zgure, i ako se po-

služimo legurama između metala i metalnih sulfida s jedne strane i rastvorima poslednjih u drugim nemetalnim masama s druge strane, onda dobijamo sredstvo za stvarno sve prelazne stadije od metala u nemetal, svakako u rastopljenom stanju.

U ovim odnosima dobija se sredstvo da se nemetalni sulfidi (selenidi i t. d.) i druga nemetalna jedinjenja mogu legirati u metalne ili polumetalne rastopljene mase, što je iskorišćeno u ovom pronalasku. Ako se takve otopljene mase podvrgnu hlađenju, onda iskristalizavaju prema svome sklopu razne komponente, kao takve, ili kao određena jasno definisana jedinjenja u određenom kristalnom obliku i veličini, manjajući sklop zaostale rastopine, dok ova ne postigne onaj sklop, koji ima najnižu tačku topljenja t. j. tako zvani eutektički sklop, našta se i ovaj osnovni cedj stvrđnjava. Ovaj će, tako reći, preko volje obrazovati sponu između kristala. Ako se u sulfidnu rastopinu legira vrlo mali procenat (n. pr. 1%) nemetalnog ili polumetalnog sulfida, onda će ovaj, pošto se nalazi u vrlo maloj količini a naročito ako mu je tačka topljenja vrlo niska, postati sasvim ili delimično sastavni deo eutektikuma (t. j. spona između kristala) i pošto on smanjuje metalnu prirodu rastopine, to će stvoriti jasniju granicu između metalnih i nemetalnih kristala. Zatim se može kao dodatak izabrati takav nemetalni sulfid (selenid, telurid, arsenid, fosfid i t. d.), koji se u vodi rastvara (n. pr. alkalni sulfid) ili koji voda nagriza, vazduh, ugljena kiselina ili drugi lako dohvatljivi agensi. (n. pr. Al_2S_3 , Cr_2S_3) i ako se kristalni agregat zatim podvrgne dejstvu ovih agenasa, koji sponu nagrizuju ili menjaju ne napadajući stvarno kristale, onda se ceo agregat razlaže u svoje kristalne komponente, koje su labavo rasporedjene i koje se mogu jedna od druge odvojiti mehaničkom pripremom na osnovu poznatih principa, n. pr. na osnovu različitog oblike i veličine (ispiranje, prosejavanje, vetrenje), specifične težine (pranje), magnetnih ili električnih osobina (magnetsko odvajanje, električno pripravljanje) i t. d. ili hemiskim tretiranjem po poznatim postupcima. Pomoću ovog procesa podele dobiće se najsitnije izdijeljeni eutektikum kristalnog agregata, pri čem se isti sastoji osim iz jedne ili više vodostvarajućih komponenata, delom od mikroskopski sitno izdijeljenog kristalnog praha, delom iz amornog sulfida. Ova poslednja pojava objašnjava se time, što je dotični sulfid prvobitno bio prisutan kao čvrsti rastvor u nemetalnom sulfidu, koji je smanjio njegovu metalnu prirodu. Ova amorfni i sitno izdijeljeni sulfid, koji je bio sastojak eutektikuma, može se prostim propiranjem ili na drugi način lako odvojiti od glavne mase velikih kristala, koji se onda zasebno preraduju. U eutektikumu

prestavljane su skoro sve komponente kristalnog agregata u većoj ili manjoj količini, ali obično na osnovu kristalizacionih odnosa i tačke topljenja, pri čem se ove komponente jako obogaćuju ili sasvim gutaju od eutektikuma, koje su se prvobitno nalazile u malim količinama u sirovini. Jasnije definisano, jedna komponenta naći će se skoro sva u eutektikumu, ako je ona u istoj ili manjoj količini prisutna, nego što bi odgovarala eutektična legura sa drugim komponentama eutektikuma.

Jedna od najvažnijih karakteristika postupka biće prema tome da se, u rudi (ili sirovini) u malim količinama prisutni sastojci, dobiju skupljeni u mulju (odnosno eutektikumu), ili da se mali sadržaj škodljivih sastojaka udalji (izbaci) na isti način. Medjutim ovaj odnos ne isključuje, da se jedna komponenta, koja se nalazi u maloj količini, može dobiti ne u mulju (eutektikumu) već medju kristalima, n. pr. kad izomorfnu sklop u određenim kristalima, ili šta više u izvesnim kristalnim komponentama, koje su obogaćene do velikog procenta; jer, isto kao što se gore, mogu dobiti iz vodenog rastvora teško topljiva jedinjenja, moguće je iz rastopljenih rastvora, koji podležu istim zakonima, podesnim primesama „izlučiti“ t. j. izazvati izvesne komponente manje ili više potpuno, da je jedinjenje na temperaturi, koja je manja iznad tačke topljenja eutektikuma, u ovom malo rastvorljivo, ili tačnije, da on iskristalizira (kao takav ili kao određena jedinjenja), pre nego što se eutektikum stvrđne. Ovde tačka topljenja dotičnih jedinjenja igra veliku ulogu, ali nije sama merodavna, pošto i više ili manje izražena metalna priroda sulfida u odnosu prema prirodi eutektikuma, elektrolitičnom stepenu disocijacije, igra veliku ulogu kod tačke topljenja eutektikuma kao i priroda eutektikuma. Ranije sam objasnio, kako dodavanje nemetalnog sulfida metalnom sulfidu smanjuje metalnu prirodu poslednjih t. j. stvara, da on u otopljenom stanju postepeno prelazi iz metalno provodljivog u elektrolitično provodljivo stanje. Dodavanjem se povećava i jonizacija mase ili još tačnije elektrolitična disocijacija. U jednoj takvoj rastopini prisutni sulfidi jesu prema tome više ili manje elektrolitično disociirani, a stepen disocijacije je veći u koliko je manja metalna priroda sulfida. Svrnjenjem raznih sulfida prijavioc je našao, da je stepen metalne prirode sulfida obrnuto srazmeran toploti stvaranja tako da su sulfidi sa manjom temperaturom obrazovanja n. pr. ispod 25 Cal. na gram atom metalni (sa rastućom metalnom prirodom pri opadajućoj toploti obrazovanja), dok sulfidi veće toplote obrazovanja n. pr. iznad 35 Cal. na gram atom (a i manje) imaju nemetalan izgled i da su u rastopljenom stanju elektrolitično provodljivi

(n. pr. ZnS, MnS, Al₂S₃ i t. d.) izuzetak čine, kao što smo očekivali, sulfidi koji grade sulfo-soli (As₂S₃ i t. d.). Ako posmatramo jednu količinu sulfida u eutektikumu (ili stepen obogaćivanja sulfida u mulju) kod ovog procesa podele, onda moramo razlikovati između dela, koji ostaje u rastvoru nedisociran i dela, koji se disocira u rastvoru. Ove dve količine međusobno stoje u hemskoj ravnoteži n. pr. $FeS = Fe + S$, tako da $Fe + S = const.$ pri stalnoj temperaturi. Ako ovu ravnotežu pokvarimo dovodjenjem sumpornih jonova n. pr. dodavanjem jednog drugog jako disocirajućeg sulfida n. pr. ZnS, onda mora disocijacija gvoždenog sulfida opasti t. j. onaj deo gvoždenog sulfida, koji je disociran, mora pasti usled obrazovanja nedisociranog FeS, i ako se rastvor još pre toga zasiti poslednjim, onda će iskristalizirati malo FeO, tako da eutektikum osiromaši u FeS uopšte. Prijavioc je našao, da između stepena disocijacije jednog sulfida u eutektikumu i one količine istog sulfida, koji se je pre ovog procesa podele pokazao kao amorfni sulfid, postoji odnos srazmernosti, međutim se nedisocirani deo sulfida u eutektikumu nalazi ponovo kao vrlo sitni kristalni prah u mulju, ako materijal nije suviše brzo rashlađen. Dakle možemo pri smanjivanju stepena disocijacije nekog sulfida smanjiti amorfnu količinu dotičnog sulfida u mulju, i time apsolutnu količinu i istovremeno i njen oblik u mulju; u koliko je sulfid disociran tim više na njega je uticala primesa. Ako se n. pr. magnetni šljunak sa malo bakra pomeša legiranjem sa oko 1% Na₂S, da bi se bakar u mulju obokatio, onda će ovaj dobiti više amornog FeS nego CuS, pošto je sadržina bakra samo do 10% koncentrisana u mulju, koji je većim delom amorfan. Ako se pak legira ZnS obogatiće se isii za oko 5% u mulju i usled opisanih okolnosti količina gvoždenog sulfida smanjuje se u većoj meri nego količina bakarnog sulfida, tako, da CuS, u mulju rasti u jednom sulfidu do 17%, kada je mulj izgledao metalan. Dalje iz prednjeg izlazi, da moć disociranja nemetalnih sulfida u metalne sulfide rasti sa njihovom temperaturom stvaranja. Stoga se mešanjem agregata dobija pomoću Al₂S ili Cr₂S₃ i drugih, manje amorfni sulfid u mulju, nego pri upotrebi jako bazisnih alkalnih sulfida, koji imaju mnogo veću toplotu stvaranja na atom S. Osim gornjih okolnosti, igra i tačka topljenja eutektikuma veliku ulogu u tome, pitanje je u kom se obliku i stepenu obogaćivanja javljaju komponente mase posle mešanja, pošto se pri laganom hladjenju na ovoj temperaturi stalni oblici kristališu. Dejstvo se naročito opaža ako jedno te isto jedinjenje može kristalisati u više oblika. Ali kao što je poznato mogu se brzim hladjenjem (granulacijom u vodi) takvi oblici održati, koji

su inače pri višoj temperaturi od tačke topljenja eutektikuma stalni. Brzina hladjenja i regulisanje ove u raznim slučajevima jeste jedan orlo važan faktor u ovom procesu, pošto ona odredjuje kako veličinu kristala tako i vrstu kristala, koji se u agregatu javljaju posle hladjenja, kao i za količinu mulja. Ako se na pr. utvrdi crtanjem dijagrama za topljenje, da je put laganijem hladjenju rastopine do izvesne temperature jedna određena komponenta sasvim iskristalizirala onda se može brzim hladjenjem rastopine od ove temperature izazvati, da sve kasnije kristališuće komponente jspadnu vrlo male, tako, da se one mogu lakše po raspadu mehanički (ili hemijski) odvojiti od prvo izlučenih kristala. U drugim slučajevima može biti obrnuti red od koristi, ili možda i brže hladjenje cele mase, da bi se dobili mali kristali (na pr. za nastupajuću flotaciju) ili i polagano hladjenje, da bi se po mogućstvu dobili što veći kristali, pošto pad veličina kristala zavisi od moći kristaliziranja i od reda dotičnih komponenta. Ako je sklop kristalnih agregata odredjen, onda će crtanje (snimanje) metalografski krive topljenja smeše i studija nastupajućih kristala dati iscrpno uputstvo kako se u svakom posebnom slučaju treba hladiti, da bi se komponentama dale korisne osobine za sledeći rad. U metalografskoj nauci poznati su mnogobrojni takvi dijagrami topljenja za legure između sulfida, između sulfida i metala, i između samih metala, kao i pojedinosti koje se tiču postajućih kristala i t. d., i na toj osnovi može se predvideti, kako treba odredjeni materijal tretirati i kako će se isti ponašati, naročito ako se uzmu rezultati od nekoliko opita i kriva topljenja materijala. Iskustva sadanje metalografije vrlo mnogo su iskorišćena u ovom postupku, kao i iskustva iz geologije o kristalizaciji iz rastopine, o obogaćivanju izvesnih komponenta u specialne kristalne komponente, pošto se priroda može lako podražavati. I stara metalurgija daje dragoceno objašnjenje o stapanju raznih rudnih sastojaka u i između topioničkih proizvoda, zgura i t. d., sva su ta iskustva opsežno iskorišćena, kao i primena postupka u kombinaciji sa poznatim postupkom topljenja. Ali osim toga ovaj postupak daje osnov za novu podelu ruda i drugih sirovina s obzirom na kristalisanje komponenta u takvom obliku, da se kasnije mogu mehanički lake odvajati. Isto tako kao što se vlažnim načinom u vodi rastvorljive soli prečišćavaju prekrystalisavanjem, omogućava nam ovaj postupak, da se prekrystalisavanjem rastopine dotična jedinjenja i elementi prečišćavaju, pri čem eutektikum preuzima na sebe ulogu glavne lužine. Najbolja sredstva za rastvaranje sulfida jesu drugi sulfidi, i ako se setimo, da se čisti metali više ili manje mogu rastvarati u drugim čistim

metalima, isto tako rastvorljivi u, i podobni su da rastvaraju nemetalne rastopljene mase ali ne sulfide. U svakom pojedinom slučaju, ako se osmotre prisutne sirovine, lako je izabrati na osnovu tehničko-ekonomske strukture sredstvo za rastvaranje i prema tome rasporediti mešanje sirovina. Zadatak je naročito lak, ako sirovina, koja se treba prekrystalisati, ima u odnosu prema običnim sulfidima vrlo visoku tačku topljenja, pri čem će eutektikum vrlo malo sadržavati sirovine, n. pr. ako je tačka topljenja molibdena 2500° , a on se u prirodi javlja vrlo često sa škodljivim bakarnim ili vizmutnim sulfidom, koji mnogo smanjuje vrednost. Usled njegove visoke tačke topljenja može se isti vrlo lako čistiti prekrystalisavanjem iz sulfidnog rastvora. Pa pošto on u glavnom služi za industriju gvozdja te eventualna primesa gvozdja ne škodi prirodno je, da se pri prekrystalisavanju upotrebi gvozdeni sulfid kao sredstvo za rastvaranje, naročito stoga što se je pokazalo, da se otopljeni prirodni magnetni šljunak i sumporni mogu upotrebiti zajedno sa svojim obilnim primesama (Cu, Ni). Na lako pristupačnim temperaturama (od prilike 1300°) rastvara FeS oko 15% MoS₂, koji pri hladjenju kristališe u prilično velikim kristalima. Ako se kristalni agregat primesom oko 1% natrijum sulfida, hladjenjem i postupanjem sa vodom i vazduhom razdeli i potom sastojci eutektikuma udave, onda se mogu lako molibdenski kristali cedjenjem i na koji drugi način (pranje, flotacija i t. d.) odvojiti od kristala magnetnog pirita. Kristali molibdenita izdvajaju skoro sav slobodni bakar i vizmut, pri čem se ovi sastojci obogaćuju od obe sirovine u mulju (na 9,25% Cu i 1,83% Bi) a mulj sadrži samo 1,2% od celokupne molibdenove količine i to u takvom obliku, da se flotacijom lako može izdvojiti. Rastvor natrijum sulfida sadrži 0,54% od celokupne molibdenove količine kao sulfo so, koji se, razume se, lako može ponovo dobiti. Ako bi se želela upotrebiti viša temperatura, onda bi se mogao rastvoriti veći procenat molibdenita u rastopini, ali onda se mora, da bi se izbeglo isparenje natrijumovog sulfida, isti dodati lek pošto se rastopina ohladi do podesne temperature. Izvadjeni kristali magnetita sadrže pri svem tom samo 0,2% Cu i 0,05% Bi, pošto kristalni agregat sadrži više od 1,5% Cu. Kristali magnetita opet su podesni da se i dalje upotrebe kao sredstvo za rastvaranje, ali se mogu prevesti u gvozdje čišćenjem pomoću učestanih prekrystalisavanja i razdelama i mogu se upotrebiti zajedno sa kristalima molibdena za direktno dobijanje feromolibdena bez ugljenika ili molibdenovog čelika, prema jednoj od gornjih metoda. U isto vreme primer pokazuje kako se mogu iz magnetnog pirita i sumpor-pirita topljenjem i delenjem

dobiti bakar i čisti kristali sumpornog gvozdja. Ako se radi o tome, da se mali sastojci obogaćivanjem u mulju odstrane n. pr. bakar iz magnet-pirita, moramo napomenuti, da je glavna lužina u početku kristalizacije sirotija u bakru, te su stoga kristali magnetnog pirita čistiji nego na kraju kristalizacije — ako je glavna lužina obogaćena sa mnogo bakra. Stoga spoljni deo kristala sadrži više bakra nego unutarnji i često može biti od koristi, da se po lučenju izlože hemiskoj preradi n. pr. kratkoj oksidaciji i potom luženju obrazovanog sulfata bakra i t. d., i s obzirom na male kristale u lužini i mulju može to biti od koristi, naročito što se sitno razdeljeni sulfid vrlo lako oksidiše u sulfat. Što se tiče mešanja ruda to iz gornjeg izlazi, da će biti glavno to, da se sulfidi, selenidi, teluridi, arsenidi, antimonidi i t. d. ili odgovarajuće rude i topionički proizvodi mešaju s jedne strane sa drugim sulfidima, selenidima i t. d. a s druge strane sa čistim metalom ili čistim metalima. Oksidne rude, mogu se, kao što je poznato, podvrći procesu, pošto se prevedu u sulfide ili metale. U mnogo slučajeva može biti od koristi da se još pre podele izvede odvajanje nekih komponenata (sasvim ili delom) mešanjem. Ovde se mora razlikovati između odvajanja kiselih sastojaka n. pr. sumpor, selen, telur i t. d. i bazisnih sastojaka ili pravih metala (cink, kadmium, živa, gvozdje, olovo i t. d.). Neki mnogo sumporizirani sulfidi (arsenidi i t. d.) odaju već zagrevanjem jedan deo svojih kiselih sastojaka i tome slično (S, Se, As, As₂ S₃ i t. d.) koji se onda pri rastapanju mogu dobiti kao produkti destilacije ili udaljiti. Tako FeS₂, kao što se zna, gubi jedan atom S i prelazi u magnetni pirit, FeAsS gubi veći deo arsena i pretvara se u sumporoo gvozdje; NiAs₂ i Co₂ As uz isparavanje gube As i t. d. Ovi se proizvodi sa podesnim postupanjem mogu hvatati, bilo kao takvi (As, S, As₂ S₃) ili pri upuštanju vazduha ili gase prevedeni u određena jedinjenja (As₂ O₃, SO₂ i t. d.), i kao takva dobiti. Važno je što u redu gore pomenutih kiselih sastojaka S, Se, Te, As, Sb, Pb i t. d. postoji izvesan red, i to takav, ako se vodi računa, da jedan od njih bude u izobilju ili u dovoljnoj količini, onda nastupa, da izvesni određeni sastojci za vreme zagrevanja potpuno (ili delimično) istiskuju druge. Tako se može iz sulfidnih rastopina, kamenja, arsenida i t. d. dovodom sumpora, arsen potpuno izgeti, pošto on destilirira kao čist arsen ili As₂ S₃, tako da rastopina predje u čistu sulfidnu rastopinu. Ovaj princip poznat je iz ranije za druge promene, međjutim prijavilac je pronašao da je isti korisan u direktnoj primeni za rudu, da se zagrevanjem ili topljenjem arsen izdvoji iz iste. Po kad-kad ruda sadrži dovoljno sumpora za isterivanje arsena, ako

se ona istopi bez prethodnog prženja, inače se mora uvesti sumpor n. pr. mešanjem sumpor-pirita, i istog mora biti u dovoljnoj količini, da bi sve bazisne sastojke kamena vezao kao normalni otopljeni sulfid (t. j. da sadrži bez primešanog čistog metala, koji, ako je za vreme kristalizacije nestao, mora biti dodati posla isterivanja arsena). Postupak je važan n. pr. za preobrtnanje arseno-nikel-kobaltne rude u čisto sulfidni kamen, za uklanjanje arsena iz kompleksne cinkane rude uz istovremeno rastvaranje cinkblende u kamen, za uklanjanje arsena iz sasitjenih kalajnih ruda ili volfram ruda zagrevanjem bez topljenja uz dodavanje sumpora i t. d. Ako se obrnuto arsen ili antimon ili odgovarajuće rude hoće dovesti sulfidnom kamenu, onda valja voditi računa, da ova ruda predstavlja niski sulfidacioni stupanj ili sadrži čisti metal u rastvoru. Na isti način kao što je pokazano za kisele sastojke, mogu se na osnovu sličnog principa, istiskivanjem, ukloniti odnosno dobiti metalni sastojci iz sulfidnih i arsenidnih rastopina, pri čem razni metali jedan drugog istiskuju iz jedinjenja sa sumporom, Se, Fe, As i t. d. u jednom određenom redu, tako da se, pri dodavanju jednog određenog metala ili redukcije istog u rastopini, isti reaguje sa drugim sulfidima, tako da se ekvivalentne količine ovih izdvajaju. Ovo pak ne znači da se oni uvek udaljuju iz rastopine, pošto čisti metali imaju izvesnu rastvorljivost u metalnim sulfidima. Najlakše se udaljuju odnosno dobijaju isparljivi metali n. pr. Zn, Cd, Mn i t. d., pri čem većina običnih metala kao Fe, Cu i t. d. mogu, u prkos svom mestu istiskivanja, da isteruju ove, ako se temperatura podesnim načinom održava iznad destilacione temperature dotičnog metala. Od važnosti je, da za ovaj proces, što možemo vrlo lako na ovaj način ukloniti, (izdvojiti) cink i kadmium iz cinko-sulfatnog kamenja i to dovodjenjem metala (na pr. gvozdja, bakra i t. d.) ili mešanjem sa drugim kamenjem koje drži čisti metal u rastvoru. Ovo poslednje je od važnosti, jer se takvo metalno kamenje ili sulfidni sirovi metali mogu jeftino dobiti na razne načine n. pr. elektrotermički redukcijom kiseonika sa sulfidima ($Fe_2O_3 + FeS$) ili elektrolitičnim cepanjem sulfida. Značaj postupka za cinko-sulfatni sumporni pirit očevidan je i legirani ili izredukovani čisti metali u sulfidnoj rastopini i držani u rastvoru, mogu se prema ovom pronalasku lako izdvojiti; jer ako se legiranjem nemetalnog sulfida smanje metalne osobine rastopine, onda će se istovremeno njihova moć da čiste metale održavaju u rastvoru smanjiti, i zbog toga će čisti metal potpuno ili nepotpuno biti odan eventualnoj metalnoj fazi. Može se n. pr. u prisustvu alkalisulfida sa gveždjem, olovom, izdvajati dosta savršeno iz olovnog kamena, pri čem se hemijska ravnoteža $PbS + Fe =$

$Pb + FeS$ kviri time, što se metalno olovo (za vreme hladjenja) odaje metalnoj fazi, i olovo, koje se luči, ispada mnogo čistije nego obično olovo. Obrnuto ovi odnosi mogu se upotrebiti za to, da se sumpor, arsen, antimon i izvesni sulfati i t. d. uklone iz sirovih metala i legura time, što se iznad iste obrazuje polumetalna ili nemetalna faza, koja prema iskustvu ima veću moć rastvaranja za sulfide nego čisti metal. Ako se pusti da teče (ili spoji) n. pr. obično olovo, koje sadrži male količine bakra, arsena, antimona, kalaja i t. d. ispod rastopljenog sloja olovo-sulfidnog alkali-sulfida gde istovremeno mogu biti prisutni ZnS , MnS , Al_2S_3 i t. d., onda će to olovo odati glavnu masu gore pomenute nečistoće za sulfidnu fazu. Na isti način možemo iz gvozdja jako izmešanog sulfidom istog (ili sumpora) izvući njegov sulfid sa 5% time, što se isto dovodi u dodir u rastopljenom stanju sa sulfidnom fazom n. pr. Al_2S_3 , tako, da preradjeno gvozdje sadrži svega 0,5% sumpora (ili manje) a istovremeno i druge nečistoće n. pr. Cu prelaze u sulfidnu fazu. Na ovom se principu može podići nov postupak za prečišćavanje i legiranje sirovih metala, koji se odlikuju time što se dovodi dovoljno sumpor (ili sulfid) da bi nečistoće vezao i potom (ili istovremeno) da se obrazovani sulfid izvuče iz sirovog metala pomoću sulfidne faze nemetalne ili polumetalne koja je obrazovana iznad sirovog metala. Sulfidna se faza može potom sama za sebe pripremiti ili kao sredstvo za podelu kamenja i t. d. upotrebiti, pri čem sulfid prelazi u kamenje. Zatim se mogu kao što je poznato, i oksidacijom sulfidnih rastopina (arsenidne i t. d.) pretvoriti u zguru izvesne primese neplemenitih metala ili njihovi sulfidi i to u određenom redu (n. pr. MnS , ZnS , BaS , FeS , i t. d.) što može u izvesnim okolnostima biti od značaja kao priprema za nastupajući proces podele, n. pr. ako treba da se očišćeni sulfidi upotrebe za destiliranje Al_2S_3 reakcijom sirovog aluminijuma, ili ako se upšte hoće smanjiti broj komponentata pre podele (n. pr. dodavanjem niklo-bakarnog kamena). Najvažnije sredstvo ipak za pripremu uklanjanje odnosno dobijanje sastojaka jeste sam ovaj proces prekrystalisavanja i podele, pošto se pri prvoj podeli glavne količine izvesnih sastojaka jedne od drugih odvajaju. Ako se potom padajući koncentri, svaki za sebe, podvrgne novoj podeli uz promenljive uslove, onda se čišćenje odnosno podela još više može poboljšati.

Ako posmatramo prirodne sulfidne i arsenidne rude, onda će one većinom pri zagrevanju ili topljenju odati nešto isparljivih proizvoda, prelazeći u normalne postojeće sulfide. FeS_2 prelazi u Fe_7S_8 , $NiAs_2$ u Ni_2As i t. d. Ako imamo normalni pri topljenju postojani sulfid i isti pomešamo sa takvim arsenidom, onda ova

smeša ne mora biti postojana pri topljenju. Šta više oni će međusobno delom reagirati obrazujući isparljivi As_2S_3 (Sb_2S_3 i t. d.), koji destilira dok se ne uspostavi ravnoteža, eventualno uz obrazovanje dveju faza, koje predstavljaju jače redukujući stadijum nego smešane rastopine. Osim toga vrši se između obeju faza izvesna promena metalnih sastojaka, pri čem se neki sastojci prevashodno skupljaju u sulfidnu fazu a drugi u arsenidnu. Na osnovu ovih pojava, dakle tretiranjem sulfida (selenida, telurida) sa arsenidima, antimonidima i t. d. ili time, što se sulfidna faza stvrdnjava iznad arsenidne faze, mogu se izvesni sastojci ukloniti iz obeju faza, pre nego (ili istovremeno) što se izlože ovom procesu podela. Mešanjem ruda može se, tako reći, ustanoviti krajnji rezultat, a da nije ni potrebno komponente zasebno topiti i time, što se jedna ili druga faza pretežno uvećava, tako da druga faza potpuno prestaje, može se postići, da poslednja pomenuta faza služi kao sredstvo za odvajanje izvesnih kristala u postojećoj fazi. Sulfidi su naime (S, Se, Pb) tako različiti od arsenida (As, Sb, Sn i t. d.), da čak mala količina arsenida u sulfidu može pokadkad ispuniti velike kristale u vezi sa izvesnim sastojcima sulfidne faze. Arsen i antimon mogu takodje služiti u istopljenom sulfidu kao sredstvo za precipitaciju. Ovo kadkad može i sam sumpor izazvati u sulfidnoj fazi i arsen u arsenidnoj fazi, ako se uslovi uredi tako, da oni za vreme hladjenja ostanu u rastopini. Tako se može n. pr. sumpor uvesti u normalni otopljeni sulfid time, što se za vreme hladjenja rastopina stavlja pod pritisak sumporne pare. Mi znamo n. pr. o magnetnom niklo-magnetpiritu u prirodi, da mala količina kobalta u magnetpiritu jako obogaćuje ništavne sumpor-piritne kristale. Ako pustimo da se tako otopljeni magnetpirit stvrdne pod izvesnim pritiskom sumporne pare, onda će se obrazovati u rastopini nešto sumpor-pirita u kome se kobalt skupio, koji se potom po deli ponovo dobija u koncentratu sumpor-pirita. Još važnije nego povećanje količine sumpora u sulfidnoj rastopini, nego sredstvo za precipitiranje, jeste to da se, smanjenjem količine sumpora u rastopini u sravnjenju prema normalnom otopljenom sulfidu, izazovu određena precipitiranja, pošto takvo smanjenje količine sumpora izaziva potpuno promenjeno obrazovanje kristala. To izaziva u rastopini borbu sumpora između zastupljenih metala, tako da niži stupnji sulfidacije, koji imaju druge kristalne oblike i osobine, kristališu i pri stalnom smanjenju količine sumpora odvojiće se najlakše redukujući se metal, sulfidi bilo u kristalima u sulfidnoj fazi ili će obrazovati jednu zasebnu metalnu fazu. Stepem redukcije rastopine može se izazvati uklanjenjem sumpora, ali on se može

stvoriti i legiranjem čistog metala ili čistih metala.

Na ovaj se način može iz magnet-pirita, koji ima u sebi bakra ili nikla dobiti čista gvozdeno-niklena-sulfidna, koja se može neposredno preraditi u nikleni čelik. Sličan magnetpirit sa Cu i Ni istopljen je dodato mu je oko 20% gvozdja (strugotine) i oko 1% NaS. Obrazovanje kristala ispalo je tako da su se posle cedjenja dobili ovi koncentri:

Konc. br.	%Ni	%Cu	%skupa	primedba
1	0.12	0.43	39	oko 3mm. velike ravne kristalne skupine vrlo magnetične.
2	4.32	0.28	13.04	Osrednje jaki magnetni kristali.
3	1.34	0.19	36.46	Kroz najsitnije rešetko malo magnet-pirita iz br. 2 dodato ali vrlo malo sam magnetičan.
4	2.84	7.27	10.23	Amorfan.

Vidi se da je i ova podela magnetnog pirita zadovoljavajuća. Koncentrat br. 1 može se praktično smanjiti do 0, smanjenjem količine legiranog gvozdja i time, što se kristali izlažu magnetskom odvajanju, može se dobiti dovoljno veliki procenat koncentrata nikla. Primer pokazuje, kako se može redukcijom povećati raznolikost magnetskih osobina kristala, i ona postiže homogenost, koja se teško postiže sa drugim metalima. Takvo isticanje raznolikosti magnetskih osobina medju komponentama pomoću prekrystalisavanja i naknadnim magnetskim odvajanjem igraće vrlo važnu ulogu za ovaj proces raspadanja. Osim toga je glavno povećati pri prekrystalisavanju uopšte raznolikost u fizikalnim i hemiskim osobinama medju kristale da bi se isti docije mogli lakše razdvojiti. U nekoliko slučajeva može biti korisno prirodne kristalne agregate deliti bez topljenja, specialno za takve rude, koje kao arsenpirit, sumporpirit, i tome slično menjaju svoj sklop u rastopini. Ovo se lako može urediti grubim sitnjenjem materijala, primesom materijala od razdeljenih sulfida (na pr. soda i sumpor, NaCl i tome slično) dužim zagrevanjem smeše do temperature ispod temperature odvajanja metala (do 500°), usled čega se razdeljeni sulfid (n. pr. Na_2S) topi i prožima sirovinu ili se s istom legira na isti način, kao da je domešana u rastopini. Ovde dakle treba birati sulfid sa podesnom, niskom tačkom topljenja, koja se, ako je potrebno, može još više sniziti primesom nekog drugog sulfida, sumpora i čak i vode, koja za vreme zagrevanja isparava. Ovaj se po-

slupak može n. pr. upotrebiti za vadenje bakra iz sumpornog pirita bez dekompozicija, ili za delenje teško topljivih kompleksnih ruda (n. pr. cinkane rude) i tome slično. Od naročite važnosti metoda može biti za čišćenje ili delenje oksidnih ruda ili sastojaka sulfidno arsenidnih ruda n. pr. arsenpirit od kalajne rude i volframske rude pri čem se samo time sulfidno arsenidni sastojci dele.

Osim sulfida, arsenida i tome slično, mogu se i čisti metali i legure podvrgavati podeli u kristale, prema ovom postupku. Ovo se može vršiti time, što se to radi n. pr. rastvorom metala u metalne sulfide, odakle oni za vreme hladjenja opet iskristališu kao metali i razdelo.na kristalnih agregata primesom sulfida i t. d. Mogu se i čiste metalne legure direktno razdvajati malom primesom od lako nagrizljivog metalnog sulfida n. pr. FeS , čije prisustvo u izvesnim slučajevima omogućava vrlo malu količinu nemetalnog sulfida u eutektikumu legure, i ove sulfidne količine omogućavaju da se legure rastvaraju vazduhom i vođom ili jeftinim hemiskim sredstvima (kiselinama). Najbolje sredstvo za razlaganje čistih metala i legura jesu čisti metali, koji vodu odvajaju, koji se u maloj količini lako mogu dodati čistim metalima, i koji, ako sačinjavaju sastavni deo eutektikuma izazivaju, da se legura tretiranjem sa vazduhom i vodom razlaže u svoje kristalne komponente, na isti način, kao što je rečeno za sulfidne agregate. Takva se primesa može sastojati iz alkalnih metala (Li , K , Na) zemnoalkalnih metala, aluminijuma i t. d. Na svaki način da su od ovih neki labilno postojani za vodu, ova osobina može se lako ukloniti podesnim daljim dometanjem (n. pr. alkalnog metala) ili tretiranjem sa jačim hemiskim agencijama, nego što je voda, n. pr. Al kao i sa slabim alkalijama i slabim kiselinama. U izvesnim okolnostima može biti od koristi da se raspodela legura bazira na sledećem tretiranju sa određenim hemiskim agencijama, u tom slučaju treba eutektikumu dodati malu primesu koja je osetljiva prema ovim agencijama, n. p. kalaj i cink iz kiselina. Takvom dezagregacijom sirovina i legura mogu se postići i važna metalurgiska odvajanja. Ako se nečisto obično trgovačko olovo podvrgne ovoj dezagregaciji n. pr. pomoću metalnog natrijuma, koji se eventualno elektrolitički može dovesti iz rastopljenе soli, onda će se moći po hladjenju i postupanju sa vodom dobiti pripremom razne komponente tog olova, svaka za sebe, i ovde će male nečistoće težiti da se u mulju obogate. Vadenje srebra analogo starom Pattinsonovom procesu može se i na ovaj način izvesti, gde količina olova u srebru oslabe do izvesnog stepena bogaćenja sastavni deo eutektikuma, a naročito onda ako ovaj sadrži malo cinka. Ovo je samo jedna od mnogo-

brojnih metalurgiskih primena. Na isti način može se ova dezagregacija metala upotrebiti za dobijanje malih metalnih kristala, koji imaju podesan oblik za mnoge svrhe (npr. za akumulatore piroferno gvozdje) i t. d.

Iz gornjeg izlazi, da izbor dezagregacionih sredstava zavisi od sirovine a naročito od njene manje ili više izražene metalne prirode, pošto se metalima mogu dodati metalni sulfidi i metali, metalni sulfidi i rastvori mogu se dodavati nemetalnim sulfidima (selenidima, teluridima, fosfidima i t. d.), i sa opadajućom metalnom prirodom mogu im se dalje dodavati druga nemetalna jedinjenja, koja ako su osetljiva prema vodi (n. pr.: NaCl) mogu pomagati dezagregaciju, ili što se tiče nemetalnih sulfida, izazvati dezagregaciju ili biti sredstva za rastvaranje za vreme prekrystalizacije. Dezagregirani sulfid ne mora se kao takav dovoditi, pošto je dovoljno, da se on stvara za vreme dezagregacije hemiskom reakcijom (n. pr. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}$). Tako je NaCl vrlo jeftina alkalna so i ako se n. pr. 3% NaCl pomeša sa sumpor-piritom za vreme topljenja obrazovaće se reakcijom dovoljno Na_2S za dezagregaciju rastopljenog kamena, ovaj u isto vreme prima malo NaCl . Ako se istovremeno pomeša malo kreča ili koji drugi bazisni dodaci, onda NaCl potpuno prelazi u Na_2S i biva priman od kamena. Luženjem dobija se tada Na_2S iz kamena, koji se na ovaj način stvara kao sporedan proizvod. Aluminijum-sulfid (hlorsulfid i t. d.) može se uvesti dodavanjem čistog aluminijuma ili aluminijumskih legura sulfidnoj rastopini, pošto se Al vezuje sa sumporom kamena uz obrazovanje Al_2S_3 i stvaranjem, istovremeno, redukcionog stepena u sulfidnoj rastopini. Dezagregirajući sulfid može se i elektrolitički uneti, uvođenjem ionova iz jedne zgre koja se nalazi iznad metalne faze, koja se može upotrebiti kao elektrolit. Tako n. pr. nefelinsieniti iz južne Norveške sadrže oko 5% natrijuma i 5% kalijuma, i ako se oni zajedno stope sa sumpor-piritom i služe kao elektrolit sa kamenom kao katodom, tada će se usled reda ulaska prvo količina kalijuma iz sienita prevesti kao sulfid u kamen i omogućiti njegovu dezagregaciju.

Ovo je u isto vreme metoda za dobijanje kalijuma iz prirodnih silikata i tome slično. Ako se želi raspad kristalnog agregata u prah pomoću jeftinih agenasa, kao što je vazduh, voda, vodena para, ugljena kiselina i tome slično, onda će biti od važnosti da se proces ubrza. Ovo se može vršiti daljim dodavanjem sulfidima, koje voda jako cepa i vazduh napada, Al_2S_3 , Cu_2S_3 a i drugim. Isto se može i na taj način izvesti, što se upotrebljavaju jači hemiski agensi nego što su oni gore pomenuti (n. pr. Cl , kiseline i tome slično) ili što se dejstvuje na višoj temperaturi, ili vrši grubo sitnjenje, koje ne razbija kristale.

Na kraju pomenuću osim gore navedenih primera ukratko nekoliko iz mnogobrojnih metalurških primena postupaka: dobijanje zlata i srebra iz arsen-pirita, sumpor-pirita, galenita, kompleksnih ruda, kamena i tome slično topljenjem i dezagregacijom, pri čem se srebro i zlato do izvesnog stepena bogaćenja skupljeju zajedno sa nečistim priminama; dobijanje retkih elemenata iz sulfidno-arsenidnih ruda na isti način, čišćenje nečistog antimona topljenjem, dezagregacijom i uklanjanjem nečistoća (As, Pb, Ag i tome slično) i t. d.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za pripremanje ruda i metalurških proizvoda, naznačen time, što se iste izlažu procesu kristalizacije i pri tom prisiljavaju da u svoj eutektikum prime vrlo osjetljivi sastojak, i potom tretiraju jednim agensom, koji napada pomenuti sastojak dok se isti ne rastvori ili ne promeni toliko, da se masa raspadne u prah iz raznih amorfnih i kristalnih komponenata, koje se, na poznati način, mehanički ili hemijski odvajaju.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se sirovina topi pre postupka kristalizacije.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se sirovina sastoji iz sulfidnih ili arsenidnih proizvoda ili njihovih legura sa metalom, i što se kao osjetljivi dezagregirajući dodatak upotrebljavaju nemetalni sulfidi, selenidi, teluridi, arsenidi i t. d.

4. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se kao sirovina upotrebljavaju polumetalni ili nemetalni sulfidi, arsenidi, selenidi, teluridi i t. d. a kao osjetljivi dezagregirajući dodatak nemetalna, sulfidna ili druga jako osjetljiva nemetalna jedinjenja.

5. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time što se kao sirovina upotrebljavaju metali i kao dezagregirajući dodatak tako osjetljivi metali, prvenstveno metali, koji se u vodi rastvaraju, ili tako osjetljivi metali i metalni sulfidi, arsenidi, selenidi, teluridi, karbiti itd.

6. Postupak za odvajanje ili dobijanje takvih sastojaka, koji se u sirovini nalaze u maloj količini, naznačen time, što se ista izlažu tretiranju, čime se pomenuti sastojci obogaćuju u eutektikumu i obrazuju najsitniji prah ili mulj, koji se po dezagregaciji kristala može lako izlučiti.

7. Postupak po zahtevu 6, naznačen time, što se postupanje sa ostalim sastojcima odvojenim iz najsitnijeg mulja, skupa ili svaki i posebno ponavlja dok ovi ne dostignu izvesnu željenu čistotu, pri čem se pri tom prekrystalisavanju nečistoće primaju od eutektikuma odnosno osnovne lužine.

8. Postupak za čišćenje nečistih sulfida, naznačen time, što se ovi u sulfidnim rasto-

pinama podesnog sklopa rastvaraju i onda tretiraju po zahtevima 1—7.

9. Postupak za čišćenje teško topljivih sulfida prekrystalisavanjem, naznačen time, što se isti rastvaraju u lako topljive rastopine.

10. Postupak po zahtevima 6—9, naznačen time, što se dve ili više sirovine zajednički prekrystališu i sastojci, koji su u sirovinama prisutni u maloj količini uklanjaju u eutektikum odnosno u mulj.

11. Postupak za dobijanje određenih sastojaka iz sirovine po zahtevima 6—10, naznačen time, što se procentualna količina dotičnih sastojaka održava malim dodavanjem drugih sirovina, da njena glavna masa postane sastojak eutektikuma odnosno mulja.

12. Postupak za dobijanje sastojaka, koji se u sirovini u vrlo maloj količini nalaze, naznačen time, što se sirovina postupa prvo po zahtevima 6—11, i tada dobiveni mulj podvrgne istom tretiranju jednom ili više puta.

13. Postupak po zahtevima 1—12, naznačen time, što se sirovina pre dezagregacije podvrgava tretiranju sa sumporom ili sulfidima kviji odaju sumpor, tako da se dobija čista sulfidna rastopina uz proganjanje arsena ili drugih elemenata.

14. Postupak po zahtevu 1—12, naznačen time, što se izvesni sastojci sirovina dovode u vezu sa arsenidnim elementima pre dezagregacije u cilju kristalisanja.

15. Postupak za regulisanje kristalizacije po zahtevu 1—14, naznačen time, što se hladjenje mase vrši pod pritiskom sumporne pare, arsenove i tome slično.

16. Postupak za regulisanje kristalizacije i podelu komponenata mase u raznim kristalima i u eutektikumu po zahtevu 1—14, naznačen time, što se uklanjanjem supora, selena, arsena i t. d. rastopini daje veći stepen redukcije, ili dodavanjem čistog metala, čime se kristalizacija i osobine kristala potpuno menjaju.

17. Postupak po zahtevu 16, naznačen time, što se izvesni sastojci mase prave jako magnetičnim, tako, da se oni po dezagregaciji magnetskim odvajanjem mogu lako odvojiti od drugih komponenata mase.

18. Postupak po zahtevu 17, naznačen time, što se magnetski sastojci izdvajaju po mehaničkom sinjenju mase.

19. Postupak po zahtevu 17 i 18, naznačen time, što se za dobijanje magnetnog niklenog koncentrata upotrebljavaju niklene rude.

20. Postupak po zahtevu 1—19, naznačen time, što na osobine, oblik i veličinu kristala utiče regulisanje brzine hladjenja.

21. Postupak za dobijanje kristala iz čistog metala iskristalisavanjem iz metalnih ili polumetalnih sulfida po zahtevu 1—20, naznačen time, što se dezagregirajući, nemetalni sulfid

dodaje tek onda, kad kristalizacija odnosno hladjenje postigne izvesan stadijum.

22. Postupak po zahtevu 21, naznačen time, što se dodavanjem nemetalnog sulfida sulfidnoj fazi dezagregacija vrši u novim fazama, naročito, izdavanje čistog metala, u rastvoru, metalnoj fazi.

23. Postupak po zahtevu 22, za izvlačenje sulfida iz sirovih metala i legura, naznačen time, što se iznad metala u rastopljenom stanju postavlja nemetalna ili polumetalna sulfidna faza.

24. Postupak po zahtevu 23, za rafiniranje sirovih metala i legura, naznačen time, što se iznad sirovih metala postavlja nemetalna ili polumetalna sulfidna faza, a zatim dodaje sumpor ili lako redukujući se sulfid, koji svoju količinu sumpora predaje nečistoći sirovog metala, čime se nečistoće prevode u sulfidnu fazu,

25. Postupak za legiranje dezagregiranih sastojaka sa čvrstim sirovinama ne topeći ove po zahtevu 1, naznačen time, što se dezagregirajući materijal bira tako, da se topi ispod temperature i na kojoj se materijal zagreva nemenjajući se i što se, ako je potrebno, tačka topljenja tog materijala smanjuje dodavanjem sumpora, selena, telura i t. d, ili vode.

26. Postupak po zahtevu 25, naznačen time, što se uklanjaju sulfidni i arsenidni sastojci iz oksidnih ruda ili se izvlače isti sastojci iz jeftinog kamenja.

27. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se materijal sa podesnom kristalizacijom i eutektikumom postupaju bez prekrystalisavanja ili legiranja jednim agensom, koji napada njihov eutektikum.

