

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRISKE SVOJINE

Klasa 40 (2)

Izdan 1 novembra 1932.

## PATENTNI SPIS BR. 9267

American Smelting and Refining Company, New-York, U. S. A.

Postupak za rafiniranje metala.

Prijava od 26 marfa 1931.

Važi od 1 januara 1932.

Pravo prvenstva od 29 marla 1930 (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak može naročito primeniti za odstranjivanje vizmula iz olova iz kog je izvađeno srebro pa služi za skoro otstranjivanje vizmula iz olova. Ovaj je postupak podešen za tretiranje olova i to tako zvanog corrodina lead pa je u stanju da smanji sadržinu vizmula na manje od 0,005%.

Zatim ovaj pronalazak namerava da ukloni reagensi za odstranjivanje vizmula, čime se metal rastopine dovodi u takvo stanje da on ispunjava za rafinirano oovo i da je golov za prodaju.

Prema ovom pronalasku upotrebljava se kalcijum i magnezijum ili kalcijum i barijum kao reagensi za odstranjivanje vizmula. Ti se reagensi mogu upotrebiliti u obliku legura od kalcijuma i olova ili legura od magnezija i olova, ili legura od kalcijuma i olova i legura kalcijuma i barijuma ili kombinovani kao legura od kalcijuma, magnezija i olovova, ili kao legura od kalcijuma barijuma i olova. Ove se legure mogu dodati u rastopinu za vreme jednog i istog toka rada ili se mogu uzastopce dodati pa se nastala kora može odvojeno skidati. Potom se još više smanjuje sadržina vizmula u olovu odgovarajućim rashlađivanjem za vreme čega vizmut naginje da pređe u stvrdnute sastojke čime se u glavnom odstranjuje sadržina vizmula iz rastopine.

Ovaj se postupak na pr. može izvesti na sledeći način: Izvesna količina olova, iz koje treba da se odstrani vizmut, unese u neki kotao pa se zagreje na temperaturu oko 350°C. Na površini rastopine obrazuje

se oksidna kora koja se može odstraniti na koji bilo poznati način. Zatim se mogu ako se želi rastopini dodati grudve i rubovi od prethodnih postupaka i rastopiti.

Potom se rastopljenoj rastopini doda legura od kalcijuma i olova pa se dosta dugo meša da bi je rastopina polpuno upila. Sad se obrazuje kora od kalcijuma, vizmula i olova koji sadrži veliki deo rastopine sadržine vizmula, pa se može na proizvoljan način skinuti sa rastopine.

Zatim se rastopina održava na temperaturi oko 350°C pa se pridoda srazmerno mala količina magnezijuma metala ili legure od megnezijuma i olova ili legure od barijuma i olova pa se na pr. mešanjem doveđe do ravnomerne raspodele u rastopini. Sad se obrazuje kora koja sadrži takođe vizmula i koja znatno smanjuje sadržinu vizmula u rastopini. Ova se kora može skinuti i tretirati na koji bilo način radi ponovnog dobijanja iz nje metala od vrednosti.

Posle toga kotao se polako rashlađuje pa se obrazuju grudve i rubovi od delova metala koji se najpre stvrdnu. Ove grudve i rubovi sadrže znatan deo zaostalog vizmula tako da je rastopina u glavnom oslobođena od vizmula. Te grudve i ti rubovi se mogu izvaditi i dodati narednim rastopinama olova radi ponovnog tretiranja na napred opisan način.

Pošto su izvađeni blokovi i rubovi kotao se ponovno zagreje i ostruže da bi se uklonio stvrdnuli metal. Ostrugani metal se može, ako se hoće, dodati uz blokove. Sada oovo sadrži znatne količine

kalcijuma i magnezija ili barijuma koji treba da se odstrane da bi se olovo napravilo rafinirano i gotovo za prodaju. To se postiže zagrevanjem rastopine na temperaturu oko  $400^{\circ}\text{C}$  i dodavanjem neke hloridne zgure, preimljivo cinkovog hlorida u dovoljnoj mjeri da bi se potpuno prekrila i zatvorila površina rastopine. Potom se upušta u dovoljnoj količini hlor-gas u rastopinu da bi se obrazovalo jedinjenje sa kalcijumom i sa magnezijumom ili barijumom stvaranjem hlorida i da bi se, ako se želi, postigao višak u olovnom hloridu, koji se može upotrebiti za trefiranje napred pomenutih vizmuličkih kora. Zgura od cinkovog hlorida, kalcijum-hlorida i magnezijum-hlorida ili barijum-hlorida može sa sad skinuti sa rastopine a rafinirano olovo se može preneti u neki podesni rezervoar za dognju upotrebu.

Zgura od cinkovog hlorida obražuje, sa hloridima kalcijuma, magnezija ili barijuma i olova, tečnu zguru u kojoj mogu nastati sekundarne reakcije radi posizanja željene hloridizacije kalcijuma i magnezija. Zatim se sprečava obrazovanje olovog oksida ili ako se ovaj obražuje onda on ostaje u rasvoru u tečnoj zguri. Bez cinkovog hlorida proizvela bi se suva zgura koja bi se teško trefirala i ne bi potpomagala obrazovanje hlorida od magnezija, barijuma i kalcijuma.

Iako se temperatura rastopine može menjati u izvesnim granicama, ustanovljeno je da je za dodavanje legura i za skidanje kore najpogodnija temperatura oko  $350^{\circ}\text{C}$ . Za trefiranje hloridom može se primeniti temperatura oko  $400^{\circ}\text{C}$ .

Ako se želi mogu se legure kalcijuma ili barijuma dodati u jednom jedinom toku rada. Jasno je takođe da se rastopini može dodati kalcijum, magnezijum i barijum u raznim oblicima i to naročito magnezijum u metalnom obliku. Kao naročito pogodne za onu celj pokazale su se napred opisane olovne legure, i ako je u izvesnim slučajevima preimljivo da se magnezijum doda u metalnom obliku. Ovaj se pronašak može upotrebiti za odstranjanje vizmula iz raznih metala a nije ograničen samo na odstranjanje tog elementa iz olova. Ovaj se postupak može izvesti kao samostalna metoda za trefiranje metala ili se može spojiti sa drugim metodama rafinacije što će u ostalom svaki stručnjak lako da uvidi.

Treba primetiti da se legura od kalcijuma, magnezijuma i olova ili legura od kalcijuma, barijuma i olova može upotrebiti u željenom slučaju u drugom stepenu rada oko odstranjanja kalcijuma. U ovom se slučaju može odgovarajući smanjiti količina

kalcijuma koji se dodaje u prvom stepenu rada, tako da se ne povećava ukupna količina kalcijuma. Zatim se može ovaj postupak kombinovati u jedan jedini stepen rada, pri čemu se rastopini dodaje količina legure kalcijuma, magnezijuma i olova ili legure kalcijuma, barijuma i olova radi odstranjanja željene količine vizmula.

U jednom naročitom slučaju trefirano je 90,71 kg (200 engl. pounds) olova (tako zvanog corrodine lead) sa sadržinom vizmula od  $0.045\%$  na napred opisan način legurama kalcijuma i magnezija, koje su sadržale  $0,1\%$  kalcijuma i  $0,1\%$  magnezija u odnosu na ukupnu količinu olova u rastopini. Posle skidanja kore od kalcijuma, vizmula i olova ustanovljeno je da je vizmul koji je ostao u rastopini reducirana otprilike na  $0,03\%$ . Posle skidanja kore od magnezija, vizmula, kalcijuma i olova reducirana je sadržina vizmula na  $0,009\%$ . Posle stvarnjavanja i uklanjanja grudvi (blokova) u rubova iznosila je sadržina vizmula otprilike  $0,004\%$ .

U izvesnim slučajevima može nastati želja da se kalcijum i barijum dodaju u jednoj operaciji.

Kad se ovaj postupak izvodi na taj način, onda se rafinirano olovo rastopi pa se na napred opisani način skine oksidna kora. Potom se može dodati legura od kalcijuma, barijuma i olova pa se pusli da se ona rastopi u rastopini. Ta legura može da sadrži na pr.  $3,07\%$  kalcijuma i  $1,12\%$  barijuma a može se dodati u količini od 0,703 kg (1,55 Pfund) kalcijuma na 1016,05 kg (1 Ton) olova i 0,474 kg barijuma na 1016,05 kg olova. Ta se legura pomeša u rastopini metala na napred opisan način pa se vizmulična kora skine sa površine i onda se hlađenjem obrazuju blokovi i rubovi radi daljeg smanjivanja sadržine vizmula u rastopini te se kalcijum i barijum mogu odstraniti na napred opisan način kao hloridi.

Ustanovljeno je da je barijum u ovom postupku efikasnije od kalcijuma za smanjivanje sadržine vizmula i to koliko na bazi atomističkih odnosa toliko na bazi troškova proizvodnje.

Pokrivač od cinkovog hlorida podupire odvajanje kalcijuma i barijuma za vremе tretiranja hlorom. Ako se ne upotrebni taj pokrivač, onda se jedan deo olova pretvori u olovni hlorid i još neke količine olova se pretvori u olovni oksid. Te su soli netopljive na temperaturi rastopine pa se zbog toga dobija suva kora. Sa pokrivačem od cinkovog hlorida obrazuje se ista kora kao legura sa cinkovim hloridom pa daje so koja se topi na temperaturi rastopine. Ne obrazuje se olovni oksid a kal-

cium reducira olovni hlorid u metalno olovo čime je obezbeđeno očestranjivanje ukupnog kalcija pre obrazovanja olovnih hlorida.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za očestranjivanje vizmula iz metala koji sadrže vizmut kao nečistoću, naznačen time, što se pomenuju metali zagreju do obrazovanja rastopine pa se toj rastopini dodaju kalcij i magnezij i/ili barijum čime se obrazuje kora koja sadrži znatan deo vizmula pa se ta kora skine sa rastopine i se iz nje ponovno vade korisni metali.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se kalcij i magnezij i/ili barijum očestraju jedan za drugim iz rastopine dodavanjem hlorova.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se kalcij i magnezij i/ili barijum dodaju u obliku legura.

4. Postupak prema zahtevu 3, po kom se vizmut očestraju kao nečistoća iz olova, naznačen time, što se kalcij i magnezij i/ili barijum dodaju u obliku olovnih legura.

5. Postupak prema zahtevima 1—4, na-

značen time, što se magnezij i/ili barijum dodaju rastopine posle dodavanja kalcija.

6. Postupak prema zahtevu 5, naznačen time, što se vizmutna kora jednom skida posle dodavanja kalcija i potom posle dodavanja magnezija i/ili barija.

7. Postupak prema zahtevima 1—4, naznačen time, što se kalcij i magnezij i/ili barijum dodaju istovremeno.

8. Postupak prema zahtevu 7, naznačen time, što se kalcij i magnezij i/ili barijum dodaju kao olovne legure.

9. Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što se hlor dodaje ispod zgure od cinkovog hlorida.

10. Postupak prema zahtevima 1—9, naznačen time, što se rastopine za vreme dodavanja metala u glavnom održava na temperaturi od  $350^{\circ}\text{C}$ .

11. Postupak prema zahtevima 1—6, 9 ili 10, naznačen time, što se kalcij dodaje kao legura od barijuma, kalcija i olova.

12. Postupak prema zahtevima 2 ili 9, naznačen time, što se rastopina za vreme tretiranja hlorom održava otprilike na  $400^{\circ}\text{C}$ .

13. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se magnezij dodaje u metaličnom obliku.

