

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (3)

IZDAN 1 SEPTEMBRA 1937.

## PATENTNI SPIS BR. 13507

Ing. Seailles Jean, Charles, Paris, Francuska.

Postupak za precipitovanje aluminijumoksida iz rastvora aluminata kalcijuma.

Prijava od 15 maja 1936.

Važi od 1 marta 1937.

Naznačeno pravo prvenstva od 15 maja 1935 (Luksemburg).

Predmet ovog pronalaska jeste postupak za tretiranje aluminata kalcijuma u rastvoru u cilju da se precipituje aluminijum oksid i eventualno kalcijum oksid pod naročito korisnim uslovima i oblicima.

Ovaj se precipitat može kao što je poznato, postići pomoću kiseline, koja obrazuje sa kalcijum oksidom kombinaciju, koja je i sama nerastvorljiva (ugljena kiselina, oksalna kiselina, fluorovodonična kiselina, i t. d.) ili još pomoću kakve kiseline, koja obrazuje sa kalcijumoksidom rastvorljivu so (hlorovodonična kiselina, azotna kiselina, i t. d.).

U prvom slučaju je precipitat mešavina aluminijum oksida i kalcijumove soli, u drugom je obrazovan iz samog aluminijum oksida.

U svima slučajevima se konstatuje da se aluminijum oksid pomešan ili ne sa kakvom soli kalcijuma precipituje u veoma retkom obliku dajući precipitate veoma velike zapremine. Aluminijum oksid se ovde javlja u vidu malih zrna, koja, najčešće, izgledaju da nemaju kristalnu strukturu. Postupak po pronalasku se sastoji u iskorišćenju osobine precipitata u pitanju, koje je otkrio prijavitelj i koja je niže opisana.

Ako se uzme izvestan dati rastvor aluminata kalcijuma i ako se ovaj tretira na primer ugljenom kiselinom, konstatuje se da dekantirani precipitat posle izvesnog datog vremena ima približno 25% prvobitne zapremine tretirane tečnosti.

Na jedan litar tečnosti se dakle ima 250 cm<sup>3</sup> precipitata.

Ako se dekantira 750<sup>3</sup> prvobitne tečnosti i ako se doda litar sveže tečnosti,

koja se precipituje ugljenom kiselinom, i ako se ovi radovi ponove, dekantirajući svaki put staru tečnost i stavljajući dobijeni precipitat u vezu sa istom zapreminom rastvora da bi se ponovo tretirala ugljenom kiselinom, vidi se, da zapremina ukupnog stavljenog precipitata po izvesnom vremenu odredjenog dekantiranja stalno opada u odnosu na ukupnu zapreminu tečnosti, iz koje je izdvojen

Na primer u jednom ogledu su nadjene sledeće cifre polazeći od tečnosti aluminata, koji po litru sadrži 1 gr. 850 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 1 gr. 209 Cao.

Radovi	Količina tretirane tečnosti	Zapremina dobivenog precipitata	Odnos zapremine precipitata prema zapremini stavljenog u rad
1-vi	1 litar	250 cm <sup>3</sup>	25%
3-ći	3 litra	570 cm <sup>3</sup>	19%
5-ti	5 litara	520 cm <sup>3</sup>	10,4%
10-ti	10 litara	480 cm <sup>3</sup>	4,8%
16-ti	16 litara	380 cm <sup>3</sup>	2,37%

Drugi jedan ugled daje za tečnost slične sadržine posle 44 uzastopnih radova precipitat, koji posle 30 minuta dekantiranja pokazuje samo 1,13% ukupne upotrebne zapremine (497 cm<sup>3</sup> za 44 upotrebne litra). Posle 80 radova zapremina precipitata pada na 0,73%. Jednovremeno se konstatuje da je izgled precipitata izmenjen, i da se njegova gustina penje, prelazeći u gornjem primeru od 1,01 u prvom radu na 1,47 posle 80-og rada.

Ispitujući izblize ovu pojavu primećuje se da evolucija precipitata zavisi od broja



radova, od više ili manje uspešnog mućenja, od veće ili manje brzine svakog karbonatiranja i od činjenice da je ovo karbonatiranje izvedeno potpuno ili delimično ili je nastavljano do bikarbonatiranja.

Osim toga je moguće da se početno precipitovanje započne prethodnim začinjavanjem ili pomoću kristala ili pomoću zrna aluminijum oksida, ili pomoću kristala soli kalcijuma, koja treba da se proizvede, ili oboje jednovremeno. Pošto se precipitat prvenstveno obrazuje na kristalima ili zrnima od začinjavanja, to se ima sredstvo za regulisanje brzine uvećavanja zrna precipitata, stvarajući tako kristalizovanje na početnim kristalima ili zrnima relativno velike zapremine; s druge strane začinjavanje pruža sredstvo za diferenciranje po zapremini kristala ili zrna obe vrste substanci, prisutnih u precipitatu; ako se začinjavanje vrši samo pomoću kristala soli kalcijuma, na primer, konačni precipitat će sadržavati so kalcijuma u delićima veće zapremine no što su zrna aluminijumoksida i odvajanje oba tela će biti na taj način olakšano; isto tako ako se začinjavanje vrši sa mešavinom relativno velikih kristala soli kalcijuma, i manjih kristala ili zrna aluminijum oksida, postići će se brže precipitovanje obe supstance, ali će kristali soli kalcijuma u konačnom precipitatu biti veće zapremine no zrna aluminijum oksida.

Dakle se s jede strane raspolaže sredstvima za regulisanje gustine precipitata, od veoma velike zapremine (razblažena tečnost karbonatirana brzo) do veoma gustih precipitata (karbonatiranje relativno sporo i ponavljano u prisustvu nagomilnog precipitata), i s druge strane sredstvima za regulisanje brzine uvećavanja kristala precipitata kao i da bi se diferencirali kristali aluminijum oksida od kristala obrazovane soli kalcijuma

Postupak po pronalasku iskorišćuje ove osobine, on se uglavnom sastoji u tome, što se rastvor aluminata kalcijuma tretira izabranom kiselinom u prisustvu nekog već obrazovanog precipitata pa bilo da ovaj proizilazi iz prethodnog rada i da se u ovom cilju uvodi u tačnost, ili da se pušta da se nagomila precipitat obrazovan dejstvom kiseline, pri čemu je pomenući precipitat uvek izložen podesno regulisanom mućenju u samoj kiselini za vreme rada, a istrošena i izbistrena tečnost, koja rezultuje iz tretiranja zamenjuje se peridlično ili kontinualno svežim rastvorom. Tako se dobija konačni precipitat, čija se veličina postupno uvećava. Osim toga regulisanje brzine uvođenja kiseline doprinosi regulisanju konačne veličine zrna precipitata.

Osim toga precipitovanje može biti započeto prethodno ili pomoću kristala aluminijum oksida, ili pomoću kristala soli kalcijuma, koja treba da se obrazuje, ili pomoću mešavine obojega, u cilju da se ubrza uvećavanje zrna precipitata. Za ovo započinjanje se mogu na primer upotrebiti kristali aluminijum oksida naročito pripremljeni pomoću nekog proizvoljnog poznatog sredstva, koje daje čist kristalizovani aluminijum oksid; ili još zrna željezanih dimenzija ekstrahovana (izvedena) pomoću proizvoljnih podesnih sredstava iz obrazovanog precipitata u jednom od prethodnih radova.

Isto tako kristali za započinjanje obrazovanja soli kalcijuma mogu biti pripremljeni naročito pomoću nekog proizvoljnog poznatog sredstva ili biti uzeti na proizvoljan podesan način za izdvajanje iz nekog prethodnog precipitata.

Najzad, prethodno započinjanje može biti izvodjeno tako da se odabiraju po zapremini zrna precipitati obe supstance u cilju da se olakša njihovo kasnije odvajanje.

Postupak po pronalasku može biti stavljan u dejstvo na proizvoljan podesan način. Radi primera je niže opisan jedan uređaj, koji je veoma podesan za predlagano tretiranje u slučaju kad se upotrebljuje ugljena kiselina ( $\text{CO}_2$ ) u gasovitom stanju.

Sl. 1 pokazuje šematički jedan oblik izvodjenja ovog uređaja, dok sl. 2 pokazuje jednu varijantu.

Na sl. 1 spoljni rezervoar A sadrži unutrašnji sud B u vidu zvona, cev C koja se može regulisati po visini služi za dovod kiselog gasa, koji služi za tretiranje, što je na primer ugljenični gas, ili kakva gasovita mešavina koja sadrži ovo telo. Višak gasa izlazi kod K, pri čemu se precipitat koji se nagomilava u donjem levku A' uklanja po potrebi kroz otvor D. Tečnost aluminata se dovodi kroz cev E a preliv izlazi kod F. Dopunski dolazak gasova je predviđen kod G na donjem delu levka A' za stavljanje u kretanje. H je deflektor koji sprečava gasne mehure da predju u prstenasti prostor koji se nalazi između suda A i zvona B, i da mute tečnost, koja se nalazi u ovom prostoru.

Po stavljanju u kretanje (rad) aparat se na primer puni vodom, zatim se uvodi aluminat kod E i gas kod G regulišući podesno pridolazak; višak tečnosti se prelijeva u prstenasti međuprostor, koji se nalazi između A i B i izlazi kod F; precipitat, koji se nagomilava u levku se stalno održava u suspenziji u unutrašnjosti zvona B pomoću gasnog mlaza.

Kad je precipitat dostigao željeni kva-



litet i ispunio više ili manje konus, pušta se gas kroz C, pri čemu se zaustavlja kod G i zatim se nastavlja rad regulišući visinu cevi C tako, da održava u suspenziji pomoću gasnog mlaza jedan podesan deo prethodnog precipitata. Tok radova se reguliše regulišući gasni tok, visinu njegovog uvodjenja u levak, uzimanje precipitata kod D i pridolazak rastvora kod E.

Za vreme rada aparata, gas održava jedan deo precipitata u emulziji u unutrašnjosti zvona B i deluje na svežu tečnost dovodjenju kroz cev E. Prostor između A i B služi kao komora za dekantiranje i upotrebljena tečnost izlazi kod F. S druge strane je prvi precipitat, koji pada na dno, gde se vrši oduzimanje, naravno gušći. Pošto je proces započet opisani se radovi mogu izvoditi ili na kontinualan način, ili na diskontinualan način, ili se jedni mogu izvoditi na kontinualan način, a drugi na diskontinualan način.

Umesto da se obezbedi mućenje brbotanjem gasa, može se upotrebiti kakva crpka za mešanje, koja na izabranoj visini uzima tečnost opterećenu precipitatom i koja je baca u kiseli gas, ili u proizvodljani drugi ekvivalentni uređaj. Sl. 2 pokazuje jedan uređaj ove vrste. Mućenje je obezbedjeno aksijalnom crpkom L, čiji se pokretni deo obrće u unutrašnjost vertikalnog kanala M montiranog u osi zvona B; na gornjem delu kanala, iznad visine tečnosti je postavljen difuzor N koji baca u mlazovima tečnost, koja izlazi iz kanala; crpka se stavlja u kretanje (rad) pomoću motora P; kanal je snabdeven u svom donjem delu teleskopnim nastavkom Q, upravljanim spolja pomoću na primer zupčanika, koji zahvata u zupčanu polugu utvrđenu na nastavku. Kiseli gas dolazi kod S.

Činjenica da se dobijaju precipitati, čija je gustina regulisana po volji jeste od krajnje važnosti u industriskom pogledu.

Stvarno različitim gustinama odgovaraju različite fizičke osobine, koje se mogu upotrebiti prema cilju koji se ima u vidu. Najlakši precipitati imaju na primer fizičke odlike: finoću zrna i znatne osobine apsorbovanja. Oni naprotiv imaju veliku zapreminu i zadržavaju izvesnu količinu vode koja čini da je njihovo sušenje relativno teško.

Gusti precipitati se naprotiv lako suše, stoga je uopšte korisnije da se dobijaju u ovom obliku kad je produkt namenjen da bude upotrebljavan zbog svojih hemiskih osobina a ne zbog svojih fizičkih osobina.

Razlika u ostalom nije apsolutno odeljena jer je dovoljno poznato da fizičko stanje nije bez odnosa sa hemiskom aktivnošću izvesnog tela. Dakle će se reguli-

sati osobine precipitata prema primeni, koja se ima u vidu; fizičke primene sadrže na primer: produkti šarže, izolujući produkti, produkti otporni u vatri i t. sl.; fizičko-hemiske primene su one koje stavljaju u dejstvo na primer osobine apsorbovanja kod produkta; između hemiskih primena navešće se izdvajanje čistog aluminijuma, spravljanje aluminijuma sulfata, itd.

Niže su dati nekoliko primeri primene:

a) precipitat služi kao početna materija za fabrikaciju aluminijum oksida po postupku Byer. U ovom slučaju je od interesa da se upotrebi kakva gusta materija, koja sadrži malo vode za vlaženje tako da ne razblažuje preko izvesne granice lužinu, koja služi za napadanje.

Dakle će se tretiranje nastavljati do dobijanja precipitata velike gustine.

b) Precipitat treba da služi kao apsorbujuća materija; tada će se brzim karbonatizacijom tretirati razblažena tečnost, eliminišući svaki put obrazovani precipitat. Tako se dobija produkt, koji ima veoma malu gustinu.

c) Precipitat treba da služi za mehaničko izdvajanje aluminijum oksida. Započeće se tada prethodnim začinjavanjem kalcijumkarbonata prvenstveno kristalima već razvijenim bez začinjavanja kristalima aluminijum oksida i postupa se relativno sporim karbonatizacijom. Pod ovim uslovima se dobijaju relativno veoma veliki kristali karbonata u odnosu prema kristalima aluminijum oksida i izdvajanje se izvodi lako pomoću poznatih sredstava.

Razume se da će se voditi računa u regulisanju radova o činjenici da pošto je uvećanje gustine precipitata postignuto mućenjem precipitata sve veće gustine, rad nalaže utrošak pogonske snage. Ali je ovaj utrošak veoma mali i obilno je nadoknađen ostvarenom uštedom u filtriranju, sušenju, i t. d.

Primena pojave upotrebljene po pronalasku izgleda da se zasniva u urećanju delića aluminijum oksida i obrazovane soli kalcijuma, pri čemu se precipitovanje izvodi svaki put na korist ranije postojećih delića.

Naročito se primećuje da se uvećanje aluminijum oksida proizvodi i pored velike brzine precipitovanja i u sredini u kojoj je rastvorljivost aluminijum oksida praktično nikakva, pošto aluminijum oksid po svojoj prilici sam sobom nema znatne rastvorljivosti u rastvorima aluminata kalcijuma ili u osnovnim lužinama (pra-lužinama).

Mikroskopsko ispitivanje pokazuje karakterističnu promenu precipitata, aluminijum oksid, koji postoji u početku u prozračnoj gomili veoma sitnih elemenata, pojavljuje se u zrnima sve većim i sve više



i više neprovidnim; dok karbonat kalcijuma obrazuje malo po malo kristale sve većih i većih dimenzija.

Uostalom se primećuje da karbonat kalcijuma postoji uvek u mešavini u zrnima mnogo većim od aluminium oksida, čak u odsustvu od svakog započinjanja, verovatno jer ima rastvorljivost mnogo veću od rastvorljivosti aluminium oksida u upotrebljenim rastvorima, ma da je ova rastvorljivost mala po apsolutnoj vrednosti.

#### Patentni zahtevi:

1.) Postupak za tretiranje kakvog vodnog rastvora aluminata kalcijuma kakvom kiselinom (kao što je na primer ugljena, hlorovodonična, azotna, sumporna, oksalna kiselina) u cilju da se dobije precipitovani aluminium oksid, pomešan sa kalcijumovom soli iz kiseline u slučaju kad je ova so nerastvorljiva, naznačen time, što sud u kojem je sveži rastvor izložen tretiranju sadrži kakav precipitat koji proizlazi iz prethodnog rada, ili se pak ostavlja da se u ovome nagomila bar jedan deo precipitata, koji je podesno mućen pri dodiru sa kiselinom, u samom rastvoru, pri čemu se ovaj istrošen uklanja periodično, ili kontinualno, čime se postupno uvećava gustina taloženog precipitata.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se u svakom radu tretiranja regulišu na određene vrednosti ili gustina početnog precipitata, ili brzina dovodjenja kiseline potrebne za precipitovanje, ili mućenje, ili pak jedovremeno sve ili deo ovih elemenata u cilju da se konačni precipitat unapred izabrane gustine.

3.) Postupak po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što se precipitovanje započinje pomoću kristala ili zrna čistog aluminium oksida pripravljenog zasebno, i veličine podesno izabrane, čime se postiže uvećavanje zrna precipitovanog aluminium oksida.

4.) Postupak po zahtevu 1 i 2, u slučaju kad upotrebljena kiselina daje nerastvorljivu so kalcijuma, naznačen time, što se spravljanje započinje pomoću kristala pomenute soli kalcijuma, pripremljenih naročito i dimenzija podesno izabranih, čime se postiže u jezgru precipitata uveća-

nje precipitata soli kalcijuma, brže no kod aluminium oksida.

5.) Postupak po zahtevu 1 i 2, u slučaju kad upotrebljena kiselina daje kakvu nerastvorljivu so kalcijuma naznačen time, što se precipitovanje započinje pomoću mešavine kristala ili zrna aluminium oksida i kristala soli kalcijuma, pripremljenih naročito i dimenzija podesno izabranih, čime se postiže uvećavanje brže i koje se može regulisati, zrna i kristala, koji sačinjavaju precipitat.

6.) Postupak po zahtevu 5, naznačen time, što su odnosne veličine kristala ili zrna za započinjanje obrazovanja aluminium oksida i kristala za započinjanje obrazovanja soli kalcijuma izabrane bitno različite, tako, da se prema njihovim dimenzijama razlikuju veličine zrna aluminium oksida od veličina kristala kalcijuma precipitovanih dejstvom kiseline.

7.) Aparat za izvodjenje postupaka po zahtevu 1 i 2, pomoću ugljene kiseline, naznačen time, što se u sud koji sadrži rastvor za tretiranje, gnjura unutrašnje zvonu, sabdeveno sredstvima za mućenje i na čijem donjem delu ugljeni gas izlazi u rastvor, pri čemu se precipitat koji se obrazuje u ovom zvonu skuplja u dnu suda, dok se upotrebljena tečnost dekantira u prstenastu komoru, koja se nalazi između zvonu i suda i izlazi kroz gornji deo ovoga.

8.) Aparat po zahtevu 7, naznačen time, što je u donjem delu suda raspoređen pomoćni dolazak za ugljeni gas upotrebljen za stavljanje u rad, da bi se obezbedilo obrazovanje početnog precipitata željene gustine.

9.) Aparat po zahtevu 7 i 8, naznačen time, što jedan ili više kanala za dovod ugljenog gasa izlaze na visini, koja se može regulisati u jezgru precipitata, skupljenog u donjem delu aparata tako, da se precipitat muti brbotanjem i biva zahvatan gasom u zvonu.

10.) Aparat po zahtevu 7 i 8 naznačen time, što se mućenje precipitata vrši pomoću kakve crpke za mućenje koja usisava precipitat na visini, koja se može regulisati koja potiskuje precipitat u koaksijalni kanal sa zvonom da bi se ponovo vratio padajući, izvan ovog kanala, u zvonu.



Fig 1

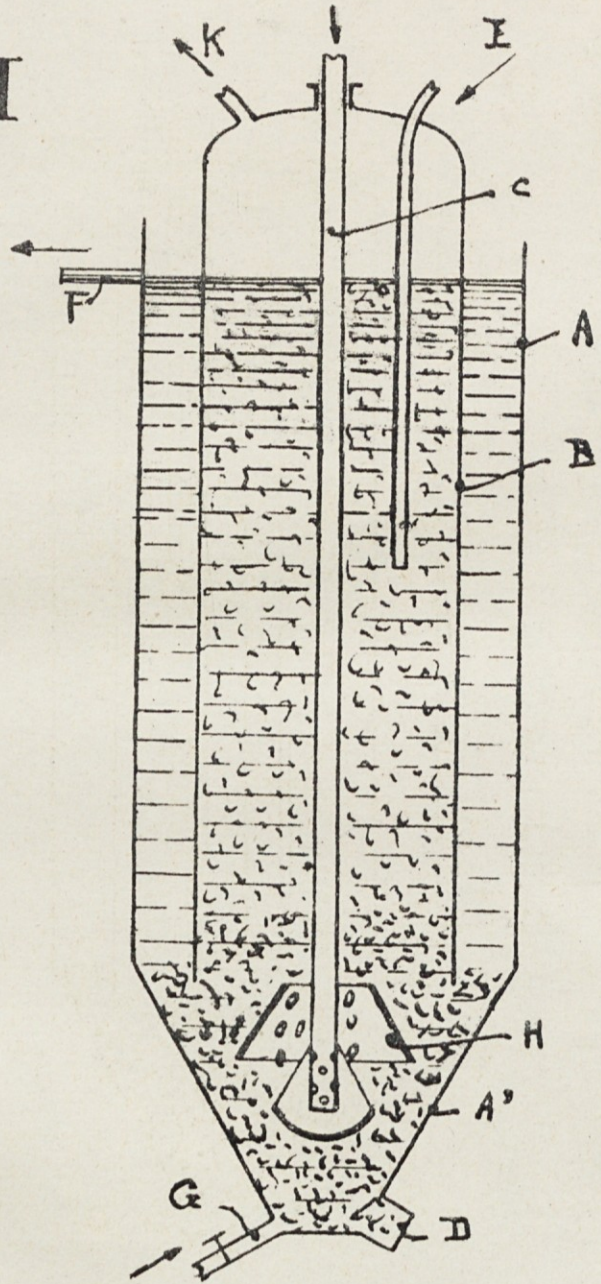








Fig. 2

