

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

KLASA 40 (1)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 1. APRILA 1926.

PATENTNI SPIS BR. 3522.

Harald Skappel, hemičar, Peking, Kina.

Postupak za dobijanje metala.

Prijava od 25. februara 1924.

Važi od 1. aprila 1925.

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

Ovaj se pronalazak odnosi na dobijanje metala iz njihovih jedinjenja naročito iz sulfidnih i arsenidnih ruda i topioničkih proizvoda (sulfida, selenida, telurida, arsenida, antimonida, sulfo-soli, i tome slično), ali i iz oksida i uopšte iz mineralnih materija.

Da bi uprostiti izlaganje, biće u sledećem govoru samo o preradi sulfida, pri čem se napominje, da se postupak na isti način može izvesti za slična jedinjenja kao što su selenidi, teluridi i t. d. Na suprot starijim metalurgiskim metodama za preradu sulfidnih ruda, koje se sastoje u prženju sulfida i u sledećoj redukciji obrazovanih oksida u metal, ovaj se postupak odnosi na neposredno izdvajanje sulfida u metal i sumpor odnosno druge proizvode.

Proces se sastoji iz dve operacije, koje se u izvesnim slučajevima svode na jednu, i čiji krajnji rezultat, za obe operacije, predstavlja elektrolitično cepanje početnog materijala u metal i sumpor i dobijanje drugih proizvoda. Operacije su ove:

1) Sulfidi se reaguju jednim metalom ili elementom i uz prednje uslove (temperatura, pritisak i t. d. spajaju sa sumporom sulfida izdvajajući ekvivalentne količine metala.

2. Cepanje sulfida u metal i sumpor ili druge anodne produkte elektrolizom u rastopini.

U izvesnim slučajevima može se postupak izvoditi jednom ili drugom operacijom i za izvodjenje mogu se upotrebiti poznati postupci i aparati iz sadanje metalurgijske prakse, u velikoj meri, kao pomoćna sred-

stva. Postupak bazira na saznanju, koje je dole izloženo, pronalazača s metalnim i elektrolitičnim osobinama sulfida, njihovoj elektrolitičnoj disocijaciji i rastvorljivosti u raznim fazama i podeli između raznih faza u rastopini, kao i na odnose reakcije između metala elemenata i sulfida.

Ako se metali tope zajedno sa nemetalnim materijalima sa kojima oni ne reagiraju, onda se, kao što je poznato, stvaraju dva jasna odvojena sloja ili „faze“ u rastopini, pošto otopljeni metali imaju sasvim malo ili baš ni malo rastvorljivosti ili moć prijema u rastvor za nemetalne rastopljene mase. Ovu osobinu metala imaju izvesna jedinjenja, od kojih bi se s pravom trebalo očekivati, da će se ista ponašati kao metalne soli, naročito napred imenovane rude i metalurgijski proizvodi, sulfidi, selenidi, teluridi, sulfosoli, arsenidi, antimonidi, fosfidi karbidi i slična jedinjenja i od ovih naročito ona, koja prema svom prirodnom stanju, ili po svom topljenju, imaju metalni ili polumetalni izgled. Poslednja jedinjenja u vezi sa većim ili manjim stepenom metalne provodljivosti za električnu struju u ovoj imaju dokaz po sebi za metalnu prirodu ovih jedinjenja. Dalji dokaz sačinjava njihova velika rastvorljivost i sposobnost rastvaranja čistog prirodnog metala. Ova metalna priroda ovih ruda odavna se iskorišćuje u metalurgiji i to za koncentraciju korisnih sastojaka, kamena, trošne zemlje i tome slično, dok se nepotrebni izbacuju sa zgu-

rom t. j. pre 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 nekih sulfida tako mala, da je do danas među metalurzima o njenom postojanju uopšte vladala raznolikost u mišljenjima. Pronalazač je pak pronašao, da u ovom, kao i u drugim odnosima, ovi sulfidi i t. d., može se tako reći, zauzimaju položaj između metalnog i nemetalnog stanja. Ako se posmatraju prirodni i veštački sulfidi onda se uvidja, da po izgledu postoje metalni, polumetalni i nemetalni sulfidi. Ova podela se slaže sa respektivnim osobinama sulfida. Ali čak i najmetalniji sulfidi, da se tako izrazimo, pokazuju u sravnjenju sa čistim metalima opadajuću metalnu prirodnost, što se u ostalom pokazuje i povećanom, i ako malom, rastvorljivošću u nemetalnim rastopljenim masama n. pr. zguri; i ako se posmatra niz sulfida, naći će se, da ova rastvorljivost kod raznih sulfida jako rasti, prema tome kako metalne osobine opadaju. Zatim čak metalni sulfidi, nasuprot nemetalnim, pokazuju jedan (potpun) odnos, koji potpuno odstupa od prirodnih metala, imajući vrlo veliku praktičnu bezgraničnu rastvorljivost u ovima i moć rastvaranja istih.

Pronalazač je našao, da se rastvorom nametanih sulfida u metalne, priroda metala ovih poslednjih smanjuje n. pr. njihova sposobnost za rastvaranje prirodnih metala i rastvaranje u istima uz istovremeno povećanje njihove rastvorljivosti u nemetalnim rastopljenim masama i moć rastvaranja ovih n. pr. zgure i da se, — ako se upotrebe legure — između metala i metalnih sulfida s jedne strane, i između metalnih sulfida i nemetalnih sulfida i rastvora poslednjih u drugim nemetalnim masama s druge strane, onda se time dobija srestvo za gotovo sve prelazne stadije iz metala u nemetal, svakako u rastopljenom stanju, što je identično s prednjim, — mogu predstaviti sve prelazne stadije od čiste metalne, provodljive, rastopine do elektrolitički provodljive rastopine. Zatim je pronalazač, sravnjenjem raznih sulfida našao da stepen prirodnosti metala iz metalnih sulfida stoji u obrnutom odnosu prema toploti obrazovanja n. pr. granatom — sumpora (32°), tako da su sulfidi sa nižom toplotom stvaranja n. pr. ispod 25 kal. na 1 gram-atom sumpora metalni sa rastućom čistotom metala — prema tome kako opada toplota stvaranja, dok sulfidi sa većom temperaturom stvaranja n. pr. iznad 35 kal. na gram-atom sumpora (čak i manje) izgledaju nemetalni i u rastopini su elektrolitički provodljivi

(n. pr. ZnS , MnS , Al_2S_3 , Na_2S i t. d.). Izuzetak čine, kako se je i iščekivalo, sulfidi koji grade sulfo-soli (As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 , i t. d. kao i HgS). Zatim iz gornjeg se jasno vidi, da sposobnost jednog nemetalnog sulfida da dejstvuje na metalne i polumetalne sulfide disocirajući, rasti sa toplotom stvaranja dotičnog sulfida, i ako se uzme u obzir i temperatura do izvesnog stepena od koga stoji u obrnutoj zavisnosti prema dotičnoj tački topljenja sulfida, koja disocira, i koja je šta više od presudnog značaja za tačku topljenja rastopine i sadržine eutektikuma u nemetalnom sulfidu. To je razlog što su jako bazisni alkalni sulfidi, koji se tope na niskoj temperaturi, podobniji od drugih nemetalnih sulfida za poboljšavanje elektrolitičkih osobina sulfidne rastopine odnosno sulfatnih rastopina. Odnosi rastvaranja i disocijacije rastopina slični su njihovim odnosima u vodenom rastvoru. Ovde, kao što se zna, voda ima samo vrlo malo ili skoro ni malo rastvarajuće ili disocirajuće dejstvo na sulfide grupe sumpor-vodonika odnosno sumpor-amonijska iz analitične hemije, na protiv to dejstvo pripada rastvoru od jako disocirajućeg u vodi rastvorljivog sulfida, koji sačinjava najjače srestvo za rastvaranje i disociranje ovih sulfida. Nije slučajno, što se gore kao „metalni“ označeni sulfidi nalaze u grupi sumpor-vodonika t. j. što su nerastvorljivi u kiselom rastvoru. U kiselom rastvoru njihovo rastvorno srestvo — naime, jako disocirajući sulfidi — nije postojano usled slabo kiselog karaktera sumporovodonične kiseline. Posledica je toga, da je njena disocijacija tako mala, da ona biva napadana samo u maloj meri usled jonske reakcije sa jako disocirajućom kiselinom. Za nemetalne, nesulfidne rastopine stvar stoji kao i kod vode, pošto one po sebi imaju samo sposobnost za rastvaranje i da dejstvuju disocirajući na nemetalne, najjače disocirajuće sulfide, n. pr. alkalne sulfide, zemnoalkalne sulfide i t. d. dok ovi rastvori nemetalnih sulfida u nemetalnim rastopinama dejstvuju kao srestvo za rastvaranje i disociranje drugih nemetalnih, polumetalnih i metalnih sulfida. Ovde ne postoje tako oštri prelazi, i to usled jako promenljivog temperaturnog faktora, kao u vodenom rastvoru, i posledica je toga veći izbor disocirajućih sulfidnih rastvora, pošto izgleda, da najjače disocirajući sulfidni rastvor prestavlja srestvo za rastvaranje i disocijaciju. Isto kao i u kiselim vodenim rastvorima, tako su i u ovim kiselim rastopinama ovi disocirajući sulfidi vrlo malo postojani usled slabo kiselog karaktera

sumporo-vodonične kiseline, i zbog isparljivosti sumpora, gde se kisela struktura rastopine ne može pripisati slabim, neisparljivim kiselinama kao što je silicijumova kiselina. I pri opadajućoj količini elektrolitičnog sulfida opada moć rastvaranja takvih rastopina za druge sulfide t. j. ako oni stoje iznad faze metalnih sulfida. Zbog toga nalazimo n. pr. pri topljenju kamena, da kisela zgura zadržava manje rastvoreni sulfid nego bazisna. Sa rastućim bazitetom rasti do izvesne tačke sposobnost rastopine da zadržava disocirajući sulfid, i istovremeno rasti težnja rastopine da pri reakciji sulfidne faze obrazuje takav sulfid, i sa rastućom sadržinom u disocirajućem sulfidu rasti sposobnost rastvaranja faze za metalni sulfid, koji se prima od sulfidne faze. Posmatrajmo n. pr. jednu rastopinu, koja se sastoji iz tri sloja ili „faze“, naime dole otopljeni prirodni metal, zatim ozgo otopljeni metalni sulfid (n. pr. kamen), koji sadrži nešto prirodnog rastvorenog metala, i odozgo jedan neutralni ili bazisni rastopljeni sloj silikata, koji u rastvoru ima izvesnu količinu sulfida; i ako dodamo dalju količinu nemetalnog (disocirajućeg) sulfida, onda će se ovaj razdeliti izmedju obe faze, t. j. silikatnog sloja i kamena, tako, da njegov parcijalni pritisak bude u obe faze jednak. U sloju kamena smanjuje isti njegovu moć da čisti metal drži rastvoren, a u silikatnom sloju povećava moć rastvaranja za metalni sulfid, koji se uzima iz sulfidne faze. Ako se nastavi dodavanje alkalnog sulfida, onda rasti dalje uzajamna rastvorljivost zgre i kamena, dok se oni pri određenoj meri, tako reći, međusobno ne unište, tako da ostaje samo jedna faza, i ova se vrlo jasno vidi, ako je kamen poreklom od jednog ne mnogo alkalnog sulfida n. pr. gvozdеног sulfida. Za vreme dometanja može se desiti, da se u kamenom sloju jave nova obrazovanja faze, pošto dodavanje alkalnog sulfida snižava osim moći rastvorljivosti za prirodni metal kamenog sloja, i sposobnost prema manje disocirajućim sulfidima i t. d., koji se zbog toga odvajaju i u novoj fazi. Ako se sulfidne rastopine sa više komponenata podvrgavaju reakciji t. j. smanjenju količine sumpora u odnosu na količinu metala, onda se jedan komponent za drugim redukuje u određenom redu. Ova činjenica kao osnov i u vezi sa već ranije navedenim postupkom za smanjivanje moći rastvaranja sulfidne faze čistog metala, omogućava da se izvede nov postupak za potpuno ili delimično odvajanje metala u sulfidnoj smeši i to pomoću delimičnog redukovanja. Ako pak naprotiv imamo leguru prirodnog metala i do-

damo sumpora (kao takav ili kao jako redukujući sulfid) onda će sastojci legure preći po određenom redu u sulfide, naime redom obrnutim onom gore — i u ovom slučaju može se izazivati razdvajanje postalih faza. Ova pojava u ovom pronalasku iskorišćena za izvodjenje određenih odvajanja n. pr. za uklanjanje izvesnih komponenata iz sirovih metala pomoću „sulfidacije ili iz sulfidnih rastopina delimičnim redukovanjem a u mnogim slučajevima može se postići oboje, pošto se izvesni sastojci iz sulfidnih smeša redukuju pomoću onih komponenata, koje se žele prevodjenjem u sulfid ukloniti. Red redukcije sulfida ne ustupa mnogo od reda za redukciju oksida ili oksidaciju sirovih metala i ova se razlika može upotrebiti sprovedjenjem odvajanja. Na red redukcije sulfida utiče se malo dodavanjem nemetalnog sulfida, i u ovom odnosu, imaju izvestan uticaj naročito jako bazisni alkalni sulfidi, na mesto u redu sulfida (Sb_2S_3 i t. d.) koji obrazuju sulfo-soli. Vrlo veliki uticaj na red izdvajanja pak mogu vršiti temperatura i pritisak, naime u slučaju, gde je jedan od reakcionarnih produkata — redukovanih metal ili novoobrazovani sulfid — isparljiv na jednoj od dotičnih temperatura. Reč mahom nije o strogom odvajanju, već o više ili manje nepotpuno bivajućim t. j. obrnutim reakcijama; i ako se jedan od ovih reakcionih proizvoda ispari, onda se kviri ravnoteža i stvara nova količina, koja se opet isparava i t. d. tako da se reakcija prisiljava na ovaj način u potpuni tok za obrazovanje isparljivih proizvoda. S obzirom na ovo, u dosadanjoj je metalurgiji na pr. afinitet sumpora prema cinku potpuno pogrešno shvatan, pošto je cink svoje mesto dobijao izmedju kalaja i olova, dok on u stvari ima tako veliki afinitet prema sumporu, da on, ako se vodi računa da temperatura ne dostiže tačku destiliranja, može potpuno izredukovati gvozdje i bakar iz sulfidnih rastopina. Usled isparljivosti cinka isti se potpuno može izreducirati od n. pr. bakra i gvozdja iz sulfidnog rastvora, ako se temperatura održava iznad temperature destilacije 918° — i to u toliko potpunije, u koliko je veća temperatura. Kao cink ponašaju se i drugi isparljivi teški metali n. pr. kadmijum i do izvesnog stepena i u izvesnim okolnostima i alkalni metali (izuzev litijuma) zemljoalkalni metali i t. d.

Ako uočimo karakteristične oznake za reakciju izmedju sulfida i isparljivih metala — naime:

1. Da oni na podesnoj niskoj temperaturi vrlo jako redukuju sulfide — međjuim bivaju redukovani na većoj temperaturi

od ne naročito aktivnih metala n. pr. gvoždja, čija je redukcija u metal, jeftina.

2. da se oni usled svoje isparljivosti u metalnom stanju vrlo lako mogu odvojiti od drugih prirodnih metala —

onda se otuda može izvesti vrlo podesan postupak za redukciju teško redukujućih sulfida preko isparljivog sulfida kao medju-člana. Ovo se može najbolje pokazati primerom: Kao što je poznato može se električnim putem ili kojim drugim načinom prestaviti iz nečistih sirovina (ilovača, nečisti baukist, razne zemlje i t. d.) nečisti sirovi aluminijum, koji sadrži gvoždje i silicijum (sa n. pr. 30% Al) ili koja druga aluminijumova legura. Ako se sad ovaj sirovi aluminijum upotrebi za redukciju cinkblende po reakciji $2Al + 3ZnS = Al_2S_3 + 3Zn + 2,6Cal$, onda će se dobiti u prkos reverzivnosti reakcije na podesnoj visokoj temperaturi (n. pr. u električnoj peći pomoću prethodnog pregrejavanja ili istovremenim sulfid-perlitnim reakcijama) potpuno destiliranje cinka, prevodjenje aluminijuma iz sirovog aluminijuma u čist Al_2S_3 , i istovremeno iz drugih sastojaka sirovog aluminijuma dragoceni fero-silicijum ($Fe + SiO_2$ iz ruda). I kod ove važne reakcije nije potrebno, da se dotični materiali brižljivo mešaju, pošto novo stvoreni, srazmerno lako topljivi Al_2S_3 može rastvoriti cinkblendu i druge (njihovu tačku topljenja sniziti) i time stvara kontakt. Uzmimo zatim načinjeni Al_2S_3 snižavajući mu tačku topljenja dodavanjem alkalnog sulfida i dovedimo ovaj u reakciju sa izdvojenim čistim cinkom (ili prečišćenim cinkom) pod takvim okolnostima, da temperatura, bude ispod destilacione temperature cinka, onda će reakcija teći nepotpuno s leva na desno. Otočimo li leguru cinka i aluminijuma i ako destiliramo cink, onda smo na taj način dobili trgovački aluminijum. Što se tiče aluminijuma, poslednji deo procesa nije od naročitog značaja, pošto se aluminijum-sulfid elektrolizom može izvanredno lako cepati u aluminijum i sumpor. Reakcija sumfida na nižoj temperaturi sa cinkom (ili drugim isparljivim metalima) uz naknadno destiliranje ostataka može u mnogim drugim slučajevima biti od velike koristi (n. pr. za redukciju teško topljivih metala, molibdena, hroma, mangana, vanadina, volframa i t. d. iz njihovih sulfida i slobodnih od neprijatnih sastojaka n. pr. ugljenika) gde je primenjeni cink kao redukciono srestvo, izradjeno ma kojim načinom prestavljanja.

Kao što je gore nažnačeno, to nije samo tako, ako je reakcioni proizvod isparljivi materijal, već i onda ako je to isparljivi sulfid, jer se reakcija može

uputiti potpunom toku povećanjem temperature. Takve, vrlo važne slučajeve stvara redukcija sulfida silicijumom i titanom, pošto ovi (i drugi) na visokoj temperaturi (na pr. u elektotermičnoj peći) dejstvuju jako sulfido redukujući usled isparljivost sulfida. Naročito je važan silicijum, jer isparljivost sulfida omogućuje, kao što je gore rečeno, da se dobije čist Al_2S_3 u prisustvu fero silicijuma (poslednji tek onda reaguje sa sulfidom kad sav metalni aluminijum nestane). Kao redukciono srestvo tilan je važan, jer na tome počiva metoda da se iz nečistih litanskih ruda dobije n. pr. ilenit elektrotermičkim topljenjem do ferotitana i naknadne reakcije ovog sa sulfidima n. pr. gvozdenim sulfidom jedne strane kao destilat, koji se lako može okidacijom ili kojim drugim načinom pripremiti za skupoceni TiO_2 ili TiS_2 , i s druge strane sumporno sirovo gvoždje, koje se prema jednoj u sledećem označenoj metodi za cepanje sulfida može lako preraditi u važno gvoždje.

Ako nije reč o isparljivim metalima odnosno metalnim sulfidima, onda temperatura za više ili manje potpuniji tok reakcije igra samo podređenu ulogu, ako je ona dovoljna samo za topljenje materijala. Kod ovih reakcija se vrši u jednom određenom redu — kao što je ranije rečeno, i ovaj red stoji u izvesnom odnosu zavisnosti od temperature stvaranja dotičnog sulfida, pošto će reakcija uopšte (ali ne uvek) ići onim pravcem, koji razvija toplotu, i ako je ovo razvijanje toplote vrlo jako, pokazaće se tendencija da se reakcija vrši potpuno. Iz ranijih posmatranja znamo, da metalna priroda sulfida opada sa rastućom toplotom stvaranja, pošto nemetalne ili tačnije elektrolitičke osobine raste sa temperaturom stvaranja. Odatle izlazi, da će metali, čiji su sulfidi nemetalni t. j. koji su u rastopini za električnu struju električno provodljivi, redukovati metalne sulfide u metale razvijajući toplotu i u mnogo slučajeva skoro potpuno, a što je vrlo važno. Dalje dobija se kao posledica ranije objašnjenih odnosa oštro izdvajanje novo stvorenog sulfida i izredkovanog metala u dve faze. U vezi sa ranijim izlaganjem jasno izlaze koristi redukcije sulfida teških metala (i drugih) pomoću metala ili elemeneta, čiji su sulfidi nemetalni ili su elektrolitički provodni u rastopini, što je karakteristično za ovaj postupak. Pomoću ovog postupka, koji po sebi prestavlja proces cepanja sulfida, dobijamo srestvo da zadatak elektrolitičkog cepanja sulfida promenimo u elektrolitičko cepanje sulfida, koji su u rastopini potpuno elektrolitički provodljivi, tako da se ovi

elektrolizom rastopine odvajaju u sumpor i agens metal, koji se ponovo dobijaju. Krajni je rezultat prema tome elektrolitičko cepanje sirovih sulfida u metal i sumpor. Prema tome da li se proces izvodi u dvema odvojenim operacijama ili se obe kombinuju u jednu, mogu se postaviti dva bitno različna oblika izvodjenja.

1. Proces izveden dvema operacijama: Ovaj se proces može izvesti kao stvarni kružni proces, pošto se sirovi sulfidi redukuju sa jednim metalom, čiji je sulfid elektrolitički provodljiv (n. pr. Al_2S_3) ili se može lakše od sirovog sulfida podvrći elektrolizi, zatim se agenski metal regenerira elektrolitičkim cepanjem u rastopini obrazovanog sulfida t. j. sa stalno opadajućim agensom metalom. Mnogo je pak korisnije da se prva operacija istovremeno iskoristi za izvlačenje agensa metala iz njegovih legura sa elementima, koji u redu „sulfidacije“ prelazi kasnije nego agens metal iz metalne u sulfidnu fazu, tako, da se pri odmeravanju količina ovo uzima u obzir; ili da se ovaj sulfid agens metala dobije u čistom stanju, kome naknadno elektrolitično cepanje daje agens metal u trgovačke čistom stanju. U izvesnim slučajevima može korisno očišćeni sulfid predstavljati trgovačku robu ili da obrazuje početnu tačku za dobijanje istog (n. pr.: TiS_2 za TiO_2) i t. d. tako da u ovim slučajevima elektroliza otpada. Koristi ovog poslednjeg oblika izvodjenja — sa, tako reći, promenljivom količinom agens metala — onda se vrlo jasno vide, ako iz bliže posmatramo elemente, koji su obuhvaćeni definicijom našeg agens metala. To su u prvom redu svi tako zvani laki metali (alkalni metali, zemljoalkalni metali, aluminijum i t. d.) i drugi hemijski vrlo aktivni (to jest ne plemeniti elementi) n. pr. silicijum, titan, fosfor, bor i t. d. i osim toga jedan deo najaktivnijih teških metala n. pr. cink, kadijum, mangan, hrom, vanadin, volfram i t. d. Mnogi od ovih elemenata nalaze se u velikim količinama u zemljinoj kori, ali tim manje su jeftiniji u elementarnom stanju i kao trgovinski metali, jer je njihovo dobijanje usled njihovog velikog hemijskog aktiviteta odnosno teške redukcije i istovremenog prečišćavanja vrlo skupo; sadanje dobijanje počiva prema tome na skupom hemiskom pripremanju sirovina. U mnogo slučajeva može se nečista smeša nekih od ovih teško redukujućih metala dobiti jeftino prema dosadašnjim metodama n. pr. redukcijom pomoću ugljenja na visokoj temperaturi (u elektrotermičkoj peći), pošto ova redukcija, koja je često nemoguća kod čistih oksida, ispada za rukom samo onda ako su tu u

isto vreme lakše redukujući metali ili njihova jedinjenja. U ovom procesu reakcije sa sulfidima teških metala leži dragoceni proces rafiniranja za ove sirovine, pošto vrednost kako sulfidne faze tako i metalne faze rasti pri promeni komponenata. Stoga ova reakcija sačinjava važnu kombinaciju metalurgije lakih metala (ili teško redukujućih metala) sa metalurgijom teških metala. Slučaj je, da su okolnosti za ovu kombinaciju još povoljnije, što se udaljuju izvesne komponente, koje se javljaju u sirovinama lakih metala, i koje bi inače bile štetne, sasvim nevoljno pri dobijanju sirovine kao destilacionog proizvoda ili pretvaranjem u zguru. Zatim je elektrolitičko dobijanje metala iz sulfida mnogo jevtinije nego dobijanje oksida, budući da je mnogo manje potrebno snage i pošto je mala ili vrlo mala hemiska potrošnja elektroda. U istovremenom realizovanju ovih faktora leži jedan veliki deo vrednosti ovog pronalaska. Da bi se pomenuto bolje razjasnilo, navodim kao primer izvanredno važnu primenu za dobijanje aluminijuma iz nečistih sirovina uz istovremeno dobijanje metala i sumpora iz sulfida. Od nečistih sirovina (neočišćeni baukist, ilovača, razne zemlje i t. d.) dobija se elektrotermičkim putem nečisti sirovi aluminijum (koji sadrži gvoždje — silicijum — i titan), uz destiliranje ili pretvaranje u zguru alkalija, zemnoalkalija i metala, koji se teže redukuje nego aluminijum. Ovaj sirovi aluminijum upotrebljava se za redukciju gvođenog sulfida prema jednačini $3FeS + 2AlS + 3Fe + 54Cal$; uz tako jako razvijanje toplote, da se redukcija vrši sama po sebi i to stapaujući reakcione proizvode, ako se sirovine zagrevaju do temperature na kojoj se vrši reakcija (oko 700—800°). Upotrebljeni gvođeni sulfid može se primeniti u obliku prirodnog magnet-sljunka, sumpornog i tome slično, ali s obzirom na potrošnju aluminijuma najbolje je da se isti pretvori u niski sulfidni stupanj i uzev to u obzir, da se redukovani metal dobijen iz ferossilicijuma, da se isti podvrgne prethodnom čišćenju. Prema tome kako se pusti da reakcija ide sa ili bez suviška gvođenog sulfida, može se silicijum sirovog aluminijuma upotrebiti za redukciju gvođenog sulfida uz isparavanje Si, Al, SiS_2 (i Ti kao TiS_2), ili da se silicijum ostavi u redukovano gvoždje, ovo poslednje je u mnogo slučajeva od koristi. Gotovi ferossilicijum ili gvoždje može se, ako je potrebno, osloboditi od zadnjih ostataka sumpora i t. d. pomoću dole opisanog elektrolitičnog procesa za izdvajanje sumpora, ili postupcima poznatim u metalurgiji gvoždja. Ako bi se

premnogo aluminijuma upotrebilo, onda bi pri prvoj reakciji ispaao čist Al_2S_3 , ali korisno je, da se da nešto više gvoždenog sulfida i isti očisti posle otapanja ferrosilicijuma redukcijom sirovog aluminijuma odredjenog za iduće punjenje našto se otiče čist Al_2S_3 i t. d.

Ako se reagira kamen u rastopini sa otopljenim sirovim aluminijumom, onda se mora donošenjem hladnog materijala smanjiti temperatura reakcije ili da se toplota iskoristi za topljenje starog gvoždja ili za koji drugi proces, koji se vrši istovremeno u smeši na primer: za redukciju i destilaciju cinka iz cink sulfida. Ova poslednja kombinacija povoljna još i zbog toga, što se rastvaranjem cink sulfida u gvoždenom sulfidu za vreme ili posle topljenja kamena može cink sulfid podvrći prethodnom čišćenju. Proces reakcije može se izvoditi u istim spravama u kojima je topljen sumporni šljunak, ali bolje je u naročitom aparatu ili peći, koja se sastoji iz jednog tiganja ili ognjišta, gde se treba zbivati redukcija, i koja se jednom ili drugom od poznatih metoda održava na podesnoj temperaturi, a ako onda razvijena reakciona toplota nije dovoljna onda se peć snabdeva uredjenjem za kondenzaciju i zatvara. Uostalom proces nije vezan za jedan odredjen aparat, ovaj se može graditi po volji i po starim metalurgiskim postupcima i spravama.

Na sličan način mogu se za industriju gvoždja važni metali kao mangan, hrom, volfram, vanadin i dr. dobiti u čistom stanju iz nečistih sirovina na primer time, što se prvo jeftinim putem (na primer elektrotermičkom redukcijom pomoću uglja) dobija nečisti sirovi metal, na pr. ferohrom sa ugljenikom, čija se potencijalna hemiska energija iskorišćuje za redukciju gvoždja iz gvoždenog sulfida uz dobijanje na pr. hrom sulfida, iz koga se elektrolizom može dobiti hrom bez ugljenika ili ferohrom.

U izvesnim slučajeveima može biti korisno da se tretiraju i legure metala (odnosno sirovih metala) čiji su sulfidi metalni, sa sulfidnom fazom u rastopini u cilju promene metalnih komponenata što je korisno za obe faze. Naročito je pak važna ova redukcija sulfida sa metalima, čiji su sulfidi metalni u vezi sa dole opisanom metodom direktno elektrolitičko odvajanje metalnih sulfida, da bi se broj komponenata sulfidne smeše smanjio, i naročito za eliminiranje isparljivih metala. Na ovaj se način može na pr. destilacijom odstraniti i dobiti cink iz sumpornog šljunka sa sulfid cinkom posle prethodnog topljenja do kamena uz dodavanje metalnog

gvoždja i to pre nego što se kamen podvrgne pomenutom elektrolitičnom procesu cepanja. Ako je reč o kompleksnim sulfidnim smešama, može se, kao što je ranije rečeno, proces tako urediti, da se u isto vreme vrši delimična redukcija komponenata sulfidne smeše; onda gde vredi povećati razliku odvajanja dveju komponenata možemo dodati treću, koja se lakše nego prva a teže od druge cepa. Eventualno se može izazvati redukovanje raznih frakcija agensa metala.

Ako se ne radisa promenljivom količinom agensa metala već sa jednom uvek istom onda je jasno da se obe operacije, proces reakcije i elektrolitički proces odvajanja mogu spojiti u jednu jedinu operaciju time, što se u elektrolitičnim aparatima za odvajanje dodaje sulfid, koji se treba cepati, ali uvek u manjoj količini nego što ima cepanog metalnog agensa metala, koji onda hemiski čisto redukuje dovedeni sulfid. U sledećem navedemo mnogo korisnije izvodjenje ove kombinacije za direktno elektrolitičko odvajanje metalnih sulfida. Što se tiče elektrolitičkog odvajanja nemetalnih sulfida, za Al_2S_3 već nam je poznato, ali ne i za sulfide teških metala (ZnS , CdS , MnS , Cr_2S_3 i t. d.

Elektrolitičke osobine nazad pomenutih nisu bile dovoljno poznate do sada, jer je njihova tačka topljenja vrlo visoka, delom iznad njihove temperature destilacije. Prema gornjim izlaganjima i rasmatranjima lako je pokazati postupak za elektrolitičko odvajanje ovih sulfida, kao i naročitih mera predostrožnosti koje se moraju preduzeti. Tačke topljenja mogu se dodavanjem ili rastvaranjem u drugim sulfidima (nemetalnim) naročito lako topljivim (alkalni sulfidi, Al_2S_3 i t. d.) smanjiti. Ovi poslednji kao što je pomenuto, imaju odlično dejstvo na elektrolitičku disocijaciju odnosno moć sprovođenja rastopine. Rezultujući rastvor metalnog sulfida u nemetalnom sulfidu može se zatim izložiti elektrolizom na sličan način kao što znamo o elektrolitičkom odvajanju Al_2S_3 , ili u kojoj drugoj podesnoj aparaturi. Ova mora biti vrlo dobro zatvorena i snabdevena jednim uredjenjem za hvatanje i kondenzovanje sa anode izlučenog i destiliranog sumpora (kao i drugih anodnih proizvoda) i uredjenja za odvojeno hvatanje i kondenzovanje n. pr.: Zn, Cd , kad je temperatura iznad destilacione temperature katodno izlučenog metala. Ako u rastopini postoje više sulfidnih elemenata, onda može postati delimično elektrolitično cepanje, koje je podvrgnuto istom radu i istim uslovima kao što je pomenuto kod redukcije sa agensom metalom. Elektroli-

tičko odvajanje od nemetalnih sulfida teških metala rastvorenih u sulfidu lakih metala jeste jedan u čisto tehničkom pogledu osetljiv proces i to usled izvanredne osobine da lako tečenje i istovremeno velike sposobnosti rastvaranja za sulfide svih stupnjeva sulfidacije, ove činjenice izazivaju gubitak u struji usled reakcije između katodnih i anodnih stupnjeva sulfidacije, kao i usled anodnog obrazovanja polisulfida i kod legiranja metalnog sulfida i pri delimičnoj metalnoj provodljivosti. Stoga proces teče lakše i sigurnije ako sulfidnu prirodu (ili prirodu metala) rastopine snizimo daljim potapanjem nesulfidnih, nemetalnih jedinjenja i zatim naročito oksidnih kiselina i baza (odnosno njihovih soli), koje, kao što je pomenuto, osim elektrolitičkih osobina nemetalnih sulfida, smanjuju moć rastvaranja za metalne sulfide, lako točivost rastopine, sposobnost za anodno obrazovanje polusulfida i dalje povećavaju moć za ispuštanje sumpora pošto se kod elektrolize vrši bogaćenje neisparljivih kiselina na pr. SiO_2 . Ovo saznanje u toliko je važnije, pošto je reč o prirodnim rudama jer se retko govori o čistim sulfidima već mahom o takvim koji su izmešani sa izvesnim procentom oksidnih jedinjenja (silikati, karbonati) i koji se pri podesnoj sintezi u sastavne delove mogu načiniti elektrolitom odnosno isti se skupljaju u elektrolitu, koji na taj način preuzima funkciju metalurgijskih zgura.

U elektrolitima se skupljaju najteže redukujuća se jedinjenja i osim srazmerno bezvrednih silikata i t. d. — i izvesni teško se redukujući sastavni delovi ruda na pr.: mangan u cinkanim rudama, vanadin i t. d., koji se iz elektrolita mogu naknadno preradom dobiti. Za sklop elektrolita dolaze u obzir ove činjenice kao što je dole izloženo za elektrolizu metalnih sulfida. I ovde je potrebno da se održava izvestan bazitet dometalnih nesulfidnih sastojaka ali postoji mnogo veća sloboda u odmeravanju ovih kao i kod procentualno sulfidne količine. Za snižavanje tačke topljenja i poboljšavanje elektrolitičkih osobina osobito su aktivne alkalije, ali pošto se, zbog stvaranja zgure od nečistoća mora raditi sa rastućom količinom elektrolita, koja se s vremena na vreme skida, to su za izbor sklopa merodavni osim elektrolitnih osobina i drugi faktori, kao ekonomski obziri, cena, moć regeneriranja skupih sastojaka ili upotrebljivost za druge celji na pr. kao elektrolit za cepanje metalnih sulfida ali i za njegovo preobraćanje u trgovinski proizvod na pr. staklo, cement, veštački kamen, per-

mutiti, ujtramerin, i t. d. što se pri podesnom uredjenju elektrolize može lako izvesti.

Iz ranijih razmišljanja jasno je, da male količine metalnih sulfida rastvorene u nemetalnim gube svoju metalnu prirodu i podležu elektrolitičkoj disocijaciji i onda mogu, naročito ako je ovaj rastvor rastvoren odnosno istopljen u nesulfidnoj nemetalnoj rastopini, biti podvrgnuti gornjoj direktnoj elektrolizi. Saglasno pomenutom obrazovanju faza i uslovima za to, možemo ovoj elektrolizi metalnih sulfida dati jedno mnogo probijačnije izvodjenje. Posmatrajmo na ime nemetalnu fazu kao elektrolit i regulišimo shodno izloženim principima njen bazitet i sadržaj u nemetalnom sulfidu tako, da on prima samo pomenutu količinu metalnog sulfida iz sulfidne faze, onda će se, ako ovaj sadržaj u metalnom sulfidu opada usled elektrolitičkog odvajanja, ova količina automatski obnoviti ulaženjem iz sulfidne faze, tako, da će se proces sam regulisati. Značaj je toga očevidan, ako se sirovom materijalu, koji se sastoji iz nemetalnog sulfida n. pr.: cink sulfida dodaju metalni sulfidi n. pr. PbS , CuS .

Ako se zatim zamisli raspored na pr. kao na šematičkoj slici br. 1b, gde je (a) grafitna anoda, (m) ugljena katoda, (e) elektroliti i (s) metalna sulfidna faza, onda će se dodavanjem sirovog sulfida metal položiti na (s). Ako se temperatura održava iznad temperature destilacije cinka, onda će se ovaj elektrolizom lučiti na (m) u obliku pare i može biti odveden iz katodnog odeljka, pošto se on na ovoj temperaturi ranije redukuje od gvoždja i bakra. Čak i na ovoj temperaturi lakše redukujući se neisparljivi metali (olovo, srebro) lučiće se (m) padaće i skupljaće se na dnu (s). Sličan raspored može se primeniti ako se radi o elektrolitičnom izdvajanju metala sa vrlo visokim tačkama topljenja direktno iz sulfida u čvrstom obliku (n. pr. molibden iz očišćenog molibdenovog sjaja), (s) predstavlja sjaj molibdena, koji postupno nestaje, a katoda (m) metalni čvrsti molibden. Ovaj poslednji se vodi iz kupatila u meri, u kojoj pri elektrolizi rasti. Na ovaj način se mogu vrlo lako gvoždje bez ugljenika, nikel, hrom, volfram, i t. d. elektrolitički izlučiti neposredno u čvrstom, masivnom obliku. U većini slučajeva je na nacrtu 1a šematički predstavljen raspored najprostiji i najpodesniji. Ovde su metalna sulfidna faza (s) i iz ove izlučena rastopljena metalna faza (m) vezane direktno kao katoda sa (e) kao elektrolit i (a) kao anoda (od uglja, grafita ili kog drugog materijala), koje ulaze u (e)

ne silazeći do (s). Kod ovog rasporeda sama elektroliza izaziva izvesna pomeranja u odnošajima ravnoteže izmedju faza, što se na svaki način mora voditi računa pri izboru sastojaka za elektrolite. Uzmimo prvo normalan slučaj: podesan bazisan elektrolit sastavljen od, docnije definisanih, stalnih kiselina i baza n. pr. iz alkalno-aluminijevog silikata, sa podesnom sadržinom jako disocirajućeg nemetalnog sulfida (n. pr. Al_2S_3), koji stoji izmedju elektrolita i sulfidne faze u izvesnom odnosu ravnoteže. Ova se ravnoteža kviri kad se elektroliza prekine; kiseli sastojci elektrolita idu na ime ka anodi, gde se, najlakše se odvajajući, u ovom slučaju sumpor, luči u obliku pare i vodi u kondenzator (k), medjutim baze elektrolita idu ka površini sulfidne faze, odakle se u „konkurenciji za sumpor“ oni prvo prevode u sulfidnu fazu, čije prevodjenje iziskuje najmanje snage, i to uz odvajanje u ovoj fazi ekvivalentne količine teškog metala po principu procesa taloženja. Pri ovom odvajanju opada sadržina sulfida elektrolita ili parcijalni pritisak sulfida u ovoj fazi tako da uvek postoji na anodi dovoljna količina sumpornih jonova, i ako je elektrolit dobro odbalansiran, onda proces teče dalje pri čem elektrolit, služi tako reći za prenos sumpora iz sulfidne faze ka anodi, sve dok se cela sulfidna faza ne redukuje u metal. Zatim najposle, nastupa odnos ravnoteže izmedju sadržine sulfidne u redukovanom metalu i sulfidne sadržine u elektrolitima; i ako se neprestanom elektrolizom smanji ova poslednja sadržina, onda se kvira ravnoteža, tako, da metalna faza odvaja nove količine sulfida ili sumpora elektrolitima, sve dotle dok metal ne postane slobodan od sumpora. Na ovaj način postize se šta više lako, da se iz otopljenog sumpornog gvoždja (dobiveno iz pirita ili magnezita i prečišćeno n. pr. topljenjem i podelom (dobije čisto gvoždje bez sumpora i ugljenika). Najbolje se ipak ova elektroliza gvoždenog sulfida vrši u dva stupnja, pri čem se radi odstranjenja glavne količine sumpora n. pr. (99,5%) prvo elektrolizira na srazmerno umerenijoj temperaturi (1200—1300°), medjutim poslednji ostaci sumpora elektroliziraju se na temperaturi topljenja gvoždja, i to upotrebljujući promenjeni elektrolit, koji pošto se radi o kratkom elektroliziranju, može imati veći električni otpor, ako podnosi samo temperaturu i ako je jeftin (n. pr. krečnjački alkalo-aluminium silikati). Ako u elektrolitima (slučajno ili namerno dodamo) postoje oksidi gvoždja, mangan, hrom, volfram i dr., onda se ovi pri elektrolizi, ako se ova samo dugo produži,

prevodi u gvoždje, tako da dobijamo neposredno odgovarajuće vrste čelika, (ili fero legure). I za vreme prve elektolize mogu se dodati sulfidi n. pr. mangana, molibdena, nikla i ostali i dobiti neposredno odgovarajuće proizvoljne koncentrisane fero legure bez ugljenika. Gore navedeni primer izabran je, delom zbog toga što se odvajanje sumpora iz gvoždja smatra kao jedan od najtežih metalurgijskih zadataka, ali naročito zbog toga što gvoždjeni sulfid, prestavlja najteži zadatak za ovu elektrolizu metalnih sulfida, jer ista stoji na granici izmedju metalnih i nemetalnih sulfida.

Odvajanje izrazitijih metalnih (plemenitijih) sulfida, kao bakar sulfid, srebrni sulfid i ostali, ispada mnogo lakše i ne iziskuje tako veliku pažnju u izboru elektrolita da bi se za vreme elektrolize stvarno održavale faze, i njihove niške tačke topljenja olakšavaju znatno zadatak. Za ove teške metale fracionarno elektrolitičko odvajanje igra važnu ulogu, pošto ono direktno omogućava za vreme lučenja mnoga korisna odvajanja, koja su slična redukciji pomoću metala. Tako na pr, ispada za rukom, da se iz arseno-bakarno-olovnog kamena, ako sulfidnoj fazi ima dovoljno alkalisulfida izdvaja delimično meko t. j. olovo bez arsena kao i glavna količina bakra: ako u kamenu u isto vreme ima gvoždja koje je izdeljeno izmedju olova i bakra; onda se i ovi poslednji strogo izdvajaju. Ovaj proces u vezi sa procesom raspodele, rešava mnogo teška metalurgiska izdvajanja i omogućava iskorišćenja ruda iz sastojaka, koja su kod ranijih metoda propali.

Da di elektroliza dobila gore opisani normalni tok, moraju biti ispunjeni razni uslovi. Ona mora pre svega podneti dotične temperature bez isparavanja. Zatim mora, ako se ne mora stalno obnavljati, imati osnovu od kiselina i baza, koje za vreme elektrolize stalno ostaju u elektrolitima tj. mora imati konstantne kiseline i bazisne sastojke. Kao isparljive ostatke kiselina, koji usled anodnog izdvajanja napuštaju elektrolite treba smatrati privremeno kisele sastojke elektrolita kao na pr. Cl , Co_2 , SO_2 , NO_2 i t. d. Kao stalno kiseli sastojci dolaze u prvi red ne isparljive ili vrlo malo isparljive kiseline ili ostatci kiselina kao: SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , W_2O_6 , zatim još nekoliko čije anodno lučenje nastupa tek posle anodnog izdvajanja kiseonika. „Stalno bazisni sastojci“ jesu takvi, koji pod ovim uslovima docnije luče metal nego što metalni sulfidi luče, i pošto su sulfidi nemetalni, tako da oni, koje elektrolizom prevode u sulfide, povećavaju količinu elek-

trolitički disociranih sulfida u obe faze. Takvi „stalno bazisni sastojci“ jesu na pr. alkalije, zemnoalkalije, Al_2O_3 , MnO , Cr_2O_3 i dr., „Prolazno bazisni sastojci“ su takvi, koji su elektrolizom redukovani, pre nego što je sulfidna faza redukovana ili kao metalan sulfid preveden u sulfidnu fazu, u metal (na pr. Cu_2O , u Cu_2S , PbO u PbS , FeO u FeS , FeO u izvesnim slučajevima zauzima međupoložaj). Nije slučajno što je prednja definicija stalnih kiselina i baza skoro istovetna sa za reakcioni proces-definisanim oksidima agenskih elemenata (odnosno sulfidima), pošto se ova direktna elektroliza metalnih sulfida može smatrati do izvesnog stepena kao kombinacija u početku pomenute prve i druge operacije. Normalan tok elektrolize iziskuje za gradjenje elektrolita ne samo održavanje stalnih uslova bazisnosti i t. d. već i izvesnu pažnju u izboru „stalnih“ kiselina i baza. Ovde na ime i jedna druga činjenica igra neku ulogu, na ime, veća ili manja lakoća, kojom će dotična baza ili kiselina prevesti iz oksida (odnosno elektrolita) u sulfid. Ako pak jedan elektrolit iz početka ima više stalnih bazisnih i kiselih sastojaka, onda se za vreme elektrolize vrši tako reći „izvanredno prevodjenje“ oksida u sulfid pošto se oni, čije prevodjenje u sulfide zahteva najmanje snage, prvo i u većoj količini prevode, pri čem se rad ovde, razume se, o hemiskim pojavama ravnoteže vrši bez suviše oštih prelaza. Alkalni metali iziskuju u bazinim (ili neutralnim) elektrolitima srazmerno malo snage za prolaz iz oksida u sulfid, zbog čega se oni i lakše prevode nego izvesni teški metali koji obrazuju metalne sulfide. Kalijum je lakši od natrijuma a oba lakša od litijuma. Sa rastućim aciditetom (na pr. SiO_2) elektrolita rasti energija potrebna za prevod i to za alkalije jače nego npr. za zemnoalkalije, tako da npr. litijum u vrlo kiselom elektrolitu pripada onome, koji najkasnije od sviju prelazi u sulfid, dok se prelazna tačka natrijuma približuje tački zemnoalkalija i tačka kalijuma, gvoždju. Aluminijum iziskuje vrlo mnogo snage za prevodjenje iz oksida u sulfid, ova se energija ne menja mnogo sa aciditetom tako da je on možda onaj element iz bazisnog (neutralnog) elektrolita čije prevodjenje u sulfid, bez obzira na retke elemente, iziskuje najviše energije, jedino ga u kiselom elektrolitu premaša litijum. Ovde šta više imamo sredstva da iz oksidno kiselog elektrolita prevedemo aluminijum u sulfidnu fazu. U ovom takmičenju oko prevodjenja u sulfid na granici elektrolita i sulfidne faze učestvuju i stalne kiseline elektrolita. Ovaj se fenomen

tek onda javlja u takmičenju sa najkasnije prevodljivim fazama (Al, Li itd.), jer one stalne kiseline (SiO_2, TiO_2 itd.), sve iziskuju mnogo snage za prevod oksida u sulfid a naročito onda, kada je elektrolit vrlo kiseo. Odavde a u vezi sa ranije rečenim, jasno je kako se treba za ranije opisanu normalnu elektrolizu metalnih sulfida praviti elektroliti. Mogu se za snižavanje tačke topljenja elektrolita upotrebiti alkalije kao i za poboljšanje elektrolitičkih osobina sa alkalnim sulfidom i drugim sulfidima po obema fazama kao prenosno sredstvo za sumpor iz sulfidne faze ka anodi. Silicijumova kiselina pak, ova obrazuje stalni kiseli sastojak elektrolita — najbolje će bazirati potrebni bazitet elektrolita na jednu bazu — iziskuje za prevod oksida u sulfid odgovarajuću veliku energiju; jer bi inače normalan tok elektrolize bio vrlo labilan. U praksi su se sulfidni alkali — aluminijev silikati ($Na_2Al_2Si_2O_8, Na_2S$) pokazali kao odlični elektroliti sa malim unutarnjim otporom. Interesantna je moć gvozdenog oksida da smanjuje tačku topljenja silikatne rastopine i da popravi njegovu elektrolitičku provodljivost. FeO može zbog toga u izvesnom stepenu zameniti alkalije. Gde je nužno održavati visoke temperature kao kod poslednjeg odvajanja sumpora iz gvoždja, može sa korišću jedan deo alkalne sadržine (pošto bi litium bio suviše skup) zameniti zemnoalkalijama, koji vrlo dobro mogu zameniti Al_2O_3 . Pored tehničkih osobina dolaze u obzir pri izboru elektrolitne strukture i cena, mogućnost nabavljanja sirovine, primese u rudi, i to je u svakom posebnom slučaju lokalno pitanje: kako da se iz mnogobrojnih elektrolita izabere ekonomno najbolje. Još veća sloboda u ovom izboru postoji, ako se ne iziskuje mnogo u pogledu elektrolitične provodljivosti, već se usled velikog unutrašnjeg otpora razvijena toplota iskorišćuju za metalurgijske svrhe n. pr. za topljenje starog metala ili za procese, koji se vrše istovremeno i koji potrebju toplotu. Pored „stalnih sastojaka“ mogu biti za vreme elektrolize jedan niz „nestalnih sastojaka“ ili se mogu uvesti sa sirovinom. Ovi se sastojci pri neprekidnoj elektrolizi bilo kao isparljivi anodni produkti uklanjaju ili prevode u metalnu ili sulfidnu fazu. Ovaj postupak je naime jedan vrlo elastičan proces, kojim se mogu, osim što priprema sulfide, istovremeno iskoristiti svi mogući metalni drugi proizvodi (orsidi, stari metal, olupine i t. d.) slično kao kod stare peći sa oknima ili kod plamene peći. Za izvođenje postupka iskorišćuju se i stari metalurgijski postupci u najvećoj meri. Dej-

stvo raznih dovoda lako se uvidja, ako se ima na umu, da se samo njihove sadržine u „stalnim sastojcima“ skupljaju u elektrolitu i da se kod eventualno daljih dodavanja moraju kompresovati. Na ovoj osnovi mogu se lako za vreme elektrolize ili posle sastojci, koji grade zguru, pretvoriti u korisne proizvode (staklo, cement, veštačko kamenje), tim pre, što možemo neprestanom elektrolizom topljenja potpuno dobiti i ukloniti iz elektrolita bez sulfidne faze, teške metale (Cu, Fe) i sumpor, budući da su ovi sastojci u metalurškim zgurama za gornje svrhe najneprijatniji. Iz gore rečenog kao i iz onog što sledi vidi se, da se anodni proizvodi, koji se gube napadajući ili ne anodni materijal, javljaju i moraju uhvatiti u kondenzatoru — u izvesnim slučajevima isti se delimično kondenziraju. Ako je elektrolit redukovan na niske „stalne sastojke“ i nema dovoljno sumpornih ionova ili sulfida na anodi, onda će se kiseonik na anodi odvajati i ako se upotrebljava ugljena anoda, on će odlaziti kao CO. Inače anoda može biti načinjena od ma kog pogodnog nenagrizljivog ili izloženog napadu metala (na pr. ugljen, grafit, metalni sulfid ili metal). Na šematičkom nacrtu Br. 1c pokazan je jedan raspored, gde je otopljen metalni sulfid (sl.) upotrebljen kao anoda, dok je sulfidna faza (s₂) načinjena kao katoda, i elektroliza se vrši u elektrolitu (c) preko jedne neprovodljive pregrade, koja se hladi. Ako se ne upotrebljava nesulfidna rastopina iznad metalnog sulfida (otopljenog ili čvrstog), koji je vezan kao katoda onda se vrši za vreme prvog dela procesa obrazovanje sulfida na račun baza elektrolita sumpora iz sulfidne faze; novo obrazovani sulfid deli se između dveju faza — elektrolitičke faze i sulfidne faze — tako da njegov parcijalni pritisak u obe faze biva jednak. U koliko je veća sulfidna faza u sravnenju prema količini elektrolita, u toliko će se više sulfidna faza dokopati novo stvorene sulfidne količine — i odna ako je sulfid nemetalan n. pr. alkalni sulfid — u toliko će duže trajati dok sadržina sulfida u elektrolitu postane dovoljno velika da stvarno saopšti prenos sumpora pri upotrebljenoj jačini struje. Pošto se obrazovanje sulfida vrši na račun elektrolitovih baza, to će i on usled toga postati kiseo, i sa njegovim aciditetom opadaće njegova sposobnost da rastvara sulfid. Ako je sulfidna faza dovoljno velika i ako se baze elektrolita mogu lakše prevesti u sulfid nego kiseli sastojci, onda neće moći nastati uopšte normalno elektrolizno stanje, pošto se sadržaj baza iz elektrolita u naj-

većoj meri prevodi u sulfidnu fazu kao sulfid. Ovo je pojava, koja se mora kod normalne elektrolize ukloniti, kao što je već objašnjeno. Istovremeno ima jedno srestvo da se izvesne baze elektrolita skupe odnosno delimično ili sasvim kao sulfidi prevedu u metalnu sulfidnu fazu, koje potom mogu dobiti iz ovih. Pošto ulaženje baza iz elektrolita u sulfidnu fazu ide izvesnim redom, to se mogu, pošto je glavna masa jedne komponente prevedena u sulfidnu fazu, ovi ispustiti i dobiti nastavljanjem elektrolize sa istim elektrolitima preko jedne nove sulfidne faze odvojeno od najbliže bazisne komponente. Na ovaj način može se n. pr. iz krečnjačkog materijala (feldspal), primenom ovog u rastopini kao elektrolita preko sulfidne faze, prevesti sadržina kalijuma kao sulfid u sulfidnu fazu, iz koje se on oticanjem i hladjenjem može dobiti. Postupak u vezi sa procesom za raspodelu sulfida ima naročitu važnost, pošto se na ovaj način može sulfid, koji se deli, dodati i istovremeno dodati sulfidnoj rastopini željeni stepen redukcije. Ovo se može, razume se, izvesti i elektrolitom za neprekidnu normalnu elektrolizu, a koji je odgovarajuće načinjen, pošto se pri svakom otakanju sulfidne faze ili neprekidno doda elektrolitu odgovarajuća baza kao takva, ili što je korisnije, kao jeftina veza sa „prolaznom-nestalom“ kiselinom. Onda gde se glavni zadatak elektrolize sastoji u prevodjenju baza u sulfidnu fazu, ne zahteva se, prirodno, ništa odnosno trajanje i dejstva redukcije kiselih sastojaka, za tu svrhu dovoljne su šta više soli dotičnih baza sa isparljivim kiselinama kao elektrolitima. Ako se jedna takva fluor-tečna sulfidna faza, kojoj je kao katoda elektrolizom dat izvesan oblik u nemetalnom sulfidu (n. pr. alkalni sulfidi) pusti da igra ulogu kao anoda kod nekog drugog elektrolita, onda će ona opet svoj oblik elektrolitnog sulfida odati novom elektrolitu u vezi sa njegovim kiselim sastojcima, za koje se vreme stepen redukcije sulfidne faze gube.

Obe ove operacije mogu se spojiti u jednu, pošto se sulfidna faza na jednom mestu javlja kao katoda za ulazak baza iz elektrolita i na drugom mestu kao anoda za izlazak istih baza u jednom drugom elektrolitu, n. pr. kao po skici 1b, ako se pretpostavi da su pregrade između anode (a) i katode (m) toliko razmaknute dok ne upadnu u sulfidnu rastopinu (s). Sulfidna faza dejstvuje onda kao diafragma, koja izvesne bazisne sastojke sa elektrolita pušta oko a ka m i izvesne kisele sastojke, eventualno sulfidno-arsenične da odu obr-

nutim putem. Kad se može n. pr. iz elektrolita pustiti uz stalno dovodjenje NaCl , Na_2S u sulfidnu fazu i odatle da ide ka elektrolitu m, iz koga se prema a istovremeno luči metal. Može se n. pr. iz jednog elektrolita, koji se sastoji iz jednog gvoždenog alkalnog titanita, uz stalno dovodjenje elemenata (FeTiO_3) odvajati gvoždje neposredno u čvrstom obliku i bez ugljenika, dok se alkalni titanit skuplja u elektrolitu i može se otočiti. I rasporedom pokazanim u skici 1c vrši se ovo putovanje delimično; struja putuje naime onde gde ima najmanje otpora a sulfidna je faza izvanredno bolje provodljivija nego elektrolit. Cirkulacijom u elektrolitu ovo dejstvo ponovo prestaje. Pri svem tom ovaj raspored pruža i vrlo važno sredstvo da se elektrode bez odgovarajućeg povećanja otpora, koji se treba savladati, mnogo jedna od druge razmaknu. Isto tako kao što se mogu bazisni sastojci elektrolita prevesti u sulfid, može se isto postići elektrolizom za kiseli sastojke. Ako n. pr. imamo siliko ili titano kiseli elektrolit, a ako vodimo računa za istovremeno prisustvo baza Al_2S_3 i SiO_2 , koji se samo teškoćom mogu prevesti u sulfid, i ako nastavimo gore opisanoj ekstrakciji baza, dok osim kiselina ne ostanu pomenute baze, onda nastupa momenat, u kome kiseli sastojci Si i Ti postaju oni, koji se najlakše mogu prevesti u sulfid. Ovi se obrazuju na površini sulfidne faze, i ako je temperatura dovoljno visoka one će se destilisati kao sulfidi. Ako se uvedu nove količine n. pr. titanova kiselina u obliku elementa, onda se na taj način može neprekidno dobijati sulfid-titana, koji se onda može preraditi u titanovo belilo uz istovremeno dobijanje gvoždja kao metala i eventualno skupljanje retkih elemenata npr. vanadin u elektrolitu.

Ako se metalna sulfidna faza veže kao anoda ispod jednog silikatnog elektrolita, onda elektroliza vrši gomilanje baza elektrolitnih prema površini sulfidne faze; ovde je povećanje baziteta, koje po sebi povećava moć rastvaranja za sulfid. Istovremeno se na granici povećava i moć elektrolita za novo stvaranje sulfida na račun njegovih baza i sumpora iz sulfidne baze, i ovo povećavanje izaziva opet povećanu moć rastvaranja za metalni sulfid, koji se prima iz sulfidne faze i istovremeno i sadržaj poslednjeg u nemetalnom sulfidu, čija koncentracija u ovoj fazi zavisi od koncentracije na graničnoj površini. Elektroliza stoga ukida do izvesnog stepena granice između dveju faza, smanjuje metalne osobine sulfidne faze i pomera odnos ravnoteže između dveju faza u od-

nosu na sadržinu sumpora, pošto se ova pri podesnom rasporedu penje za nekoliko puta u elektrolitu. Odavde se mogu načiniti dve vrlo važne praktične primene. Na pr. ako je potrebno kao kod električnog topljenja čelika da se bazisnim zgurama izvuče sumpor iz gvoždja, može se koeficijent raspodele sumpora između zgure i metala uzeti više puta onoliko kao kod stagnirajuće ravnoteže a isto tako i bržina, kojom se ona dobija, na taj način, što se jednosmisljena struja vezuje i zgura kao elektrolit sa metalnom fazom vezuje kao katoda. Ako se onda ustanovila ravnoteža onda se metal može ocediti od jake sumporne zgure itd. Drugi raspored služi za obrnutu pojavu i to sa izvlačenjem korisnih sulfida iz metalurgijskih zgura npr. iz olovnih ili bakarnih rastopina iz peći sa oknima. Ako takve zgure stoje iznad rastopljenog kamena i ako se ova površina načini kao katoda u elektrolizi sa zguram kao elektrolit, odvajajući metal npr. na čvrstu katodu (od gvoždja npr.) onda raste metalne osobine kamena, i pošto se kiseli sastojci poliskuju prema površini, to će se granica između obeju faza jače opažati i sposobnost rastvaranja za sulfid biće jedan deo ranije, u toliko više u koliko je elektroliza čini sirolijom u sulfidu, pošto se sumpor vezuje za kamen i na osnovu njegovog stepena redukcije utvrđuje. Zgure odaju zbog toga glavni deo svoje količine sulfida, koji se u rastvoru i suspenziji održava, kamenu, tako, da se metalni gubici pretvaranjem u zguru sumpora smanjuju do jednog dela ranijih, čak i kad elektroliza malo traje.

Gore sam skrenuo pažnju na to, kako se drugi nesulfidni sastojci takvih zgura mogu elektrolitički dobiti same zgure pretvoriti u korisne proizvode. Gore je uvek bilo reči samo o rastopljenim (tečnim) elektrolitima; ovde se on međutim podrazumava u čvrstom obliku i to preko intervala temperature posle otpočetog gomilanja u kojoj on zadržava još zadovoljavajuću elektrolitičku provodljivost.

Patentni zahtevi:

1). Postupak sa dobijanje metala ili njihovih jedinjenja iz ruda ili metalurgijskih proizvoda kao sulfida, selenida, arsenida i tome slično, naznačen time, što se ovi redukuju agensom metalom, čiji je sulfid nemetalan, i koji zbog velikog afiniteta ihbacuje prvobitni metal iz svog jedinjenja.

2). Postupak po zahtevu 1. naznačen time, što se reakcija viši u prisustvu nemetalnog sulfida, dok se kao agens metal upotrebljava metal, čiji je sulfid metalan.

3). Postupak po zahtevu 1 i 3, naznačen time, što se kao agens metali upotrebljavaju sirovi metali ili legure, koji promenom metala sa sulfidnom fazom izazivaju korisno rafiniranje obeju faza.

4). Postupak po zahtevu 1—3, naznačen time, što se regulisanjem temperature, reakcija goni ka potpunom ili nepotpunom toku u željenom pravcu.

5). Postupak po zahtevu 4, naznačen time, što se sirovi materijal podvrgava potpunoj ili nepotpunoj redukciji sa isparljivim agensom metalom sa idućom destilacijom suviška u agens metalu.

6). Postupak po zahtevu 1—5, naznačen time, što se agens metal ponova dobija elektrolizom rastopine.

7). Postupak po zahtevu 6, naznačen time, što se postupak iskorišćuje za istovremeno dobijanje agens metala u čistom stanju iz nečistih sirovina, pri čem se agens metal dovodi procesu u obliku nečiste sirovine ili legure, i što se elektrolizom dobiveni čisti metal ili legura određenog sklopa uklanja iz procesa.

8). Postupak po zahtevu 7, naznačen time, što se gvozdeni ili cinkov sulfid redukuje sa nečistim sirovim aluminijumom ili aluminijumovom legurom uz dobijanje čistog aluminijuma iz obrazovanog aluminijum sulfida.

9). Postupak po zahtevu 6, naznačen time, što se redukcija i elektroliza vrše u isto vreme i u istim aparatima.

10). Postupak po zahtevu 6, naznačen time, što se sirovi materijal izlaže direktnoj elektrolizi (rastopljenoj), pri čem se elektrolitične osobine poboljšavaju dodavanjem ili rastvaranjem u drugim lakše topljivim nemetalnim sulfidima.

11). Postupak po zahtevu 10, naznačen time, što se kao sredstva za rastvaranje upotrebljavaju sulfidne oksidne rastopine podesnog baziteta ili oksidne sulfidne rastopine.

12). Postupak po zahtevu 11, naznačen time, što se trajna struktura sulfidnih rastopina i sadržina u nemetalnom sulfidu biraju tako, da ona ima samo ograničenu moć rastvaranja za metalne sulfide, tako da se, ako se ovi dovode sa rudama u izobilju, u jednoj jedinoj fazi skupljaju ispod elektrolita, i ako je cilj elektrolize odvajanje metalnog sulfida, onda elektrolit obrazuje rezervoar, iz koga pri nastavljanju elektrolize elektrolit obnavlja svoj oblik od dotičnog metalnog sulfida.

13). Postupak po zahtevu 12, naznačen time, što se metalna sulfidna faza ili iz ove elektrolizom izlučen metal vezuje kao katoda.

14). Postupak po zahtevu 12 i 13, naznačen time, što se sirovina prethodno prema poznatim metodama sasvim ili delom oslobadja sastojaka, koji obrazuju zguru, tako da se može upotrebiti jedan stalan elektrolit sa odličnim elektrolitičkim osobinama.

15). Postupak po zahtevu 11—13 naznačen time, što se sklop i osobine elektrolita održavaju podesnim primesama.

16). Postupak po zahtevu 15, naznačen time, što se elektrolit istovremeno namerno pretvara u koristan proizvod.

17). Postupak po zahtevu 11—15, naznačen time, što se u elektrolitu postepeno nakupljeni korisni sastojci dobijaju docnijom elektrolizom rastopine ili drugom preradom.

18). Postupak po zahtevu 11—17, naznačen time, što se iz ekonomskih razloga upotrebljava jeftini elektrolit sa srazmerno visokim otporom i toplota razvijena električnom strujom u kupatilu iskorišćava za druge istovremene metalurgiske operacije, koje potrebuju toplotu.

19). Postupak po zahtevu 1—17, naznačen time, što se postupak iskorišćuje za frakcionirano odvajanje metala, koji se nalaze u sirovini, pre nego što se svaki pojedini metal za sebe odvoji.

20). Postupak po zahtevu 13—19, naznačen time, što se elektroliza istovremeno iskorišćuje za prevod bazisnih sastojaka iz sirovina upotrebljenih kao elektrolit u sulfidnu fazu, koji se kasnijom obradom dobijaju iz sulfidne faze pre ili posle hlađenja.

21). Postupak po zahtevu 20, naznačen time, što se ulaz ponova iz elektrolita u sulfidnu fazu iskorišćuje za frakcionirano dobijanje baza iz sitovih materijala upotrebljenih kao elektrolit.

22). Postupak po zahtevu 20 i 21, naznačen time, što se sadržina alkalija sirovine upotrebljene kao elektrolit, prevodi u sulfidnu fazu sa ili bez obnavljanja alkalne sadržine elektrolita u obliku jeftinih sirovina.

23). Postupak po zahtevu 20—22, naznačen time, što se sulfidna faza istovremeno upotrebljava ili posle pri naročitoj elektrolizi kao anoda ispod kog drugog elektrolita, čime se od istog elektrolita izašle baze prevode na novi elektrolit.

24). Postupak po zahtevu 23, naznačen time, što se novi elektrolit upotrebljava za elektrolitičko odvajanje metala iz oksidnih jedinjenja rastvorenih u elektrolitu uz skupljenje izvesnih proizvoda u elektrolitu.

25). Postupak po zahtevu 23, naznačen time, što je novi elektrolit upotrebljiv kod elektrolitičkog cepanja metala iz, u elektrolitu rastvorenih, oksidnih jedinjenja pri

dabiranju izvesnih proizvoda u elektrotu.

26. Postupak po zahtevu 11—18, naznačen time, što se upotrebljava jedan tako kiseli elektrolit, koji ne sadrži za normalnu elektrolizu dovoljnu količinu sulfida i što se u isto vreme njegovi stalni kiseli sastojci lakši mogu prevesti u sulfid nego njegovi bazisni sastojci, tako da se na granici između elektrolita i sulfidne faze stalni sastojci elektrolita prevode u sulfid i eventualno destiliraju.

27. Postupak za uklanjanje poslednji ostateka sumpora iz metala, naznačen time što se sirovi materijal kao katoda vezuje

ispod nekog jeftinog elektrolita ili zgure, i što se kroz celu elektrolizu poboljšava raspodela sumpora između dveju faza, pri čem se faze otakanjem jedna od druge ddvajaju.

28). Postupak za smanjivanje metalnih gubitaka pri pretvaranju u zguru sulfida za vreme topljenja kamena, naznačen time, što se kamen kao anoda vezuje sa zgurum kao elektrolitom za vreme kratke elektrolize, i što se obe faze pre prestajanja elektrolize ili njenog dejstva odvajaju, ili što se elektroliza nastavlja do stvrdnjanja zgure.

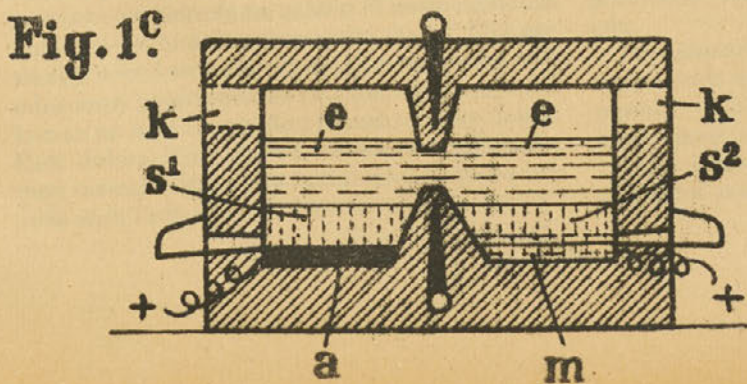
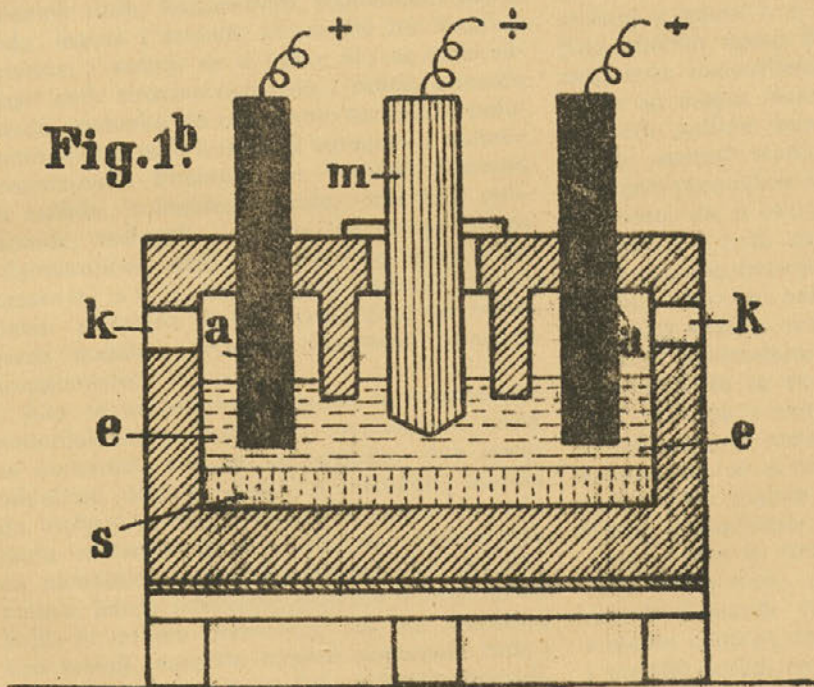
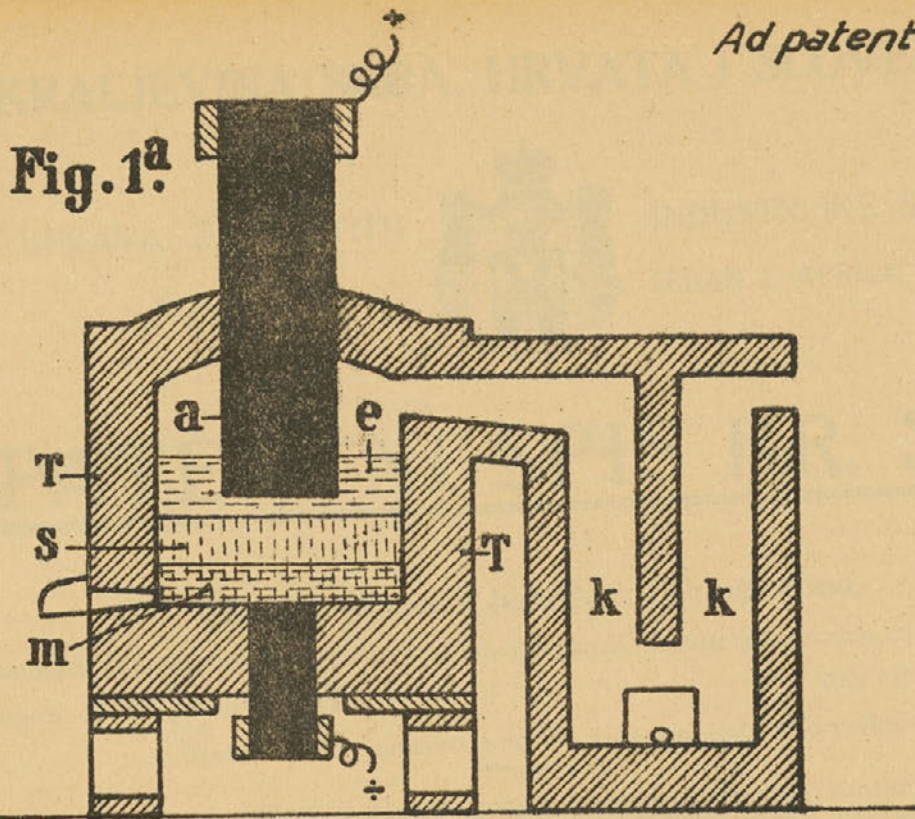


Fig. 1

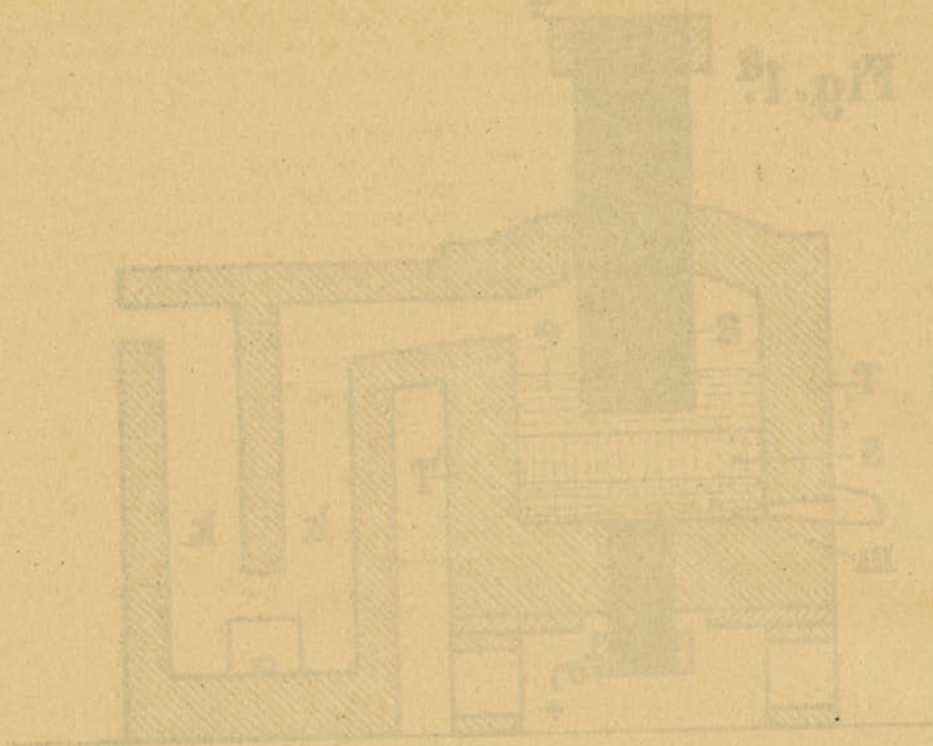


Fig. 2

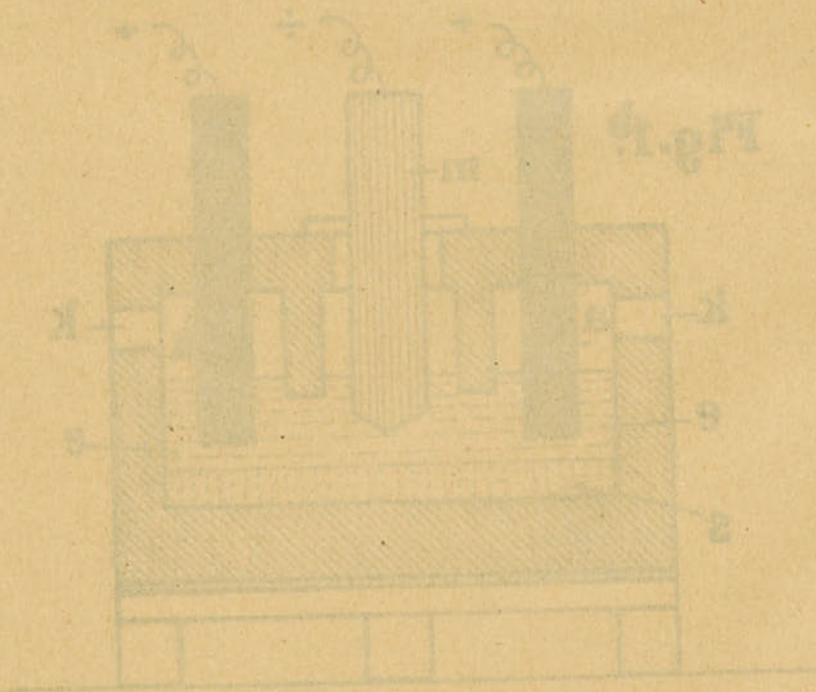


Fig. 3

