

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 40 (2)

Izdan 1. Jula 1932.

## PATENTNI SPIS BR. 8981

M. Lissauer & Cie., Köln a./Rhein, Nemačka.

Postupak za dobivanje metala sem željeza iz rastalina, u kojima se nalaze metalni oksidi.

Prijava od 20 decembra 1930.

Važi od 1 avgusta 1931.

Traženo pravo prvenstva od 27 decembra 1929 (Nemačka).

Pronalak se tiče postupka za doajanje metala sem željeza iz rastalina, t. j. iz rastaljenih masa, koje sadrže metalni oksid, kao što su drozge, taliva ili slično, pomoću reducirajućih plinova, kao na pr. što je vodeni plin, rasvjetni plin ugljikov kis.

Nastojalo se je već više puta, da se iz takovih taliva dobiju pomoću reducirajućih plinova kovine, ali do sada se još ni jedan takav pokušaj nije mogao uspjehom upotrebiti u industrijskoj praksi.

Prijaviteljica upozнала je, da se kod rada na jedan regulus uspješni tok reakcije, osobito izbjegnuće svake ponovne oksidacije izluženog metala, samo u tom slučaju smatra za siguran, ako se posveti osobita pažnja tome, da se uzdrži atmosfera peći u svakoj fazi procesa reducirajuće ili najmanje neutralno. Pošto su reakcije vrlo endotermičke te se masa uslijed razmjerno velike količine, kroz nju prolazećih redukcionih plinova mnogo ohladi, ne može se odustati od privaćanja dodatne topline. Uslijed toga, da se vodi izmjenični učinak među u kupelj (talinu) uvedenih plinova i plinova loženja uzdržavanjem nekog stanovitog odnašaja među njima tako, da vlada u peći najmanje neutralna ili slabo reducirajuća atmosfera, može se postupati prema pronalasku sa rastalinom u direktno loženju peći.

Na taj način mogu se dakle dobivati metali iznimno željeza, i to ne samo Cu, Ni i t. d., koji se općenito ne izlučuju u hlapivoj formi, već i kositar, olovo, antimon i t. d. na jednostavan i ekonomičan način u regulinskoj formi.

Time se razlikuje predležeci postupak principiuelno od već prije po starijim patentima poznatih postupaka. Stavio se je na pr. već i taj predlog, da se podvrgne rastalina postupku sa ugljenom u tekućoj, čvrstoj ili plinovitoj formi ili sa reducirajućim plinovima pod istovremenim uduvanjem zraka. Naravno je, da mora, da vodi takova kombinacija reducirajućih i oksidirajućih sretslava do drugih rezultata, nego prijavljeni postupak; ona ne dozvoljava dobivanje hlapivih metala u regulinskom obliku. U jednom drugom patentnom spisu navađa se naročito, da se postigne izlučivanje hlapivih metala u regulinskom obliku, samo u električnim pećima pod zatvaranjem zraka, dočim se dobivaju inače u oksidnom obliku.

Premda se sveopće želi, da se dobiju metali druge grupe, dakle kositar, olovo, antimon i t. d. po mogućnosti potpuno u metalnom obliku, može biti ipak potrebno ili barem svrsishodno, da se odustane od toga. Pri napredujećem osiromašenju rastaline na ovim metalima rasti naime potreba na plinu i vremenu vrlo znatno, pa se i često ne može metal sasna izlučiti. Čini se, da se to mora poglavito pripisati tome, da se posljednji ostatci metala, koji se u formi najsitnijih čestica izlučuju, suspenduju u rastalini, što se uzgonom prolazećih plinova još više pospješuje. Radi toga će biti svrsishodno, da se u nekom za svaki metal određenom vremenu menja tok rada tako, da

se ove posljednje čestice metala ne dobe u metaličkom već u oksidovanom obliku. Umjesto reducirajuće odnosno neutralne atmosfere, koja se je uzdržavala do tog vremena, treba da se u daljnjem loku procesa uzdrži izrazito oksidirajuća atmosfera peći. Nastali se oksid hvata na poznati način (na pr. pomoću vrećastog filtera). Znatna prednost takvog postupka leži u tome, da se rastaline mogu izrađivati u jednoj te istoj peći i u istoj temperaturi.

Osobito zgodan je taj način rada za postupak sa kompleksnim t. j. takovim rastalinama, koje sadržavaju ne samo bakar, nikalj ili slično, već i kositar, olovo, antimon i t. d. Ponajprije se radi pod reducirajućim uvjetima, da bi se na taj način izlučili po redosljedu njihovih tališta najprije metali prve grupe i jedan dio onih druge grupe u regulinskom obliku, dočim se dobije ostatak metala druge grupe zatim kao oskid. Svrhsishodno sprečuju se na poznati način, kao na pr. kod Davidovog selektora, prije početka drugog dijela postupka, oksidirajući učinak atmosfere peći na već izlučene metale.

Prijaviteljica je nadalje našla, da se rad može vanredno pospješiti, ako se talivu doda sumpor i to u krutom, rastaljenom ili plinovitom obliku i to čistoga ili u spojevima. Ekonomičnost ovog postupka povisuje se time znatno.

Premda većina gore navedenih sirovina sadržuje sumpora ipak je općenito potrebno, da se dodaje sumpor ili sumpor odavajuće tvari, jer u drozgi i sličnom nalažeći se sumpor ne izvađa vazda željeni učinak. Ako se dodaje potrebni sumpor ili sumpor odavajuće primjese, to će biti svi metali, kojih sumporni spojevi su ishlapivi u temperaturama, koje dolaze ovdje u pitanje, ishlapani iz rastaljenih masa. Spojevi sumpora sagorjevaju zatim kod daljeg prolaza kroz peć na okside ili sulfate, te se mogu na poznati način uhvatiti u prikladnim aparatima.

Bilo je doduše već predloženo, da se pušta mješavina vodene pare i sumporovog vodika kod  $800^{\circ}\text{C}$ . preko rudača i drugi tvari, da bi se otaložili kao sumporni spojevi kositar, bismut i molibden. Dočim se kod ovog postupka materijal, koji se izrađuje, nalazi u krutom stanju, te plinovite mješavine djeluju samo sa površine, protisnu se napram tome kod predležecjeg slučaja reducirajući plinovi kroz kupelj užarene rastaline drozge, pri čemu nastanu sasna druge reakcije te se uslijed toga postignu i sasna različiti rezultati. Sa plinovitom mješavinom gore napomenulog sastava, ne može, se ovaj postupak uopće izvršiti.

Neki osobiti način proizvodnje postupka sastoji se u tome, da se uvedu u neku, u tekućem stanju nalazeću se rastalin tvari, koje sadržuju metalne okside, kao n. pr. letjeću prašinu ili slično i da se mješavina na to podvrgne prethodno opisanom postupku. Na taj način dobije se ne samo sadržaj metala rastaline, već i onaj dodanih tvari. Ako se uzme u obzir, koje poteškoće je prouzročilo iskorišćenje takovih tvari po dosadašnjim radnim metodama, biti će vanredna ekonomičnost novog postupka lako razumljiva.

Razumije se po sebi, da pronalazak nije ograničen na kombinovani postupak, već se proteže i na pojedine postupke naime na dobivanje metala u regulinskom obliku kod reducirajuće, najmanje kod neutralne atmosfere peći, i na dobivanje metala putem hlapivih spojeva pomoću rada u oksidirajućoj atmosferi sa dodatkom sumpora ili sumpor odavajućih tvari.

U svrhu lakšeg razumevanja postupka, neka služe slijedeći primjeri.

Primjer 1: dobivanje nekog Cu-regula.

300 kg Cu-drozge sa 2.5% bakra podvrgnuli su se pod temperaturom od  $1.300^{\circ}\text{C}$  učinku od  $25\text{ m}^3$  rasvjetnog plina te su bili nakon 25 minuta dovedeni na 0.18% bakra. Pri tome se je izlučio metalni regulus od oko 7 kg težine.

Primjer 2: dobivanje nekog Sn-regula.

1000 kg drozge neke plamene peći sa 3.3% kositra i malim količinama bakra i olova, koje su se dobile kod taljenja kositar sadržavajućih tvari sa redukcionim sredstvima, izlučili su kositar kod oko  $1350^{\circ}\text{C}$  sa  $30\text{ m}^3$  rasvjetnog plina u 30 minuta do 0.7% (kositar). Otpadajući regulus bio je težak 46 kg, t. j. sadržavao je 53% kositra.

Primjer 3: kombinovani postupak bez dodavanja sumpora.

50 kg. neke drozge sa 9.84% bakra, 5.40% kositra, 10.8% antimona, popvrgli su se za vrijeme od 45 minuta sa  $40\text{ m}^3$  vodenog plina kod  $1400^{\circ}\text{C}$  postupku u reducirajućoj atmosferi. Rezultirala je drozga sa tragovima bakra, 0.96% kositra i 1.92% antimona. Dalje postupanje sa tom drozgom pod oksidirajućim uslovima sa  $20\text{ m}^3$  vodenog plina dalo je konačno drozgu sa 0.15% kositra i 0.30% antimona.

Značenje dodavanje sumpora za oksidni postupak pokazuju nam pokusi na veliko, izvedeni sa tim dodatkom i bez njega po primeru 4.

#### Primer 4.

bez dodatka sumpora, pokus I:

punivo 250 kg olovne drozge sa 2.88% Pb

nakon 30' sadrži drozga još 0.92% Pb

" ukupno 45' sadrži drozga još 0.46% Pb

" " 60' " " 0.44% Pb

temperatura taliva 1.400° C.

sa dodatkom sumpora. Pokus II:

Punivo 250 kg olovne drozge sa 3.13% Pb

nakon 20 min. duvanja sadrži drozga 0.46% Pb

" ukupno 30 " " " 0.10% Pb

temperatura taliva 1.400° C.

bez dodatka sumpora. Pokus III:

punivo 300 kg bogate drozge plamene peći sa oko 5% Sn

nakon 1 sata duvanja sadrži drozga 1.60% Sn

" 1 $\frac{1}{2}$  " " " " 0.80% Sn

" 2 " " " " 0.60% Sn

temperatura taliva 1.400° C.

sa dodatkom sumpora. Pokus IV:

punivo 300 kg drozge plamene peći, kao kod pokusa III

nakon 30 min. duvanja sadrži drozga 1.80% Sn

" ukupno 75 min " " 0.15% Sn

temperatura taliva 1.400° C.

Zadnji primjer pokazuje učinak dodatka leteće prašine ili sličnih tvari.

#### Primjer 5:

300 kg neke drozge iz rovne peći doda se 5.8% kositra 50 kg leteće prašine rovne peći sa 13% kositra te se rijetko tekuća rastalina podvrgne 35 minuta djelovanju vodika. U pripravi bilo je dakle sadržano 23.9 kg kositra. Nakon dovršenog postupka ispalo je 46.2 kg metala sa 46% Sn = 21.27 kg Sn. U drozgi se je nalazilo još 0.72% kositra. Izlučeni metal bio je slijedećeg sastava: Sn 46.00%, Cu 12.00%, Pb 19.82%, Sb 12.40%.

#### Patentni zahtjev:

1. Postupak za dobivanje metala sem željeza iz rastalina, u kojima se nalaze metalni oksidi, pomoću uvađanja reducirajućih plinova, naznačen time, što se zamjenični učinak među peći i redukcionim plinovima, uzdržavanjem nekog stanovitog odnošaja među njima, upravlja tako, da se najprije stvara neka reducirajuća najmanje neutralna atmosfera peći u svrhu, da bi se izlučili sadržani metali potpuno ili djelomično u regulinskom obliku i da se eventualni ostatak metala izhlapi u oksidirajućoj atmosferi peći.

2. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, što se dodaje pri izhlapljivanju sumpora ili sumpor sadržavajuće tvari.

3. Postupak po zahtjevu 1 ili 2 naznačen time, da se dodaju rastalini na po sebi već poznati način tvari, koje sadrže metalni oksid.

4. Postupak po zahtjevima 1, 2 ili 3 naznačen time, što se upotrebljavaju predgrijani plinovi.

