

# KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

KLASA 12 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 1. DECEMBRA 1925.

## PATENTNI SPIS BR. 3293.

**Aluminium Company of America, Pittsburgh, U. S. A.**

Poboljšanja u elektrolitičnom prečišćavanju aluminijuma ili koja se na isto odnose.  
Prijava od 20. decembra 1923. Važi od 1. decembra 1924.

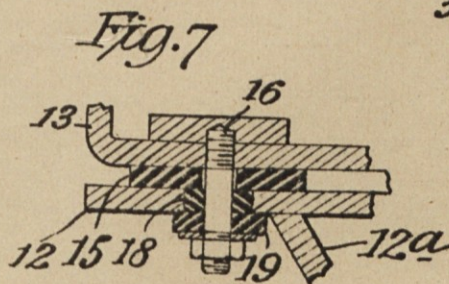
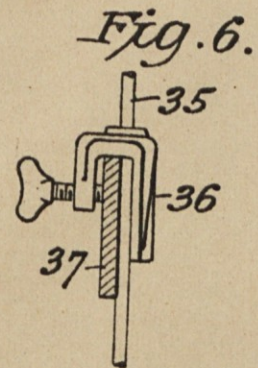
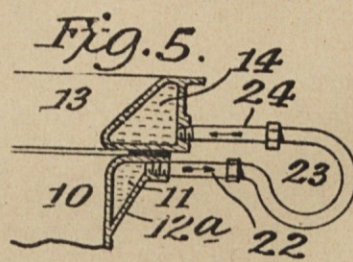
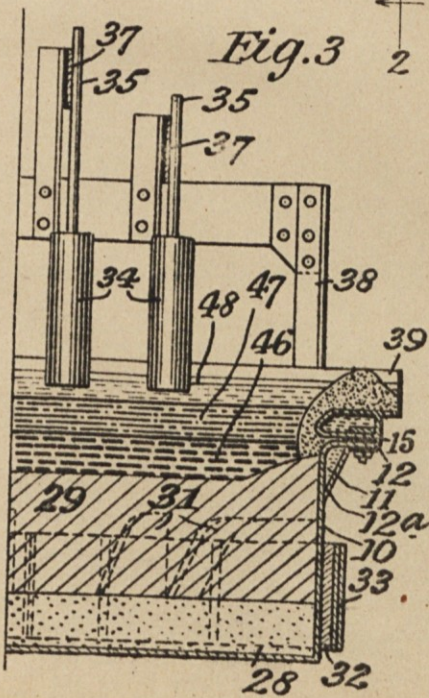
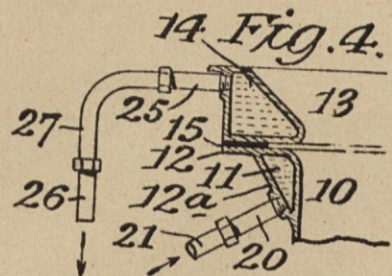
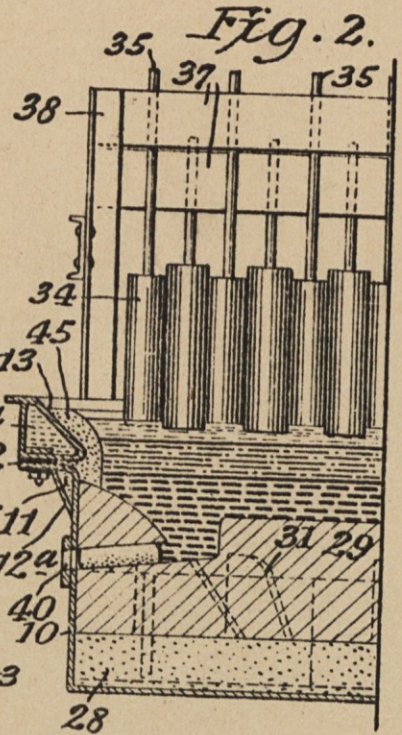
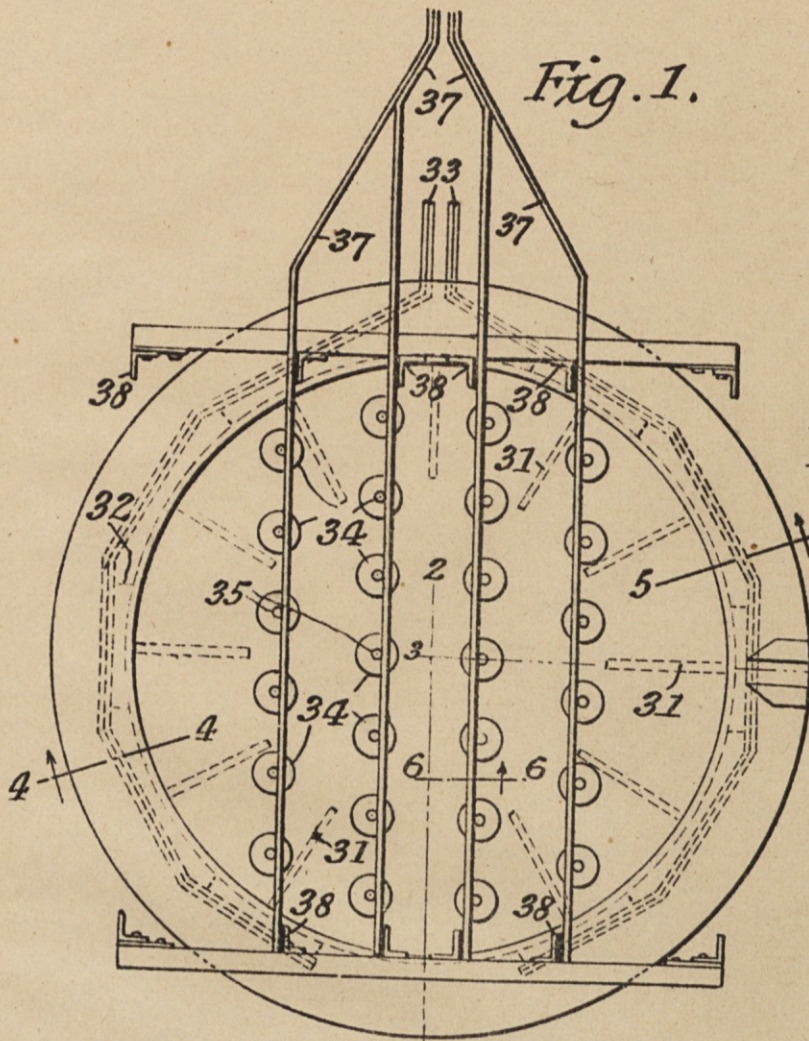
Traženo pravo prvenstva od 21. decembra 1922. (U. S. A.)

Ovaj se pronalazak odnosi uopšte na rafiniranje aluminijuma elektrolitnim uklanjanjem ili odvajanjem metala iz neke legure ili mešavine istog sa nekim drugim sastojcima, a naročito se odnosi na postupak pri rafiniranju, gde elektrolit, u rastopljenom stanju, pliva povrhu istopljene legure; ova se legura pri tome smatra kao anoda, a odvojeni aluminijum slaže se u jednom sloju, koji pliva po rastopljenom elektrolitu i služi kao katoda. U vrlo rasprostranjenom postupku za dobijanje aluminijuma redukovanjem gde se aluminijum proizvodi redukujući njegov oksid, upotrebljava se kriolitni elektrolit, ali u ovde opisanom postupku, gde se želi da rastopljeni metal pliva po elektrolitu, pomenuti elektrolit ne može se upotrebiti, i ako bi se drugojačije mogao sasvim dobro iskoristiti, pošto isti u rastopljenom stanju biva lakši od aluminijuma, usled čega bi ga propustio da potone kroz njega. I ako bi se mogle dodati razne druge soli takvom elektrolitu da nu se poveća gustina, takva primesa može vrlo lako da prouzrokuje druge razne teškoće, koje bi onemogućile proizvodnju čistog metala, a u koliko smo mi obavješteni, ni jedan raniji pronalazač nije potpuno postigao u ovome, kako bi se tako što i u proizvodnji moglo primeniti. Mi smo našli da bi se uspeh mogao postići, i jedan elektrolit načiniti, koji bi kombinovao u sebi željene osobine u gustini, tekućivosti, postojanosti, kapacitetu za rastvaranje aluminijuma i selektivnosti pri rastvaranju i prikupljanju aluminijuma za

vreme elektrolize, zajedno sa osobinama dobrog sprovodnika struje, potrebno je dodati kriolitu (ili još bolje mešavini od aluminijum i natrijum fluorida, koji su bogatiji u aluminijum fluoridu nego sam kriolit) razne soli zemnoalkalnih metala. Ovi se metali mnogo teže talože iz elektrolita nego aluminijum, a mi nalazimo da samo izvesne njihove soli mogu se uopšte upotrebiti za povećanje gustine elektrolita. Mi smo našli da jedini materijal, koji u većem stepenu daje druge potrebne ili željene odlike, jesu fluoridi tih metala (barium, stroncijum, kalcium i magnesium). Oni obrazuju sa kriolitom izvesne mešavine, koje se vrlo lako tope, ali je naše iskustvo bilo, da magnezijum fluorid ima najmanje uticaja na povećanje gustine elektrolitičnog kupatila. Barium fluorid bio je predlagan kao sastojak u elektrolitičnim kupatilima zbog drugih uzroka, ali u koliko smo mi obavješteni, niko još do sada nije predložio da se isti upotrebi pri rafiniranju aluminijuma, niti je ko god, sem nas, dao kakva obavještenja u pogledu osobina barium fluorida i kriolitnih mešavina za njihovo uspešno upotrebljavanje. Mi smo našli da u izvesnim granicama mešavina pomenutih sastojaka daje izvršan elektrolit, i da takav elektrolit ne gubi mnogo aluminijum fluorida usled isparavanja za vreme rada na radnim temperaturama. Sprovodljivost elektriciteta i sposobnost za rastvaranje aluminijum oksida takodje su vrlo dobre.

Čak šta više, upotreba kakve halogen-







ske soli, sem soli fluorida, u elektrolitu stvara samo nedostatke, a u izveznim slučajevima ne može se ni izvesti. Ovo se naročito dešava u postupcima, koji su namenjeni da dadu bitno čist aluminijum, usled toga, što hloridi u elektrolitu čine da se i druge materija rastvaraju i polažu sem aluminijuma, kao na primer cink, gvoždje, titanium, bakar i silicijum, sa rezultatom da, ako anoda u sebi sadrži ma koji od ovih metala, metal u katodi može biti pokvaren i pomešan s njima do nedozvoljenih granica. Drugojačije rečeno, ako bi hlorni aujonovi bili prisutni u elektrolitu, bilo bi vrlo teško, a u nekim slučajevima i sasvim nemoguće, da se spreči da i koja druga tela ne rastvore se u anodi i budu odneti na katodu. S druge strane, prisutnost kiseonikovih aujonova potpuno se dozvoljava. Prema tome, jedno preimućstvo ovog postupka leži i u upotrebi elektrolita, u kome se može sadržati i izvesni fluoridi i kiseonikovi anioni (pozitivni jonomi) ali koji je potpuno slobodan od hlora, i koji prema našem iskustvu, pokazuje pravu selektivnost na anodnu leguru u pogledu rastvaranja aluminijuma i to samo njega, odbacujući sve ostale metale i pod uslovima, gde bi se smatralo da bi se i veće količine kojeg drugog metala mogle rastvoriti, i gde bi, da je slučajno hlor prisutan, te količine metala zaista i bile rastvorene.

Mi smo utvrdili da gustina aluminijuma 99.75% čistoće jeste oko 2.29 grama na kubni santimetar na 1000°C. Na ovoj temperaturi gustina istopljenog kriolita približno je oko 2.10 grama na kubni santimetar. Da bi se povećala gustina kriolita, kako bi aluminijum mogao plivati po njemu na gore pomenutoj temperaturi, mi smo našli da je potrebno dodati oko 20 delova barium florida za svaki 80 delova kriolita. Ako bi se upotrebljavao kalcium florid, potrebno je uzeti oko 40 delova na svakih 60 delova kriolita. I ako se gore pomenuta mešavina kriolita i barium florida potpuno istopi na temperaturi oko 1000°C, na ime na 965°C., za mešavinu od 40 delova kalciuma fluorida i 60 delova kriolita potrebna je temperatura iznad 1000°C., da di se mogla ista rastopiti. Ovo bi učinilo da rabna temperatura postane suviše visoka što bi u nekim slučajevima bilo i suviše nepraktično, i skoro ne izvodljivo, s druge ruke, mešavine kriolita sa jednim ili više fluorida alkalnih zemljanih metala, čije atomske težine prelaze 80, u opšte se mogu smatrati kao podesne, ma da se, sasvim prirodno, radium izuzima. Prema tome, mešavina kriolita i barium florida, koji sadrži izmedju 20 i 60 od sto ovog posljed-

njeg po težini, vrlo se lako tope na temperaturi ispod 1000°C. i mogu imati gustinu koja varira izmedju 2.38 i 3.15 grama na kubni santimetar na 1000°C. Čak i najteža od ovih mešavina dovoljno je laka da može plivati, u rastopljenom stanju, na ma kojem broju i na ma kojoj od mnogih aluminijumskih legura, koje su podesne za upotrebu kao anoda pri elektrolitičnom rafiniranju aluminijuma.

Rastopljena mešavina kriolita i stroncijum florida, koja sadrži izmedju 20 i 60% ovog posljednjeg, takodje leži u granicama upotrebe što se tiče njene gustine, ali takva mešavina, koja bi sadržavala više od 60% stroncijum florida, ne bi se tako lako mogla istopiti kao što se to može učiniti sa mešavinama, koje sadrže barium fluorida.

Pri radu na elektrolitom gore opisanog tipa, opaženo je, dase metalni natrijum slaže u znatnim količinama na katodu, i budući da je taj natrium u obliku pare, izlazi kroz rastopljenu katodu od metalnog aluminijuma i stvara teškoće u vezama za odvodjenje struje iz katodnog metala. Ugljenični štapovi, koji se upotrebljavaju za izvodjenje struje iz plivajućeg sloja aluminijuma izlažu se napadima natrijumovim, i eventualno bivaju potpuno disintegrisani; nadjeno je, ipak, da se ova teškoća može smanjiti, ne utičući mnogo na gustinu elektrolita, povećavajući proporciju aluminijum florida u odnosu na natrijumov fluorid, mada takvo povećanje znatno povećava i otpornost elektriciteta u električnom pogledu.

Kao primer za elektrolit, koji je probom utvrdjen da se može upotrebiti za naš cilj mi preporučujemo sledeću mešavinu koja se sastoji ovako:

|                              |          |        |
|------------------------------|----------|--------|
| Barium florida . .           | 30 do 38 | od sto |
| Natrium florida . .          | 25 .. 30 | .. ..  |
| Aluminijum florida           | 30 .. 38 | .. ..  |
| Aluminijum oksida            | 0.5 .. 7 | .. ..  |
| Kalcium i magnezium florida, |          |        |

kao neotklonjiva nečistoća oko 2 od sto

Takav elektrolit potpuno se istopi na svima temperaturama iznad 900°C., i omogućava, da se prečišćavanje može vršiti na temperaturi od 950°C. Na ovoj temperaturi elektrolit je dovoljno postojan, ima dobru električnu sprovodljivost i zadovoljavajuću gustinu, i u stanju je da rastvori dovoljne količine aluminijuma.

Ima se razumeti da natrijum i aluminijum fluoridi u elektrolitu mogu se dobiti i delimično iz kriolita, čiji je opšte primljeni sklop ovakav:  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ .

Opazeno je da gustina ovakih elektrolita opada mnogo brže sa podizanjem temperature, nego što opada gustina aluminijuma u rastopljenom stanju, pa prema

tome, preimućstvo je da se odrede malo šire granice između njihovih gustina, tako da, ako bi se aparat slučajno i pregrejao, ipak elektrolit ostane dovoljno gust da spreči da gornji aluminijumski sloj propadne na dno kroz njega. Gustina gore izloženog elektrolita leži između 2,5 i 2,7 na 950° C., i između 2,4 i 2,6 na 1100° C., pa prema tome, čist aluminijum plivaće na elektrolitu na tim temperaturama, pošto je njegova gustina na 950° C., oko 2,3 a na 1100° C., oko 2,26 grama na kubni centimetar.

Elektrolit, koji u sebi sadrži kriolita i 60% barijum fluorida (u mesto hlorida) rastvaraće oko 4 do 5 procenata aluminijum oksida; a sličan elektrolit, koji sadrži 40% barijum fluorida, koji bi imao približno istu gustinu, recimo od 2,73 rastvaraće između 8 i 9 od sto aluminijum oksida na 1100° C. Prema tome, elektroliti ovakvog tipa imaju svojih preimućstava zbog sledećih razloga:

Aluminijum oksid postaje sve više rastvoren u kriolitnom kupatilu ma koje vrste, u koliko se više njegova temperatura podiže, ali ako bi se aluminijum oksid dodao dotle da je rastvor skoro zasićen, i najmanji pad u temperaturi učinio bi, da se veći deo aluminijum oksid precipituje u obliku korunduma, a sa njime i znatan deo ostalog elektrolita usled mehaničkih razloga. U aparatu gde se vrše slične operacije, onaj deo elektrolita, koji se nalazi u blizini zidova aparata, zajedno sa onim delom elektrolita, koji obrazuje gornju koru, ili sa njome dolazi u dodir, nalazi se na očevidno mnogo nižoj temperaturi nego ostatak elektrolita, tako da, ako bi se i dodavalo aluminijum oksida do zasićenja glavne mase elektrolita, pri prirodnoj cirkulaciji elektrolita, veći deo aluminijum oksida oborio bi se iz rastvora u obliku čvrste kore na zidovima aparata. Pokazalo je se u praktici, da kad se jednom ovaj aluminijum oksid precipitira na zidove aparata, da je vrlo teško da se isti ponova rastvori natrag u elektrolit. Izvesna količina ove kore potrebna je u aparatu radi njene termalne i električne izolujuće osobine; ali da bi se sprečilo suviše slaganje aluminijum oksida u obliku kristalne kore po zidovima aparata, jer bi na taj način polako ispunila ceo aparat, vrlo je važno da se sadržaj aluminijum oksida u elektrolitu održava ispod tačke zasićenja. Da bi se ovi uslovi mogli održavati, potrebno je da elektrolit, u praktici, može rastvarati povećane količine aluminijum oksida, kako bi lako mogao podneti i manje promene u temperaturi, koje se ne daju izbeći pri radu. Još i zato, što sadržaj aluminijum oksida može se povećati i

usled sledećih uzroka: (A) Gidrolisom aluminijum fluorida vlagom. Kapilarno dejstvo neprestano penje izvesan deo elektrolita između gornjeg metalnog sloja i zidova aparata, gde obrazuje koru nad metalom i gde je pod visokom temperaturom izložen uticaju vazduha. Sve one količine elektrolita, koje nisu mogle da se stvrdnu i da načine napred ponenu koru, padaju natrag u ostalu masu prolazeći kroz metalni sloj s vremenom na vreme, a i kad se kora razbije ili drugojačije uznemiri, njeni delovi padaju natrag u rastopljenu masu, prolazeći kroz metal. (B) Reakcijom natrijum oksida (ili hidroksida) na aluminijum fluorid. Uvek se, manje ili više, natrijuma oslobadja na katodi, i nešto oslobođenog metala penje se kroz plivajući metal, verovatno u obliku pare, i dotiče se gornje kore na metalu, gde se oksidiše u dodiru sa vazduhom. (C) Direktnom oksidacijom aluminijumskog sloja pri dodiru sa vazduhom, koji ulazi kroz pukotine na zaštitnoj kori. (D) Prašina aluminijum oksida, koja leli po vazduhu, ako se u istoj zgradi obavlja Hall-ov postupak za proizvodjenje aluminijuma, padaće na površinu kore u aparatu za rafiniranje.

Toliko je potrebno i važno da elektrolit ne bude zasićen aluminijum oksidom, da u stvarnom komercijalnom radu, potrebno da se sadržaj aluminijum oksida u elektrolitu s vremena na vreme smanjuje. Ovo se može vrlo lako izvoditi na razne načine.

Jedan oblik aparata — lonca za topljenje, — koji se može upotrebiti u našem procesu za rafiniranje aluminijuma, ilustrovan je u priloženim crtežima, u kojima:

Figura 1 jeste plan topioničkog lonca.

Figura 2 i 3 jesu poprečan presek po linijama 2—2 i 3—3 respektivno u figuri 1.

Figura 4 i 5 jasu detaljni preseki po linijama 4—4 i 5—5 u figuri 1, koje ilustruju spojeve kore, od i između vodenih rukavca.

Figura 6 jeste detaljan presek po liniji 6—6 u figuri jedan 1, koja pokazuje način na koji je gornja elektroda spojena sa glavni odvodni električni sprovodnik.

Figura 7 jeste detaljan presek po istoj ravni kao i figura 2, i ilustruje način utrdjivanja i spajanja gornje i donje polovine topioničkog lonca, odnosno, košuljice istog radi dobijanja čvrstog mehaničkog spoja, ne ostvarujući električni spoj između njih.

Donja polovina košuljice topioničkog lonca 10 obično se napravi od čelika u obliku cilindričnog suda mnogo većeg prečnika nego visine, i na svome vrhu, ili tu bazu, snabdevena je sa vodenim rukavcem 11, koji je najlakše načinjen, pra-

veći na gornjoj ivici suda jednu flanšu, koja se proteže na napolje, 12, dovoljne širine, ispod koje je zavaren koničan prsten 12a za zidove suda i za samo flanšu.

Iznad donje polovine 10 košuljice, ili toplioničkog lonca, nalazi se gornja polovina, ili gornji deo 13, koji također može biti načinjen od čelika i snabdeven sa šupljim bokovima radi primanja vode za rashladjivanje u košuljici 14. Unutrašnja površina gornjeg odeljka obično se načini u koničnom obliku, kao što je to izloženo. Da bi se ova dva odeljka održavala električno izolovanim jedan od drugog, oni su odvojeni jedan od drugog pomoću pljosnatog prstena 15 načinjenog od azbesta ili kojeg drugog podesnog materijala.

Da bi se celokupnoj strukturi dala dovoljna mehanička jačina odeljci se mogu spojiti i učvrstiti pomoću zavrtnja 16 koji prolaze na gore kroz flanšu 12 i koji su učvršćeni u pojačanja 17 zavarena na dnu gornjeg odeljka u samom vodenom rukavcu. Da bi se sprečio električni dodir, rupe u flanši 12, kroz koje prolaze zavrtnji, mogu se izolovati cevčicama 18 i izolujućim kolutovima 19. Ako se upotrebljava rukavac za vodu, ni cevčica ni izolujući kolutovi neće biti izloženi visokim temperaturama, usled čega se mogu napraviti skoro od ma kojeg bilo materijala, koji se neće upropastiti na temperaturi ispod 100° C., a koji može da izdrži zdrobljavajući pritisak razvijen stezanjem zavrtnja 12.

Podesne veze za spajanje vodenih rukavaca udešene su na podesan način, i radi prostote i jednakosti ovi se spojevi mogu načiniti i sagraditi na takav način da voda teče iz jednog rukavca u drugi, i to najbolje je, da prodje prvo kroz donji rukavac. Radi toga, vodeni rukavac 11 snabdeven je na svome donjem delu sa ulaznom slavinom 20 spojenom cevju 21 za ma koji podesan izvor vode, koji nije ovde izložen, a na svome vrhu (da bi se izbeglo prikupljanje vazduha) snabdeven je slavinom 22, koja je spojena jednom cevi 23 za uvodnu slavinu 24 kroz koju voda iz donjeg rukavca ulazi u gornji. Gornji je rukavac snabdeven sa odvodnom slavinom 25 (da bi se i ovde izbeglo prikupljanje vazduha) koja se može spojiti za odvodnu cev 26 pomoću kakve druge cevi 27. Da bi se izbeglo električni dodir i spoj kroz zemlju preko cevi 27 i 21, ove se mogu načiniti od kaučuka, odnosno gume a tako isto i cev 23 može biti od gume, da bi se i dva odeljka potpuno izolovali jedan od drugog. Voda, koja se upotrebljava u rukavcima za rashladjivanje, treba da je dovoljno čista da kad

su oni spojeni međusobno, vrlo neprijetna struja prolazi iz jednog odeljka u drugi pri običnim voltažama, koja se primenjuju za ovu vrstu rada.

Na dnu donjeg odeljka može se postaviti jedan izolujući sloj 28, koji ne propušta toplotu, kao na primer, usitnjeni boksit, aluminijum oksid, magneziju oksid ili netopljiva cigla, radi smanjivanja gubitka toplote kroz dno aparata, a iznad ovog sloja namešta se sloj refraktornog materijala, koji može da sprovodi električnu struju, ponajbolje, ugljenik i koji je udešen tako, da u svojoj sredini ima izvesnu šuplinu u koju će se uručiti istopljena legura ili koji drugi materijal, koji se ima rafinirati. Ovaj sloj na dancetu vrlo se lako može načiniti utapkavajući na dno aparata izvesnu mešavinu od katrana kamenog uglja, smolastog katrana i zrnastog ili usitnjenog koksa, na dovoljno visokoj temperaturi da se ova masa može lako mesiti. Zatim se ceo lonac-aparat, zajedno sa svojim sadržajem stavlja u veliku peć, gde se temperatura polako povećava, recimo, dok ne stigne visinu od 600°C., da bi se mešavina mogla stvrdnuti i ispeći.

Dobar električni spoj između dna lonca i njegove prevlake po dancetu pomoću metalnih sprovodnih ploča 31, koje su zavarene za unutrašnju stranu lonca, kako bi i električno i mehanički bili u spoju sa košuljicom lončevom. Ove se ploče protežu unutra ka centru lonca kroz masu ugljeničnog sloja na dancetu, koji je izliven oko njih. U istoj ravni, u kojoj se i ploče nalaze, lonac sa svoje spoljašnje strane može biti snabdeven sa metalnim dodirnim jastučićima 32, koji su obično zavareni za čeličnu košuljicu aparata radi električnog i mehaničkog spoja sa njome. Za ove spojevine jastučiće dovodni sprovodnici od bakra, aluminijuma ili kojeg drugog podesnog metala mogu se čvrsto pritvrditi pomoću podesnih stega. Ovi dovodni sprovodnici mogu se načiniti u obliku dugačkih pliosnatih ploča 33, koje obuhvataju donji odeljak ili lonac, ali im je jedan kraj udešen da se na podesan način mogu spojiti za terminale kakvog podesnog izvora jednosmislene ili neprekidne struje, (koji ovde nije izložen). Za vreme rada, ovi su dovodni sprovodnici spojeni za pozitivan pol električnog izvora, tako da struja ulazi kroz dno aparata. Prema tome, ugljenična prevlaka na dancetu 29, obrazuje, ono što bi se sada moglo s pravom naznačiti kao donja elektroda u aparatu.

Gornja elektroda može biti višestruka, kao što je to i ilustrovano i može se sa-

stojati od pogodnog broja kratkih i debelih štapova 34, od grafita, koji su poredjani vertikalno i koji su snabdeveni na vrhu sa bakarnim ili od kojeg drugog metala kopicama i štapovima 35, našrafljenim na njima ili na ma koji drugi način utvrđenim za njih. Ovi metalni štapovi služe kao nosači za elektrode i odvođe struju ili je uvode u njih, i radi toga, oni su udešeni da se mogu po potrebi kretati ili pritvrđivati, pomoću stega 36, za metalne dovodne sprovodnike 37, koji se protežu horizontalno preko aparata. Radi lakšeg domašaja do grafitnih cilindera, radi podešavanja, zamene, opravke i. t. d., dovodni sprovodnici mogu biti udešeni u dva ili više reda, kao što je to i izloženo, i mogu se oslanjati i pritvrđivati na mnogobrojne nožice 38, obrazujući na taj način čvrstu mrežu i oslonce. Celokupan sklop može ležati na gornjem odeljku aparata, u kojem slučaju mora biti izolovan od metalnih delova aparata, pomoću kakvih naprava, koje ovde nisu izložene.

Ima se razumeti da, strogo uzevši, aluminijumski sloj, koji pliva po elektrolitu i sloj legure, koji na sebi drži elektrolit, imaju se smatrati kao gornja i donja elektroda u aparatu, ali su ti slojevi ovde naznačeni kao katoda i anoda, respektivno, pa prema tome, smatra se dozvoljenim, da se na grafitne cilindre i ugljeničnu prevlaku na dancetu može obraćati kao na gornju i donju elektrodu.

Metal, ili koji bilo istopljeni materijal, može se istakati iz aparata kroz odvodni otvor ili usnice 39, koja se može zatvoriti pomoću kakvog refraktornog materijala. Istopljeni metal ili ma koji drugi istopljeni materijal može se vaditi iz donjeg dela aparata kroz otvor ili ruču 40, koja je obično zatvorena zapašaćem od gustog drvenog uglja ili kojeg drugog podesnog materijala.

Sa unutrašnje strane lonca — aparata — nalazi se bočna obloga 45, koja se pruža na gore sa ugljeničnog danceta 29 i to preko spojeva između odeljaka, i to sve do vrha gornjeg odeljka. U skoro svima slučajevima ova bočna obloga mora biti i električno i toplotno izolirajuća, radi smanjivanja gubitaka u sprovođenju toplote vodenim rukavcima i sprečavanja električne struje zaobilaznim putem kroz ostale delove, propuštajući je da ne prodje kroz ma koji bilo deo elektrolita, koji je podvrgnut radu. Ova obloga mora biti dovoljno refraktorna da bi mogla ostati čvrsta na temperaturi, koja je neizbožna pri rafiniranju elektrolitičnim putem. Pod ovim uslovima nadjeno je da obloga, načinjenja od mešavine, koja u sebi sadrži metalne flu-

oride i aluminijum oksida, daje vrlo zadovoljavajuće rezultate u praktici.

Pri postupanju za rafiniranje, aluminijumska legura ili mešavina aluminijuma i drugih sastojaka leži u rastopljenom stanju na dnu lonca, kao što je to označeno u 46. Preko ovog sloja pliva drugi sloj načinjen od elektrolita 47, a na njemu pliva sloj rastopljenog aluminijuma 48, u koji su potopljene gornje elektrode dovoljno duboko, da bi se osigurao dobar električni spoj. Istopljeni slojevi se prvobitno uspu u prvom redu u lonac, upotrebjavajući za prvobitni sloj aluminijuma najčistiji metal koji se može nabaviti. Aparat se može staviti u rad i na sledeći način:

Gornje se elektrode spuste dovoljno duboko da se ostvari električni dodir sa ugljeničnom prevlakom na dancetu i struja se propusti kroz elektrode u oblogu, usled čega se oslobadja toplota i izvesna mala količina usitnjenog ili zrnastog materijala elektrolitovog, koji je posut oko elektroda. Zatim se elektrode podignu i topljenje elektrolita produžuje se, zajedno sa dodavanjem svežih količina elektrolitovog materijala. Ovo ide sve dok se dovoljna količina elektrolita ne rastopi, kada se ulije u aparat rastopljena anodna legura. Skoro svaka aluminijumska legura može se upotrebiti, samo ako je teža nego rastopljeni elektrolit, i koja će biti pokretljiva za sve vreme trajanja rafiniranja. Mi najradije upotrebljavamo one legure, čiji su glavni sastojci aluminijum i bakar. Legura se mora usuti u dovoljnoj količini, koja će osigurati da ona za sve vreme trajanja rafiniranja, ostati u električnom dodiru sa celokupnom površinom ugljenične obloge. Dovoljno elektrolita se, takodje, mora upotrebiti tako da, najgornji sloj rastopljenog čistog aluminijuma svojim donjim krajem ni u kojem slučaju ne sme dodirnuti onaj deo bočne obloge, koji je pre toga bio u vezi sa anodnom legurom. Ima se primetiti, ovom prilikom, da promene, koje se u anodnoj leguri pešavaju usled rafiniranja, pokazuju se i u promeni njene zapremine i u položajima gornje i donje površine sloja elektrolitovog. Rastopljeni aluminijum sto je moguće čistiji, stavlja se odozgo na rastopljeni elektrolit, da tamo služi kao katoda.

Sada se može otpočeti postupak za rafiniranje, uzimajući leguru kao anodu a najgornji metalni sloj kao katodu, uvodeći struju odozdo, a odvođeći je kroz grafitne elektrode, koje su potopljene u rastopljeni metalni sloj. Pod ovim uslovima, aluminijum se rastvara iz anodne legure i slaže se u rastopljenom stanju na katodu. Ovo se nastavlja sve dok se ne dobije do



voljna količina aluminijuma iz anode, koja se slaže polako na katodu. Jedan deo gornjeg metala tada se otače, a osiromašena legura istače se kroz otvor 40, pa se zatim dodaju nove količine legure na kakav podesan način, koji mora biti takav, da se može izbeći znatnije kvarenje čistog rastopljenog metala, koji pliva po elektrolitu. Ovo se može vrlo lako izvesti pomoću jednog dugačkog levka od ugljena, koji, pošto je prethodno bio zagrejan, potapa se u elektrolit sve dok ne dostigne do dna aparata, iz kojeg je presečena struja. Mala količina rafiniranog metala, koja bi bila uhvaćena u šupljinu levka, može se izvaditi ručnom kašikom, posle čega se usipa sveža legura. Posle toga, levak se izvadi i rad se nastavlja na isti način kao i ranije. Količina sveže legure dovoljna je da može da popne nivo rastopljenog metala na istu visinu, na kojoj je i bio pre istakanja. Ove se operacije mogu ponavljati s vremena na vreme, prema potrebi, bez velikog zadržavanja i ometanja u poslu, koji bi bez toga mogao da teče neprekidno.

Efikasna upotreba i iskorišćenje energije u elektrolitičnim postupcima za rafiniranje aluminijuma zavisi u mnogome od savršenstva preduzetih mera da se spreče gubljenje toplote. Teoretično, za rafiniranje ovakve vrste skoro ni malo energije nije potrebno, ali u praksi, usled toga što se nema podesnijeg izvora toplote, mora se potrošiti dovoljno električne energije da bi se anoda, elektrolit i katoda održavali u rastopljenom stanju, pa prema tome, i količina električne energije, koja se mora dodavati skoro je tačno onolika, kolika je količina izgubljene toplote. Pošto je toplotno izolovanje aparata izvršeno do mogućeg maksimuma, ništa se dalje ne može uraditi da se spreči ili ograniči količina toplote, koja se gubi zračenjem sa ma kojeg bilo zagrejanog tela određenih dimenzija, pa prema tome, sa minimalnim gubitkom toplote, biće i minimalna potrošnja električne energije u aparatu. Radi uštede u snazi, aparat se mora iskorišćavati na što je moguće nižoj voltaži. Prema tome, elektrolit, koji prestavlja najveći otpor, mora biti u što je moguće tanjem sloju, i najdugo je da sloj od  $2\frac{1}{2}$  do 4 cola ( $60 \text{ m/m}$  —  $100 \text{ m/m}$ ) debljine daje zadovoljavajuće rezultate. Sa elektrolitom unapred odredjenih radnih dubina, gustina dozvoljena u struji varira izmedju donjih granica, koje će odredjivati mogućnost održavanja anode, elektrolita i metala u rastopljenom stanju i gornih granica, na kojima je isparavanje elektrolita prekomerno, ili na kojima i suviše velika količina nečistoće iz anode ide

u rastvor. Ove granice, sa raznim sastavima elektrolita, za koje smo mi našli da su dobri, variraju izmedju  $800^\circ \text{ C}$ . i  $1100^\circ \text{ C}$ ., respektivno, sa najpodesnijom srednjom radnom temperaturom od  $950^\circ \text{ C}$ . Dozvoljena donja granica strujne gustine takodje zavisi i od veličine aparata, pošto odnos izmedju površine i zapremine jeste manji u većim aparatima nego u manjim.

Za jedan aparat koji ima  $9,6$  kvadratnih stopa ( $0,9 \text{ m}^2$ ) površine u preseku kroz elektrolit nadjeno je da je najpodesnija struja od  $8500$  ampera, ali da se postupak može izvoditi i sa strujom od  $7.500$  do  $12.000$  ampera. Najpodesnija gustina struje u jednom aparatu, čija površina u preseku kroz elektrolit iznosi gore označeni broj, iznosi, dakle,  $885$  ampera na kvadratnu stopu ( $9.530$  ampera na  $\text{m}^2$ ) sa dozvoljenim minimumom od  $780$  ampera ( $8395$  ampera na  $\text{m}^2$ ) a dozvoljenim maksimumom od  $1250$  ampera na kvadratnu stopu ( $13.455$  ampera na  $\text{m}^2$ ). Sa gore označenim najpodesnijim gustinama struje totalna voltaža izmedju terminala aparata može biti oko  $6$  volti. Veći aparati mogu raditi i sa manjim gustinama struje i manjom voltažom, i varirajući veličinu aparata, sastav elektrolita, sprovodljivost elektrolita, i efektivnost toplotnog izolovanja, ovaj elektrolitični postupak za rafiniranje može da radi praktično s gustinama struje od  $500$  do  $2.500$  ampera na kvadratnu stopu ( $5.380$ — $21.500$  ampera na  $\text{m}^2$ ) u preseku po elektrolitu. Uopšte najdonja moguća praktična granica u voltaži jeste  $3,5$  volti, dok je gornja granica, razume se samo po sebi, neodredjena i neograničena.

Struja se odvodi iz rastopljene mase aluminijuma kao katode, pomoću kakvih elektroda ili kojih drugih sprovodnika struje. Ove su obično načinjene od grafita u obliku kratkih, debelih štapova ili cilindera, i zaštićeni su od oksidacije u vazduhu pomoću neoksidujuće prevlake, koja se može sastojati od rastopljenog elektrolita, premazanog preko elektroda i tu ostavljenog da se stvrdne.

Ima se razumeti da se ovaj pronalazak ne ograničava samo na ovde izložene detalje, bilo u reči ili u ilustracijama, već se isti može izvoditi na mnogo drugih načina i pomoću drugojačijih aparata, pa ipak da se ne odstupi od suštine ovog pronalaska. U priloženim zahtevima pod izrazom „fluoridi alkalnog zemljanog metala, čija je atomska težina veća od  $80$ “ podrazumeva se, u opštem smislu, da se ubrajaju fluoridi barijuma i stroncijuma, ili obadvoje, pošto ovi metali imaju atomsku težinu veću od gore pomenute granice. Prema tome, svugde gde je pomenuto da se upo-

trebljava barijum fluorid, ima se razumeti da se jedan deo tog fluorida može zameniti sa stroncijum fluoridom u odgovarajućoj proporciji.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za elektrolitično rafiniranje aluminijumskih legura, naznačen time, što se rafiniranje izvodi sa rastopljenim elektrolitom, koji je sastavljen tako, da ima veću gustinu nego aluminijum i da ima odabirajuće osobine radi rastvaranja aluminijuma iz legure.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se rafiniranje izvodi sa rastopljenim elektrolitom, koji je sastavljen tako, da ima veću gustinu nego aluminijum i da ima selektivno dejstvo pri rastvaranju aluminijuma iz legure, i u slaganju aluminijuma iz tog elektrolita na kakvu podesnu katodu.

3. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljavaju postrojenja za sprovođenje struje, koja se u dodiru sa rastopljenom katodom, i što je elektrolit sastavljen tako da se smanji proizvodnja takvih sastojaka na katodi, kao što je natrijum, koji napada postrojenje za sprovođenje struje, te se na taj način produžava korisno trajanje istih.

4. Postupak prema zahtevima 1 i 2, naznačen time, što su anoda, elektrolit i katoda postavljeni u gravitaciono rastavljenim slojevima i što su održavani u tim uslovima sastavljajući elektrolit tako, da se aluminijum vadi iz anodnog metala i slaže se u rastopljenom stanju na katodi.

5. Postupak prema zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se struja propusti kroz donju anodu, od rastopljenog metala koji u sebi sadrži aluminijuma, i jednu gornju katodu, koja se sastoji od čistog rastopljenog aluminijuma, kroz jedan međuprostor ili sloj načinjen od rastopljenog elektrolita, koji je sastavljen od kakve podesne mešavine rastopljene na  $950^{\circ}\text{C}$ ., i koji je sposoban da rastvori u sebi poveću količinu aluminijum oksida, i koji ima gustinu manju nego anoda, ali veću nego katoda.

6. Postupak prema zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se anoda, sastavljena od rastopljenog metala, koji u sebi sadrži aluminijuma, ili od legure relativno velike gustine, elektrolize kroz elektrolit, koji preko nje pliva i koji u sebi sadrži kriolita i dovoljno barijum fluorida da bi elektrolit imao dovoljno veliku gustinu, veću nego aluminijum, pa ipak da može rastvarati prilične količine aluminijum oksida.

7. Postupak prema zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se anoda od nečistog rastopljenog metala, koji sadrži aluminiju-

ma ili legure, relativno velike gustine elektrolize kroz elektrolit, koji pliva po njoj i koji sadrži aluminijum, natrijum i barijum fluorida u takvim proporcijama, da elektrolit ima veću gustinu nego aluminijum, ali dozvoljava da se u njega može rastvoriti bitna količina aluminijum oksida.

8. Postupak prema zahtevu 7, naznačen time, što je odnos aluminijum fluorida i natrijum fluorida u rastopljenom elektrolitu mnogo veći nego odnos prema kriolitu.

9. Postupak prema zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se anoda od nečistog rastopljenog metala, koji u sebi sadrži aluminijuma, ili od njegove legure relativno velike gustine, elektrolize kroz elektrolit, koji po njoj pliva i koji sadrži barijum fluorida izmedju 30 i 38 procenata, natrijum fluorida izmedju 25 i 30 procenata i aluminijum fluorida izmedju 30 i 38 procenata.

10. Postupak prema zahtevima 7 ili 9, naznačen time, što međuprostorni elektrolit sadrži aluminijum oksida manje nego što je potrebno da se rastvor zasiti na radnoj temperaturi.

11. Proizvod za upotrebu kao elektrolit pri izvodjenju postupka iz zahteva 1, naznačen time što u sebi sadrži aluminijum i natrijum fluoride i izmedju 20 i 60 procenata, od prilike, fluorida nekog zemno-alkalnih metala, čija je stomska težina veća od 80.

12. Proizvod za upotrebu kao elektrolit pri izvodjenju postupka iz zahteva 1, naznačen time, što u sebi sadrži aluminijum i natrijum, fluoride i izmedju 20 i 60 procenta, približno, barijum fluorida.

13. Proizvod prema zahtevu 11, naznačen time što u sebi sadrži odprilike manje od 2 procenta fluorida nekog zemnoalkalnog metala, čija je automska težina veća od 80

14. Proizvod za upotrebu kao elektrolit pri izvodjenju postupka prema zahtevu 1, naznačen time, što u sebi sadrži sledeće sastojke u približno sledećim proporcijama; aluminijum fluorida 30 do 38 procenata natrijum 25—30 procenata, fluorida i barijum fluorida 30 do 38 procenata.

15. Proizvod prema zahtevima 11 ili 14, naznačen time što u sebi sadrži manje od 7 procenata aluminijum oksida.

16. Postupak prema zahtevu 11 do 15 naznačen time što je bitno očišćen od hlora, ili što je, izuzimajući oksid, potpuno slobodan od ostalih materija sem fluorida.

17. Proizvod za upotrebu kao elektrolit pri izvodjenju postupka prema zahtevu 1, naznačen time, što je potpuno oslobođen od hlora i hlorida i koji, u rastopljenom stanju ima gustinu izmedju 2,4 i 3,1 grama na kubni santimetar na približno  $1000^{\circ}\text{C}$ .